

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

С. И. Скляр, В. Г. Дрюк, В. Ф. Шульгин

# ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3-е издание



**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

С. И. Складар, В. Г. Дрюк, В. Ф. Шулгин

# ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ В

3-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73  
Д78

**Авторы:**

**Скляр Степан Иванович** — кандидат сельскохозяйственных наук, профессор кафедры земледелия и агрономической химии факультета агрономии, садово-паркового и лесного хозяйства Академии биоресурсов и природопользования Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского (г. Симферополь), заслуженный работник образования Украины;

**Дрюк Валерий Григорьевич** — доктор химических наук, профессор;

**Шульгин Виктор Федорович** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского (г. Симферополь), лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники.

**Рецензенты:**

**Гусев А. Н.** — доктор химических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского (г. Симферополь);

**Сидоров А. А.** — доктор химических наук, профессор Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук.

**Дрюк, В. Г.**

Д78

Общая, неорганическая и бионеорганическая химия : учеб. пособие для / В. Г. Дрюк, С. И. Скляр, В. Ф. Шульгин. — 3-е изд., пер. и доп. — М : Издательство Юрайт, 2021. — 263 с. — ( ). —

ISBN 978-5-534-08661-4

В оригинальной конспективной форме изложены представления о строении атомов, электронной природе химической связи и реакционной способности основных классов неорганических соединений, включая бионеорганические комплексы. Центральное место в пособии отведено описанию соединений элементов-органогенов (Н, С, О, N, S, Р), а также неметаллам и металлам, составляющим среду жизнеобеспечения микроорганизмов, растений и животных (галогены, Na, К, Са, Mg, Al, Si, Fe и др.).

Содержание учебного пособия соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов вузов сельскохозяйственного профиля, в том числе направлений подготовки «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Агрономия», «Садоводство» «Агроинженерия», «Землеустройство и кадастры», специальности «Ветеринария».

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73

© Скляр С. И., Дрюк В. Г., Шульгин В. Ф., 2004  
© Скляр С. И., Дрюк В. Г., Шульгин В. Ф., 2019,  
с изменениями  
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

ISBN 978-5-534-08661-4

## Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 1. Основные сведения .....</b>	<b>10</b>
1.1. Место химии в системе наук. О физическом смысле химических понятий.....	10
1.2. Основные этапы развития химии и ее концептуальные системы.....	12
<b>Глава 2. Строение атома и периодический закон</b>	
<b>Д. И. Менделеева.....</b>	<b>14</b>
2.1. Строение атома .....	14
2.2. Периодическая система элементов .....	17
2.3. Зависимость химических свойств элемента от его положения в Периодической системе Д. И. Менделеева.....	20
<b>Глава 3. Понятие о химической связи .....</b>	<b>23</b>
3.1. Типы химических связей.....	25
3.1.1. Ковалентные связи. Гибридизация (усреднение, выравнивание) МО (локализованных электронных пар: $\sigma$ -связей и неподеленных электронных пар) .....	25
3.1.2. Ионные связи .....	30
3.1.3. Донорно-акцепторные связи .....	31
3.1.4. Дативные и трехцентровые связи.....	32
3.1.5. Металлическая связь. Зонная теория кристаллов .....	33
3.1.6. Водородная связь.....	34
3.1.7. Валентность, степень окисления .....	35
3.1.8. Физические характеристики связей. Полярность и поляризуемость. Электронные эффекты в молекулах — индукционный и мезомерный .....	36
3.1.9. Атомные и молекулярные частицы. Кислоты и основания по Льюису. Электрофильные и нуклеофильные частицы и реагенты ...	39
3.2. Молекулярные орбитали.....	42
3.3. Основные классы неорганических соединений.....	47
<b>Глава 4. Агрегатное состояние вещества.</b>	
<b>Межмолекулярные взаимодействия. Растворы.</b>	
<b>Электролитическая диссоциация.....</b>	<b>52</b>
4.1. Типы кристаллических решеток .....	53
4.2. Жидкие растворы. Электролитическая диссоциация. Электролиты. Произведение растворимости .....	55
4.3. Теории кислот и оснований .....	60



**Глава 5. Относительная атомная и молекулярная масса. Моль — мера количества вещества. Эквивалент и эквивалентная масса. Концентрация вещества в растворе ..... 64**

**Глава 6. Понятие о термодинамике и кинетике химических процессов ..... 67**

6.1. Основы химической термодинамики .....	67
6.1.1. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии) .....	67
6.1.2. Термохимические расчеты .....	68
6.1.3. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса.....	70
6.2. Основы химической кинетики .....	72
6.2.1. Понятие о скорости химической реакции .....	72
6.2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры .....	73
6.2.3. Понятие об активированном комплексе. Энергия активации ....	74
6.2.4. Катализ.....	76
6.2.5. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.....	78

**Глава 7. Классификация реакций. Реакции в растворах электролитов. Окислительно-восстановительные реакции.....81**

7.1. Ионные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей.....	83
7.2. Окислительно-восстановительные реакции .....	87
7.3. Цепные радикальные реакции.....	93

**Глава 8. От электронной структуры атома элемента — к пространственному строению и химическим свойствам его соединений ..... 95**

8.1. Общие закономерности. s- и p-элементы .....	95
8.2. Водород.....	96
8.2.1. Электронное строение и свойства соединений водорода .....	96
8.2.2. Нахождение в природе, методы получения, применение и биологическая роль водорода .....	98
8.3. Кислород и сера. Общая характеристика .....	99
8.4. Кислород.....	100
8.4.1. Электронное строение простых соединений. Оксиды и гидроксиды металлов и неметаллов .....	100
8.4.2. Пероксидные соединения.....	102
8.4.3. Супероксиды металлов и озон.....	106
8.4.4. Нахождение в природе и биологическая роль кислорода и некоторых его производных.....	108
8.5. Сера.....	111
8.5.1. Электронное строение и реакционная способность наиболее важных соединений серы.....	111
8.5.2. Окислительно-восстановительные реакции серы и ее производных.....	115
8.5.3. Нахождение серы в природе, практическое применение и биологическая роль ее соединений .....	118

8.6. Сравнительная характеристика элементов VIA подгруппы.....	119
8.7. Галогены .....	120
8.7.1. Фтор .....	121
8.7.2. Хлор .....	123
8.7.3. Бром, йод .....	126
8.7.4. Окислительно-восстановительные реакции галогенов.....	128
8.7.5. Нахождение в природе, способы получения, биологическая роль галогенов и их производных.....	130
8.8. Азот и фосфор. Общая характеристика .....	133
8.9. Азот .....	134
8.9.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений азота.....	134
8.9.2. Окислительно-восстановительные реакции соединений азота....	141
8.9.3. Нахождение в природе, способы получения, применение и биологическая роль соединений азота .....	145
8.10. Фосфор .....	146
8.10.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений фосфора .....	146
8.10.2. Нахождение в природе, методы получения, применение и биологическая роль соединений фосфора .....	154
8.10.3. Сравнительная характеристика фосфора и других элементов подгруппы VA .....	155
8.11. Углерод и кремний .....	156
8.11.1. Строение и реакционная способность наиболее важных неорганических соединений углерода.....	157
8.11.2. Нахождение в природе, способы получения, применение и биологическая роль неорганических соединений углерода .....	164
8.11.3. Строение и свойства наиболее важных соединений кремния....	166
8.11.4. Нахождение в природе, способы получения и биологическая активность соединений кремния.....	171
8.11.5. Сравнительная характеристика элементов подгруппы германия .....	173
8.12. Щелочные металлы (подгруппа IA) .....	174
8.12.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений щелочных металлов.....	176
8.12.2. Нахождение в природе, получение, практическое применение и биологическая роль соединений щелочных металлов....	180
8.13. Металлы подгруппы IIA. Щелочноземельные металлы.....	183
8.13.1. Электронное строение и реакционная способность соединений металлов подгруппы IIA .....	183
8.13.2. Нахождение в природе, получение, применение и биологическая активность металлов подгруппы IIA .....	187
8.14. Бор и алюминий .....	190
8.14.1. Электронное строение и реакционная способность соединений бора.....	190
8.14.2. Нахождение в природе, получение, применение, биологическая роль бора и его соединений .....	195

8.14.3. Электронное строение и реакционная способность соединений алюминия .....	196
8.14.4. Нахождение в природе, получение и биологическая активность соединений алюминия.....	200

## **Глава 9. Переходные элементы. d-элементы.**

<b>Комплексные соединения.....</b>	<b>202</b>
9.1. Общая характеристика переходных элементов .....	202
9.2. Комплексные соединения .....	203
9.2.1 Общие представления об электронном и пространственном строении комплексных соединений. Классификация и номенклатура.....	203
9.2.2. Модели теоретического описания строения и свойств комплексных (координационных) соединений .....	208
9.2.3. Практическое использование и биологическая роль координационных соединений. Металлоферменты .....	216
9.3. Медь, серебро, золото (подгруппа IB) .....	222
9.4. Цинк, кадмий, ртуть (подгруппа IIB).....	226
9.5. Титан и цирконий (подгруппа IVB) .....	230
9.6. Ванадий (подгруппа VB) .....	231
9.7. Хром, молибден, вольфрам (подгруппа VIB) .....	232
9.8. Марганец (подгруппа VIIB) .....	235
9.9. Семейства железа и платиновых металлов (подгруппа VIIIB).....	236
9.9.1. Семейство железа .....	237
9.9.2. Семейство платиновых металлов.....	241

## **Глава 10. Инертные (благородные) газы (подгруппа VIIIA)..... 243**

## **Глава 11. Понятие о радиоактивных элементах..... 245**

## **Глава 12. Основные понятия электрохимии.**

<b>Коррозия металлов.....</b>	<b>248</b>
12.1. Электрод. Гальванический элемент.....	248
12.2. Химические источники тока.....	251
12.3. Электролиз .....	253
12.4. Коррозия металлов.....	254

## **Список рекомендуемой литературы.....257**

## **Предметный указатель .....** 258

## Предисловие

**Химия** — это наука, охватывающая миллионы соединений (свыше 300 тыс. неорганических и более 10 млн органических веществ), сгруппированных в ряды и классы и связанных бесчисленным множеством взаимопревращений, протекание которых сопровождается сложными физическими явлениями. Для изучения такого огромного массива информации учебные программы вузов нехимического профиля отводят около 300 учебных часов. Достичь успеха при выполнении данной задачи в столь сжатые сроки можно только при условии систематизации материала и оптимизации процесса его изучения на основе теории строения вещества и реакционной способности химических соединений.

Этой книгой открывается цикл учебных пособий по сквозной химической программе для студентов сельскохозяйственных вузов, в том числе и для ветеринарных специальностей. Уровень профессиональной подготовки специалистов данного профиля в значительной степени определяется пониманием химических основ процессов жизнеобеспечения животного и растительного мира. Поэтому конечным этапом их химического образования является изучение биохимии. Однако, образно говоря, для того чтобы построить верхние этажи здания, необходимо заложить прочный фундамент. На первом этапе изучения химии необходимо усвоить основополагающие понятия и закономерности, отражающие диалектику развития вещества от атомных частиц к неорганическим, органическим и координационным соединениям с последующим переходом к сложным биомолекулам и биополимерам — углеводам, полисахаридам, белкам, нуклеиновым кислотам и т. д.

Одной из важнейших методических проблем при кратком изложении цикла химических дисциплин является отбор наиболее важной информации и обеспечение преемственности курсов общей и неорганической, органической и биологической химии. В настоящем пособии основное внимание уделено химии элементов второго и третьего периодов, прежде всего элементов-органогенов (C, H, O, N, S, P), а также неметаллов и металлов, образующих среду жизнеобеспечения микроорганизмов, растений и животных и участвующих в биологических процессах (галогены, Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Fe, Co, Cu). При этом в качестве *главной представляется задача установления связей между электронным строением и реакционной способностью атомных и молекулярных частиц, выявление механизмов химических реакций*, исключая



ющее использование большого массива эмпирического и справочного материала. Такой подход призван научить студентов логически мыслить химическими категориями и создать предпосылки для усвоения специальных разделов химии (агрохимии, фармацевтической химии, химических средств защиты растений, химии природных соединений), а также смежных дисциплин, связанных с молекулярной биологией, генетикой, физиологией и медициной.

В рамках учебной дисциплины «Общая, неорганическая и бионеорганическая химия» рассматриваются химические основы превращений неорганических веществ в различных сферах их применения.

Пособие призвано обеспечить подготовку обучающихся сельскохозяйственного профиля на уровне академического бакалавриата, в том числе по двум направлениям технологов по переработке сырья и сформировать профессиональные компетенции (ПК).

### **19.03.02 Продукты питания из растительного сырья.**

**ПК-5** — Способность использовать в практической деятельности специализированные знания физики, химии, биохимии, математики для освоения физических, химических, биохимических, биотехнологических, теплофизических процессов, происходящих при производстве продуктов питания из растительного сырья.

### **19.03.03 Продукты питания животного происхождения.**

**ПК-5** — Способность организовать входной контроль качества сырья и вспомогательных материалов, производственный контроль полуфабрикатов, параметров технологических процессов и контроль качества готовой продукции.

В результате изучения данного пособия студент должен:

#### **знать**

- строение атомов и природу химических связей элементов в зависимости от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева;
- свойства кислот и оснований;
- закономерности диссоциации и ассоциации соединений, pH среды, гидролиз солей, природу буферных оснований и комплексных соединений;

#### **уметь**

- приготовить растворы с заданной концентрацией вещества;
- рассчитать теоретически и определить экспериментально pH среды растворов кислот, оснований, солей и буферных систем;
- провести нейтрализацию кислых и щелочных растворов, приготовить растворы для поглощения газообразных продуктов реакции, определить уровень радиации окружающей среды и дозу радиоактивного заражения человека и продуктов из сырья растительного и животного происхождения;

#### **владеть**

- техникой эксперимента для приготовления растворов с заданной концентрацией вещества и определения pH среды;

- техническими средствами обеспечения техники безопасности и охраны труда при проведении лабораторных исследований и реализации технологических процессов при производстве продуктов переработки сырья растительного и животного происхождения.

*Авторы*

# Глава 1

## ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ

### 1.1. Место химии в системе наук. О физическом смысле химических понятий

**Химия** — это наука о строении, свойствах и закономерностях превращений химических веществ, обусловленных перераспределением электронов между взаимодействующими атомными или молекулярными частицами (реагентами)

Деление атомов и ядерные реакции также ведут к превращению одних химических веществ в другие, но они выходят за рамки превращений на электронном уровне и поэтому не относятся к предмету химии, а составляют предмет изучения самостоятельной науки — ядерной физики.

Химики имеют дело с типичными физическими объектами — электронами, атомными и молекулярными частицами. Однако они лишены возможности непосредственно наблюдать или чувствовать объект своего исследования на структурном уровне и изучают его опосредованно с помощью физических методов (ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и т. д.). Положение вещей не меняется, если при исследовании нового объекта применяются химические методы. В этом случае в качестве инструмента используются изученные ранее и проверенные практикой реакции.

Таким образом, химик прочно стоит на физической основе и занят поиском физического смысла химических явлений. При этом он оперирует образами и моделями лишь в большей или меньшей степени отражающими суть объекта или явления. Химики буквально «обречены» на приближенные моделирование, описание и расчеты. Однако если используемые ими модели и функции обладают предсказательной силой и правильно отражают какие-либо стороны явления или свойства объекта, что проверяется практикой, то они несомненно, имеют определенный физический смысл.

В связи с этим возникает закономерный вопрос — является ли химия самостоятельной наукой или это отдельный раздел физики? Вопрос не является риторическим, поскольку известны попытки сведения химии к физике, мотивированные существующей в процессе развития любой науки тенденцией к дифференциации, т. е. выделению ее отдель-

ных областей в самостоятельные науки. Однако не менее важна для развития естествознания и противоположная тенденция — интеграция, взаимопроникновение наук, которая, тем не менее не предполагает механического их слияния или сведения сложного к простому.

Рассмотрим более подробно, какие отличительные признаки характеризуют современную химию в сравнении с физикой. Сфера интересов физики чрезвычайно широка и простирается от объектов микромира до «черных дыр» и галактик, поэтому физический объект является по сути синонимом материального объекта. Представим себе гигантскую шкалу массы (или энергии), отражающую одновременно непрерывность и дискретность материального мира:

- элементарные частицы;
- атомные и молекулярные частицы, природные макромолекулы, надмолекулярные структуры;
- живые организмы (микроорганизмы, растения и животные);
- планеты, звезды, сверхтяжелые образования материи;
- галактики и метagalaktiki.

На этой шкале можно обозначить небольшой участок, на котором определяющую роль играют превращения вещества, связанные с взаимодействием внешних электронных оболочек атомных и молекулярных частиц. Это и есть мир химии. Можно было бы сказать, что эта область является лишь незначительной частью бесконечного мира физики, если бы на выделенном отрезке условной шкалы мироздания не возникло «чудо» — живая материя, венцом которой является человек. Здесь формируются потрясающие по своей сложности уровни организации материи, неподвластные физике в классическом понимании этого понятия. Химическая форма движения (превращения на уровне валентных электронных оболочек) является фундаментом для животного «многослойного пирога»:

- человек;
- высокоорганизованные формы жизни;
- низшие формы живой материи;
- природные соединения и сложные биохимические объекты;
- классические химические соединения.

Уже первая ступень этой «иерархической лестницы» содержит в себе многомиллионное множество химических соединений и, в принципе, бесконечное число возможных комбинаций атомных и молекулярных частиц, которые подчиняются своим собственным, весьма специфическим законам. Причем, в отличие от других естественных наук, черпающих, в основном, объекты своего исследования в виде «природных заготовок» в окружающем мире, химия во многом сама создает свой объект исследования.

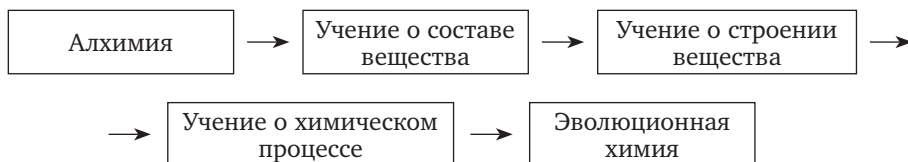
Как видно, химия — это самостоятельная наука, изучающая химическую форму движения материи, основой которой является физическая форма движения объектов микромира (электронов, атомных и молекулярных частиц). В свою очередь, химическая форма является основой



биологической формы движения материи, в связи с чем химия очень тесно связана с биологическими науками. Особенно отчетливо эта связь проявляется при исследовании биологических проблем на молекулярном уровне (бионеорганическая и биоорганическая химия, молекулярная биология и биохимия).

## 1.2. Основные этапы развития химии и ее концептуальные системы

Точную дату рождения химии назвать невозможно. Человечество накапливало химические знания в течение тысячелетий. В некоторой степени условно можно выделить следующие этапы ее развития:



Заметный вклад в развитие представлений о веществе внесла алхимия, которую следует рассматривать как уникальное явление средневековой культуры, уходящее своими корнями в древние века. Химическая наука обязана алхимии накоплением множества эмпирических данных о свойствах веществ, из которого впоследствии смогли выкристаллизоваться закономерности их химического поведения и развились системные подходы исследования физико-химических явлений.

Химия начала приобретать научный статус тогда, когда появились возможности теоретического обобщения накопленного практического опыта, были открыты первые законы, определяющие характер и направление химических превращений, вошел в практику спланированный эксперимент, направленный как на формирование теоретического фундамента науки, так и на развитие технологической и материальной культуры общества. Основы современной химии закладывала целая плеяда выдающихся ученых: М. В. Ломоносов, А. Лавуазье, Д. Дальтон (XVIII век), Я. Берцелиус, А. Кекуле, Ш. Жерар, Э. Франкланд, А. М. Бутлеров, Д. И. Менделеев (XIX в.) и многие другие.

Центральную проблему химической науки до начала второй половины XIX в. можно было сформулировать в двух словах: «состав — свойство». Учение о периодичности Д. И. Менделеева, теория валентности (Э. Франкланд, А. Купер, А. Кекуле), теория химического строения А. М. Бутлерова положили начало формированию гораздо более продуктивной проблемы — «строение — свойство».

Развитие электронных представлений о строении атомов и молекул (начало XX в. — Э. Резерфорд, Н. Бор, В. Коссель, Г. Льюис) положило начало поиску решения этой проблемы на электронном уровне, а разработка в 1930-х гг. основ квантовой механики (В. Гейзенберг,

Э. Шредингер) послужила толчком для становления и развития теории химической связи (Л. Полинг, Э. Хюккель). Узловой теоретической проблемой современной химии является теория активированного комплекса и механизмов химических реакций, лежащие в основе учения о химическом процессе.

Несмотря на значительные успехи в области тонкого органического синтеза и биосинтеза, химия пока еще только соприкасается с простейшими объектами огромного массива соединений и процессов, составляющих сущность эволюционной химии, т. е. той химии, которая в течение миллионов лет привела к неисчерпаемому многообразию форм природных объектов и живых существ.

Химия является всеобъемлющей, мировоззренческой наукой и поистине, касается всего того, что находится внутри нас и вокруг нас. На путях ее развития лежит решение многих глобальных проблем человечества, связанных с его благополучием и выживанием как социобиологического вида. Добыча и переработка природного сырья, создание особо чистых веществ и новых конструкционных материалов, моделирование фотохимических и других природных процессов, синтез биологически активных соединений и лекарственных препаратов, проникновение в биотехнологию, медицину, сельское хозяйство, борьба с тяжелыми экологическими последствиями человеческой деятельности на Земле и в Космосе — вот далеко не полный перечень основных направлений развития химической науки и технологии.

Традиционно фундаментальную химию разделяют на неорганическую и органическую. В последние десятилетия чрезвычайно интенсивное развитие получила химия элементоорганических соединений, стирающая границу между неорганическим и органическим миром. Поскольку химические реакции сопровождаются физическими явлениями и в значительной мере контролируются физическими факторами, самостоятельную область химической науки составляет физическая химия. Самостоятельными химическими дисциплинами являются также аналитическая химия, коллоидная химия, квантовая химия, химия координационных соединений и химия высокомолекулярных соединений.

Дифференциация химических наук — это естественный процесс развития теории и практики, порождающий на стыке наук новые научные дисциплины со своим специфическим набором объектов, целей и методов исследования.

## Глава 2

# СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Идея о дискретности (прерывности) вещества зародилась еще в древней Греции (Демокрит, IV в. до н. э.). Подобные представления были сформулированы в 1741 г. русским ученым М. В. Ломоносовым. Сейчас достоверно известно, что близкий и понятный нам мир планет солнечной системы состоит из веществ, построенных из химических элементов. **Химический элемент** — это вид атомов, имеющих одинаковый заряд ядра. Именно атом является носителем химических свойств элемента и в процессе химических реакций не изменяется, а переходит от одной молекулы к другой. Атомы, а их в настоящее время известно 110 видов, представляют собой сравнительно устойчивые комбинации протонов, нейтронов (нуклонов) и электронов. Однотипные или разнотипные атомы могут объединяться в бесконечном множестве комбинаций, образуя молекулы веществ, целостность которых обеспечивается химическими связями.

**Молекула** — это наименьшая электронейтральная частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Простые вещества образованы из атомов одного элемента, а сложные вещества (или химические соединения) образованы из атомов разных элементов.

Задолго до того, как стало известно строение атомов, Д. И. Менделеев в 1869 г. провел классификацию известных в то время элементов (63) в зависимости от их атомных масс и установил закономерное изменение периодически повторяющихся химических свойств получаемых на их основе простых и сложных веществ. Так был открыт Периодический закон, который в современном варианте сформулирован следующим образом: *«Свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов, численно равных порядковым номерам в Периодической системе».*

### 2.1. Строение атома

Основные положения современной квантовомеханической теории строения атома были заложены в 1924—1927 гг. группой выдающихся физиков-теоретиков (Н. Бор, Луи де Бройль, Э. Шредингер, В. Гейзен-

берг, М. Планк и др.). В основе теории лежит планетарная модель атома, предложенная Э. Резерфордом в 1911 г. Согласно этой модели в центре атома находится положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра вращаются электроны. Размеры ядра (порядка  $10^{-14}$  м) намного меньше размеров самого атома (порядка  $10^{-10}$  м). Ядро состоит из элементарных частиц двух типов — протонов (р) и нейтронов (n). Протон — это положительно заряженная частица с массой покоя равной  $1,673 \cdot 10^{-27}$  кг (1,007276 а.е.м.), нейтрон электронейтрален и имеет массу покоя  $1,675 \cdot 10^{-27}$  кг (1,008665 а.е.м.). Электрон значительно легче (его масса покоя составляет  $0,9109 \cdot 10^{-30}$  кг (0,000549 а.е.м.)) и заряжен отрицательно. Количество имеющихся в ядре протонов равно количеству электронов, поэтому атом электронейтрален.

Некоторые элементы могут иметь несколько разновидностей атомов — изотопов, которые имеют одинаковый заряд ядра, но отличаются по массе, что обусловлено различным количеством нейтронов в их ядрах. Наличием двух или более изотопов объясняются нецелочисленные значения усредненных (среднеизотопических) атомных масс многих элементов, представленных в Периодической системе Д. И. Менделеева. Например, природный кислород содержит три изотопа  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . В ядре каждого из них содержится по восемь протонов. В то же время количество нейтронов разное — соответственно 8, 9, 10.

Электрон обладает двойственной природой, являясь одновременно и корпускулой (частицей) и волной. Скорость движения электрона ( $\approx 250$  тыс. км/с) близка к скорости света, поэтому его можно представить в виде электронного облака, рассредоточенного (делокализованного) в определенной части внутриатомного пространства. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга нельзя определить траекторию электрона в атоме, можно говорить лишь о вероятности его пребывания в определенном элементе околоядерного пространства. Область околоядерного пространства, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называется **атомной орбиталью (АО)**. АО (s, p, d, f) характеризуется геометрическими параметрами (формой, симметрией) (рис. 2.1), энергией и может быть описана математической функцией  $\Psi$  (пси-функцией, волновой функцией). Квадрат волновой функции ( $\Psi^2$ ) характеризует вероятность нахождения электрона в данном элементе объема (dV). Обычно граничная поверхность атомной орбитали (рис.2.1) очерчивает объем, в котором вероятность нахождения электрона составляет  $\sim 90\%$ .

Электроны располагаются вокруг ядра слоями. Слои или энергетические уровни нумеруются арабскими цифрами (1, 2, 3 и т. д.) или обозначаются латинскими буквами (K, L, M и т. д.). Все уровни (кроме первого) подразделяются на несколько подуровней (s, p, d, f), количество которых равно его номеру. В свою очередь каждый подуровень (кроме s-подуровня) содержит несколько орбиталей, обозначаемых

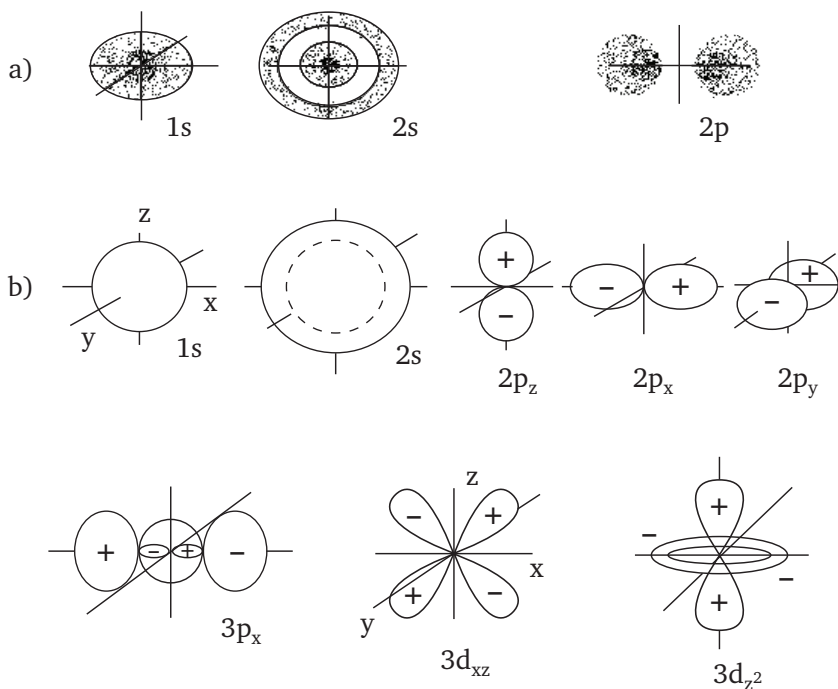


теми же символами: р-подуровень — три р-орбитали; d-подуровень — пять d-орбиталей; f-подуровень — семь f-орбиталей.

Для описания состояния электрона согласно квантовой теории используют четыре параметра — квантовые числа:

- $n$  — главное квантовое число, принимающее значения целых чисел (1, 2, 3, 4 и т. д.). Это число указывает на номер слоя, в котором находится электрон, и, следовательно, характеризует энергию электрона и размеры атомной орбитали. Так, 2р-орбиталь ближе расположена к ядру и меньше по размерам, чем 3р- или 4р-орбиталь. Электрон, расположенный на 2р-орбитали, обладает меньшим запасом энергии и удерживается ядром сильнее, чем на более удаленных от ядра орбиталях;

- $l$  — орбитальное (побочное) квантовое число, принимает целочисленные значения от нуля до  $n - 1$  и определяет количество атомных орбиталей в каждом слое. Для первого слоя ( $n = 1$ )  $l = 0$ , чему соответствует s-подуровень, содержащий одну орбиталь. Для второго слоя ( $n = 2$ ) значения  $l$  указывают на наличие в нем орбиталей двух типов — s и p. В третьем слое ( $n = 3$ )  $l$  принимает значения 0, 1, 2, что соответствует орбиталям s, p и d;



Такую же конфигурацию имеют еще

d-орбитали:  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$

**Рис. 2.1. Атомные орбитали (АО):**

а — распределение электронной плотности на 1s-, 2s- и 2p-орбиталях;  
б — схематическое изображение АО (форма граничной поверхности)

- $m_l$  — магнитное квантовое число характеризует пространственную ориентацию АО, принимает значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0. При  $n = 1, l = 0$ , s-состоянию отвечает, как уже отмечалось, одна орбиталь. Если  $n = 2$ , то при  $l = 1$ ,  $m_l$  имеет три значения ( $-1, 0, +1$ ), указывая на то, что p-орбиталь может быть ориентирована по трем направлениям ( $p_x, p_y, p_z$ ).

Для d-орбиталей возможны пять (рис. 2.1), а для f-орбиталей — семь вариантов ориентации.

$m_s$  — магнитное спиновое квантовое число указывает на ориентацию электронного спина (оси вращения) в магнитном поле и может принимать два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$  (символически обозначается в виде векторов  $\uparrow$  или  $\downarrow$ ). На одной орбитали могут размещаться только один электрон или два электрона с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  (принцип запрета Паули).

## 2.2. Периодическая система элементов

Все известные в настоящее время элементы можно расположить в ряд с постепенным наращиванием заряда атомного ядра, т. е., количества протонов в ядре (и соответственно — электронов на орбиталях) от единицы до 110. На количество протонов и электронов указывает номер элемента в Периодической системе. Число нейтронов в ядре атома можно определить только для каждого изотопа отдельно, вычтя его порядковый номер из его атомной массы.

Поскольку первый от ядра слой содержит лишь одну орбиталь (1s), на которой возможно размещение одного или двух электронов, то первый период составляют всего лишь два элемента (H и He). Второй слой содержит уже четыре орбитали (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>), и максимальное число электронов на внешнем слое достигает восьми, следовательно, и число элементов во втором периоде составляет восемь (рис. 2.2). Третий период, как и второй, относится к малым периодам и состоит из восьми элементов.

Начиная с четвертого длина периода увеличивается за счет заполнения более удаленных от ядра орбиталей d и f; появляются большие периоды. Их предпочитают располагать в два ряда.

Четвертый и пятый периоды состоят из 18 элементов, а шестой — из 32 элементов. Седьмой период не завершен и включает пока 24 элемента.

Элементы, у которых заполняются s- и p-подуровни внешнего слоя, называются соответственно **s- и p-элементами**, или **непереходными**. К ним относятся 44 элемента с порядковыми номерами 1—20, 31—38, 49—56, а также 81—88.

Начиная с третьего слоя (M) возможны отклонения в последовательности заполнения орбиталей, обусловленные воздействием на внешние электроны двух противоборствующих сил: притяжения ядра и отталкивания ниже лежащими слоями электронов.

1	Энергия	↑	H		He		↑	Li		Be		B		C		N		O		F		Ne	
			L	1s	↑	↑		2p	2s	1s	↑	↑	2p	2s	1s	↑	↑	2p	2s	1s	↑	↑	↑
			K	↑	↑	↑		K	↑	↑	↑	K	↑	↑	↑	K	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
2	E	↑	Na		Mg		↑	Al		Si		P		S		Cl		Ar					
			3d	3p	3s	↑		3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑
			M	↑	↑	↑		M	↑	↑	↑	M	↑	↑	↑	M	↑	↑	↑	M	↑	↑	↑
3	E	↑					↑																
			3d	3p	3s	↑		3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑	3d	3p	3s	↑
			L	↑	↑	↑		L	↑	↑	↑	L	↑	↑	↑	L	↑	↑	↑	L	↑	↑	↑

Рис. 2.2. Электронные конфигурации элементов I—III периодов Периодической системы Д. И. Менделеева, в которых прослеживается последовательное заполнение орбиталей электронами при увеличении числа протонов в ядре

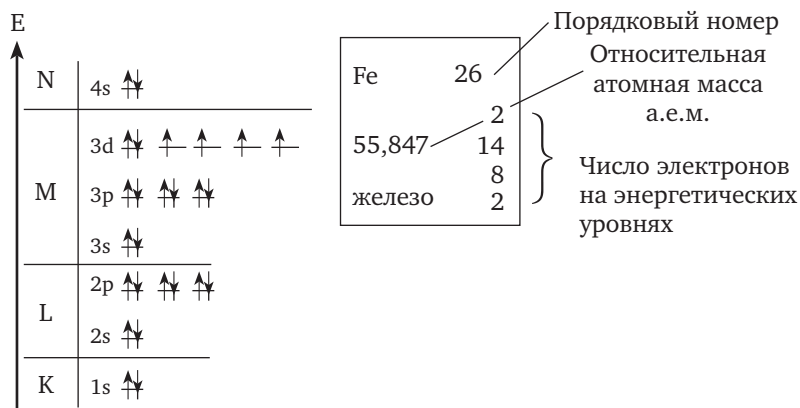


Рис. 2.3. Электронная конфигурация и форма описания атома железа (переходный элемент)

В связи с близостью энергии подуровней соседних слоев (например, 3d и 4s, 6s и 5d, 4f и 5d) в ряде случаев наблюдается заполнение орбитали более высоко лежащего слоя при наличии свободных орбиталей на ниже лежащем уровне. Так, у элементов 4-го периода заполняется 4s-орбиталь при наличии свободных 3d-орбиталей. В частности, для 19-го электрона атома калия, а также для 19 и 20 электронов кальция более выгодным является 4s-подуровень, по сравнению с подуровнем 3d (см. Периодическую систему Д. И. Менделеева). При дальнейшем возрастании заряда ядра у скандия состояние 3d становится уже более выгодным для электрона, чем 4p, в связи с чем в атомах элементов с порядковыми номерами 21—30 идет заполнение третьего слоя до 18 электронов. В предельном случае d-подуровень приобретает устойчивую электронную систему  $d^{10}$  (верхний индекс 10 обозначает число электронов на d-орбиталях). Например, у цинка третий и четвертый уровень имеют конфигурацию  $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ .

Элементы, в которых заполняются внутренние орбитали (d- и f-) при наличии электронов на более высоком уровне, называются соответственно d- и f-элементами (переходными и внутрирядными переходными). У f-элементов заполняется третий снаружи слой.

Для ряда d- и f-элементов характерно явление «провала» электрона, обусловленное стремлением атома приобрести наиболее устойчивую электронную конфигурацию. Наиболее устойчивы те структуры атомов, которые содержат полностью заполненные s- и p-орбитали (структура инертного газа), а также полностью или наполовину занятые подуровни d и f:  $d^5$ ,  $d^{10}$  и  $f^7$ ,  $f^{14}$ . Например, у атома хрома (Cr) один 4s-электрон «проваливается» на 3d-подуровень ( $3d^5 4s^1$ , а не  $3d^4 4s^2$ ). Аналогичная перестройка электронной структуры наблюдается у атомов Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ), Ag ( $4d^{10} 5s^1$ ) и Au ( $5d^{10} 6s^1$ ).

Наряду с горизонтальными последовательностями элементов — периодами — в Периодической системе выделяют вертикальные общ-

ности элементов — группы (I—VIII). В свою очередь каждая группа делится на две подгруппы: главную и побочную. Главную подгруппу (A) составляют s- и p-элементы, а побочную подгруппу (B) — d-элементы. Элементы малых периодов называют типическими.

Общее число электронов внешнего слоя s- и p-элементов совпадает с номером группы. Например, углерод ( $2s^2 2p^2$ ) относится к четвертой группе, а фосфор ( $3s^2 3p^3$ ) — к пятой.

Положение в группах d-элементов определяется общим числом s-электронов внешнего и d-электронов предвнешнего слоев. По этому признаку располагаются первые шесть элементов каждого семейства d-элементов, например, Mn ( $3d^5 4s^2$ ) — в VII группе, Fe ( $3d^6 4s^2$ ) — в VIII группе и т. д. Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ), Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ), у которых предвнешний слой завершен ( $d^{10}$ ), относят к группам в соответствии с числом внешних s-электронов. Ряд переходных металлов (Co, Ni, Rh, Pd, Ir и Pt) помещают в VIII группу без учета количества электронов на двух последних слоях, по признаку их общности с железом, рутением и осмием. Семейства 4f-(лантаноиды) и 5f-(актиноиды) элементов помещают в III группу по числу электронов на последних двух уровнях первых представителей рядов: La ( $5d^1 6s^2$ ); Ac ( $6d^1 7s^2$ ).

При изучении химии важно научиться «читать» Периодическую систему Д. И. Менделеева. Она дает ответы на многие основополагающие вопросы, касающиеся электронного строения и реакционной способности атомов данного элемента, в частности следующие.

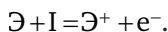
1. Какова относительная атомная масса элемента?
2. Каков состав ядра и сколько электронов находится в электронной оболочке?
3. Каким образом электроны расположены на энергетических уровнях и подуровнях, какие орбитали они занимают?
4. Какие орбитали и электроны атома способны принимать участие в образовании химических связей. Какие валентности и степени окисления способен проявлять элемент при образовании химических соединений?
5. Насколько легко атом данного элемента отдает или присоединяет электроны, т. е. в какой мере проявляются его восстановительные или окислительные свойства?
6. Каким образом изменяется природа химических связей (энергия разрыва, полярность, поляризуемость и реакционная способность в целом) в рядах и группах элементов?

### **2.3. Зависимость химических свойств элемента от его положения в Периодической системе Д. И. Менделеева**

Понятие о химической активности является относительным и во многом определяется условиями протекания реакции. Тем не менее существуют общие критерии оценки химического поведения атома в зависимости от его электронной структуры.

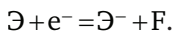
Атомы способны образовывать химические связи за счет перераспределения электронной плотности в системе реагирующих атомных и молекулярных частиц. Поэтому важно оценить отношение к электронам каждого атома, как в свободном, так и в связанном состоянии.

Способность атома отдавать электрон оценивается энергией ионизации. **Энергия ионизации (I)** — это энергия (эВ/атом или кДж/моль), необходимая для отрыва электрона от атома данного элемента (Э), находящегося в основном (невозбужденном) состоянии:



В пределах одного периода для типических элементов (элементов главных подгрупп) энергия ионизации имеет ярко выраженную тенденцию к увеличению, например: Li 5,392; Be 9,323; B 8,298; C 11,260; N 14,534; O 13,618, F 17,423; Ne 21,565 (эВ). Связано это как с увеличением заряда ядра, так и увеличением степени завершенности энергетических подуровней. Некоторое отклонение от общей зависимости энергии ионизации у атомов бериллия и азота обусловлено повышенной устойчивостью полностью завершенного ( $2s^2$  у бериллия) и завершенного наполовину ( $2p^3$  у азота) энергетических подуровней. В пределах главных подгрупп с увеличением порядкового номера элемента энергия ионизации уменьшается.

Способность атомов присоединять электроны можно оценить сродством к электрону. **Сродством к электрону (F)** называется энергетический эффект (эВ/атом или кДж/моль) процесса присоединения одного электрона к нейтральному атому:



Наибольшим сродством к электрону обладают р-элементы VII группы (галогены), наименьшее и даже отрицательное значение F (в этом случае необходимо затратить энергию для того, чтобы присоединить электрон к атому) имеют атомы с электронной конфигурацией  $s^2$  (Be, Mg, Zn) и  $s^2p^6$  (Ne, Ar, Kr), а также атомы с наполовину заполненным р-подуровнем (N, P, As): Li 0,59; Be -0,19; B 0,30; C 1,27; N -0,21; O 1,467; F 3,45; Ne -0,22 (эВ).

Величина электроотрицательности, как мера способности атома к оттягиванию электронов при образовании химических связей, является условной и не поддается точному экспериментальному измерению. Одна из шкал электроотрицательности элементов предложена Л. Полингом (рис. 2.4).

На рисунке видно, что для типических элементов в периодах наблюдается увеличение электроотрицательности с увеличением порядкового номера.

По электронному строению и свойствам все элементы можно разделить на металлы и неметаллы, хотя такая дифференциация относительна. Металлические свойства определяются способностью атомов



отдавать электроны другим атомам, т. е. проявлять восстановительные свойства. К самым активным металлам относятся элементы с низкой энергией ионизации и электроотрицательностью, с большими атомными радиусами и малым числом внешних электронов (например, щелочные металлы). Эти металлы отдают электроны даже водороду, в связи с чем их гидриды ( $\text{MeH}$ ) являются донорами гидрид-анионов ( $\text{H}^-$ ) и, следовательно, сильными восстановителями.

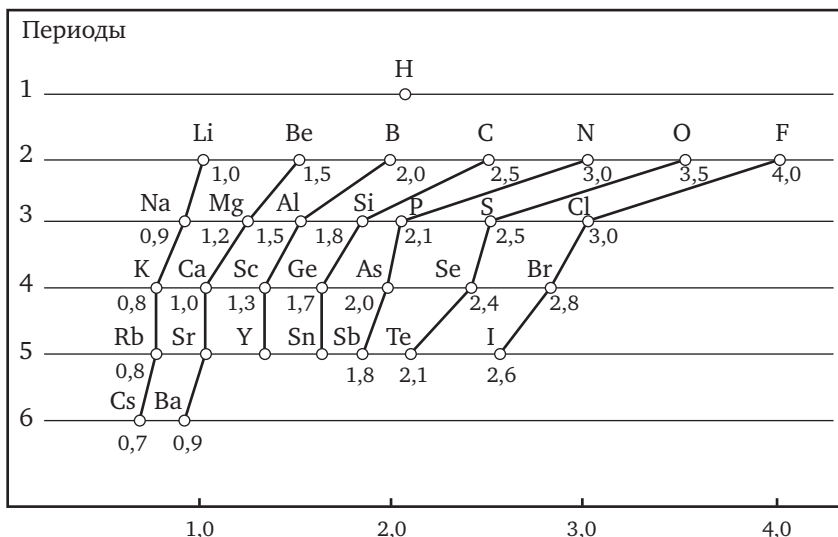


Рис. 2.4. Шкала электроотрицательности элементов по Полингу

Неметаллы, наоборот, склонны принимать электроны, проявляя окислительную способность (галогены, кислород, сера).

Изменение свойств элементов прослеживается в Периодической системе по двум направлениям. С увеличением порядкового номера элемента в рамках периода, т. е. в горизонтальном направлении, нарастают неметаллические свойства. В вертикальном направлении сверху вниз в подгруппах s- и p-элементов нарастают металлические свойства. Таким образом, в левом нижнем углу Периодической системы элементов располагаются наиболее типичные металлы, а в правом верхнем углу — типичные неметаллы. Элементы, расположенные возле диагонали «левый верхний угол — нижний правый угол», образуют простые вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами (германий, мышьяк, теллур).

## Глава 3

# ПОНЯТИЕ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

До развития квантово-механических представлений (1930-е гг.) в теории химической связи господствовал метод локализованных электронных пар, классифицирующий связи как ионные, ковалентные и донорно-акцепторные (семиполярные) (В. Коссель, Г. Льюис). Согласно теории Льюиса, элементы образуют связи до заполнения внешней оболочки и образования устойчивого октета электронов. Это правило соблюдается только для элементов Периодической системы от бора до фтора. Кремний, фосфор и сера могут иметь на внешней оболочке до 12 электронов ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PF}_6^{-1}$ ).

С развитием квантово-механических представлений о природе электрона и атома в теории химической связи сложились два метода: валентных связей (метод ВС) и молекулярных орбиталей (метод МО).

**Метод валентных связей**, или метод локализованных электронных пар сохранил некоторую преемственность с теорией Косселя — Льюиса. Согласно этому методу *атомы, составляющие молекулу, сохраняют свою индивидуальность, а связи возникают в результате взаимодействия их валентных электронов (валентных орбиталей).*

Взаимодействие (или возмущение) АО выражается набором схем спаривания электронов. Например, атомы А и В могут образовывать ковалентную структуру  $\text{A—B}$  и ионные структуры  $\text{A}^+\text{B}^-$  и  $\text{A}^-\text{B}^+$ . Полная волновая функция, характеризующая электронное состояние молекулы АВ, представляет собой сумму волновых функций всех структур. С точки зрения теории резонанса, получившей развитие в рамках метода ВС, реальное электронное состояние молекулы АВ является наложением гипотетических предельных структур  $\text{A—B}$ ,  $\text{A}^+\text{B}^-$  и  $\text{A}^-\text{B}^+$ . В упрощенном варианте метода ВС электронное строение молекулы часто представляется одной структурой с ковалентными или ионными связями (приближение идеального спаривания).

Согласно методу молекулярных орбиталей, молекула представляет собой не простую совокупность индивидуальных атомов, а самостоятельное целое — каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов. Охарактеризовать молекулу по методу МО — это значит распределить все электроны по молекулярным орбиталям. Молекулярные орбитали (МО) образуются за счет взаимодействия определенным образом ориентированных в простран-

стве атомных орбиталей. Подобно последним, МО описывается математически волновой функцией  $\psi$ , квадрат которой пропорционален вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. МО характеризуются набором квантовых чисел, определенной энергией и симметрией.

Основные принципы описания электронной конфигурации молекулы:

- 1) электрон занимает свободную орбиталь с наименьшей энергией;
- 2) на одной МО не может находиться более двух электронов;
- 3) в пределах одного энергетического подуровня электроны стремятся занять максимальное число орбиталей, ориентируя спины параллельно.

Методы ВС и МО, несмотря на существенные различия в подходах к описанию молекул, хорошо дополняют друг друга. Во многих случаях они приводят в конечном итоге к одинаковым результатам.

Метод МО более пригоден для описания спектральных свойств молекул и фотохимических процессов, строения и свойств сопряженных и ароматических систем. С помощью метода МО можно легко объяснить парамагнитные свойства кислорода, природу трехцентровых связей, координационных соединений с некоторыми типами лигандов и т. д.

В то же время метод ВС не потерял своего значения для химиков, прежде всего, в связи с тем, что он учитывает геометрию рассматриваемой физической модели молекулы и создает основу для развития важнейшего раздела химии — стереохимии.

Детальное рассмотрение методов ВС и МО с описанием математических моделей химических связей выходит за рамки настоящего пособия. Ограничимся лишь кратким качественным описанием физических моделей химических связей и молекулярных орбиталей, представления о которых будут использоваться далее для интерпретации строения и реакционной способности соединений.

Необходимо помнить, что методы ВС и МО — это взаимодополняющие методы моделирования химических объектов (молекул) и химических процессов (реакций). Модели, как уже отмечалось ранее, имеют относительный характер. В этой связи представляется естественным использование химиками, в частности, при решении задач учебно-методического плана, набора изобразительных средств (символов) и понятий из арсенала обоих методов без строгой привязанности к истории создания каждого из них.

В литературе обнаруживается проникновение таких типичных для метода ВС понятий как ковалентная связь и гибридизация в метод МО. В то же время понятие молекулярные орбитали, в том числе разрыхляющие МО, повсеместно используется при рассмотрении моделей молекул,  $\pi$ -комплексов и переходных состояний, описываемых в рамках метода ВС. С целью упрощения описательных средств в настоящем пособии мы будем исходить из того, что в атоме валентные электроны находятся на атомных орбиталях, а в молекулах — на молекулярных орбиталях.

### 3.1. Типы химических связей

Согласно методу ВС связи между атомами образуются за счет обобществления валентных электронов. Различают связи ковалентные, ионные, донорно-акцепторные (координационные) в том числе семиполярные, дативные, трехцентровые (мостиковые), а также металлические и водородные.

#### 3.1.1. Ковалентные связи. Гибридизация (усреднение, выравнивание) МО (локализованных электронных пар: $\sigma$ -связей и неподеленных электронных пар)

В широком смысле ковалентная связь означает двухэлектронную связь. Однако химики в этот термин обычно вкладывают смысл двухэлектронной неполярной или малополярной связи ( $N-N$ ,  $C-N$ ,  $C-C$  и др.). **Ковалентная связь** — это электромагнитное взаимодействие двухэлектронного молекулярного облака, образованного за счет перекрывания двух АО, с ядрами двух атомов, в результате которого внутренняя энергия системы уменьшается (как правило, на 100—450 кДж/моль). Такую же энергию необходимо затратить, чтобы связь разорвать.

Выигрыш энергии при обобществлении пары электронов двумя атомами обусловлен тем, что электрон находится в несвязанном атоме в поле действия одного ядра, а при образовании связи — в поле двух ядер. Перекрывание АО может быть осевым, ведущим к образованию  $\sigma$ -связей, и боковым — образующим  $\pi$ -связь (рис. 3.1).

В случае осевого перекрывания оси симметрии АО лежат на линии, соединяющей ядра атомов, а при боковом — эти оси перпендикулярны линии сближения ядер. Боковое перекрывание АО менее эффективно, чем осевое.

Атомы и группы атомов, а также электронные пары, как образующие  $\sigma$ -связи, так и неподеленные (объединяемые одним термином — локализованные электронные пары), испытывают в молекуле взаимное отталкивание и стремятся к максимальному удалению друг от друга, понижая тем самым энергию системы. В результате межатомного и межэлектронного взаимодействия  $\sigma$ -связи в молекуле стремятся к выравниванию (усреднению, гибридизации), независимо от того, из каких по природе атомных орбиталей ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) они образованы. В частности, атом углерода в возбужденном состоянии содержит во внешнем слое один  $2s$ -электрон (АО шарообразна) и три  $2p$ -электрона (гантелеобразные АО  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ). Молекула же метана имеет форму правильного тетраэдра — все связи  $C-H$  и валентные углы равноценны (рис. 3.2).

Подобные эффекты имеют место в молекуле аммиака с той разницей, что одну вершину тетраэдра молекулы занимает неподеленная электронная пара (см. рис. 3.2). Такая гибридизация обозначается символом  $sp^3$ , указывающим на то, что в образовании гибридизован-

ных МО (локализованных электронных пар) участвует одна s- три p-орбитали.

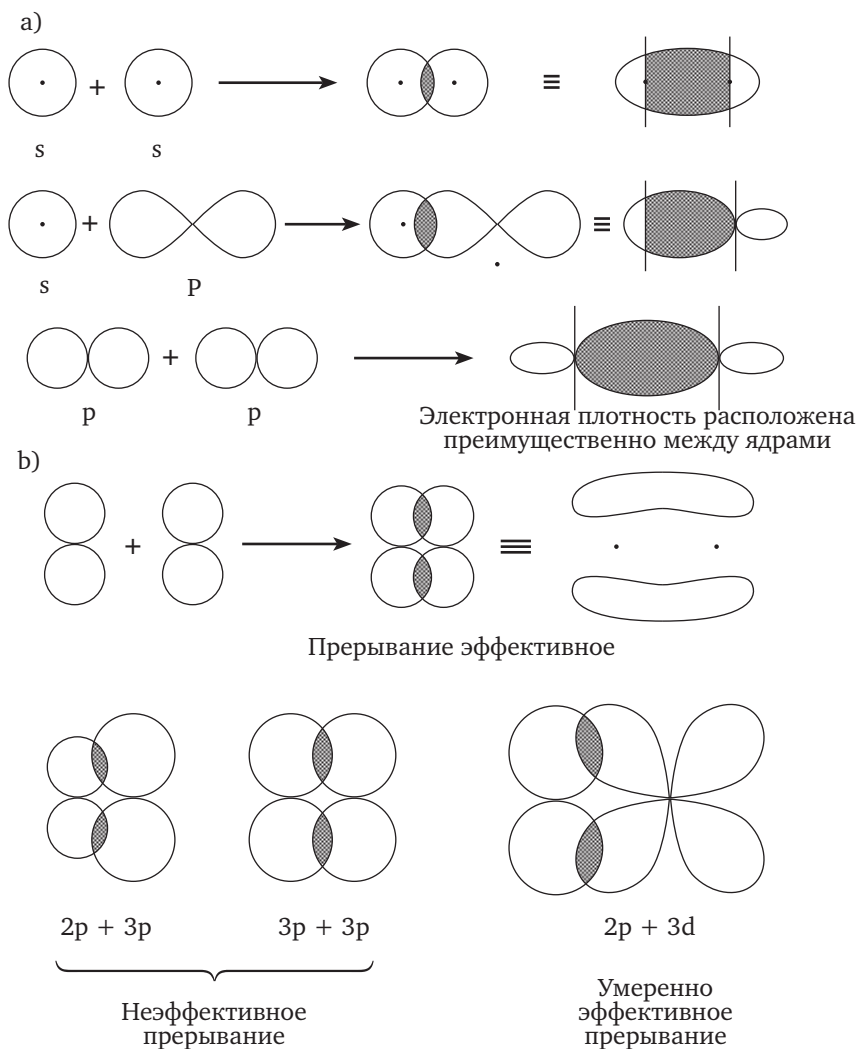
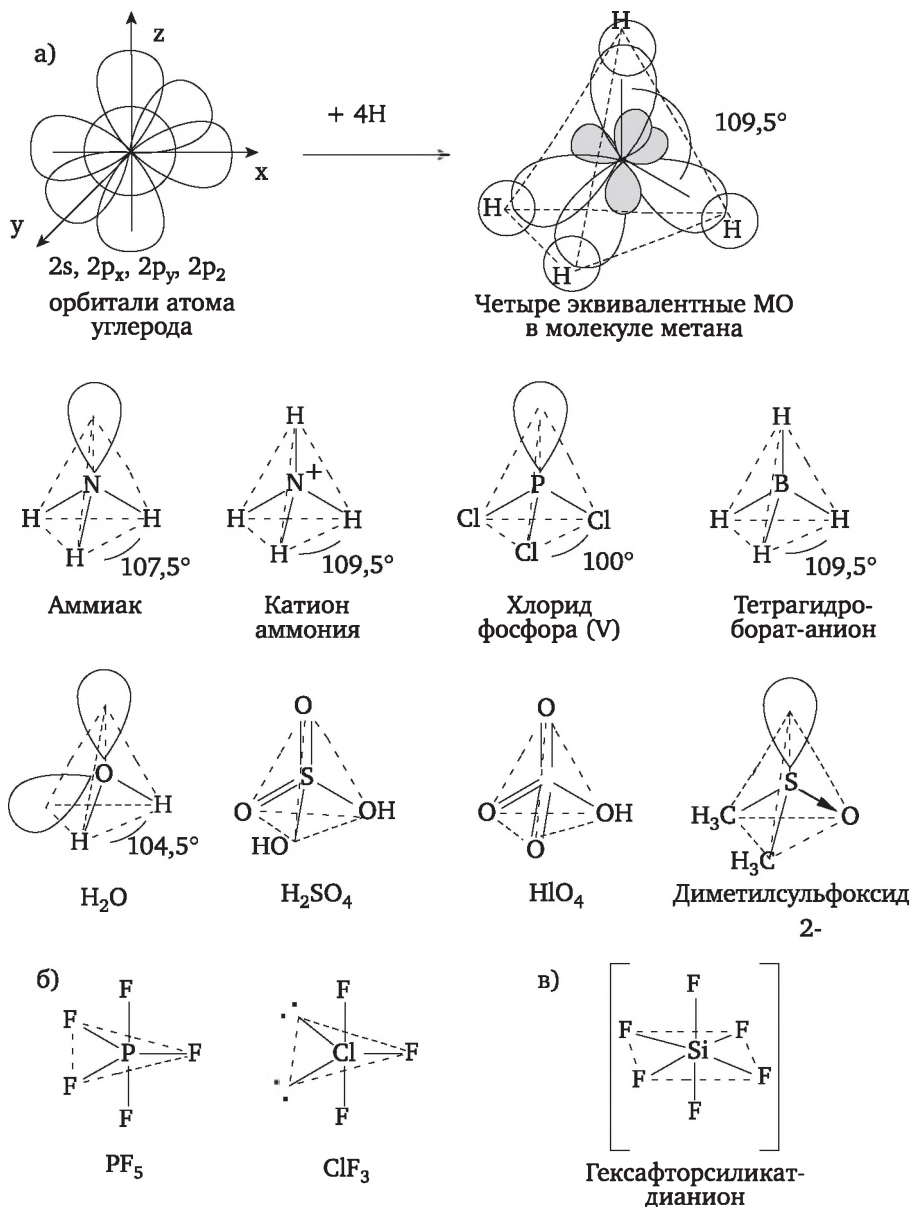


Рис. 3.1. Осевое (а) и боковое (б) перекрывание атомных орбиталей с образованием  $\sigma$ -связей (молекулярных орбиталей)

Если элемент наряду с  $\sigma$ -связями образует одну или две  $\pi$ -связи за счет бокового перекрывания p- или d-орбиталей, то состояние его гибридизации изменяется. В случае  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода и азота на образование гибридных МО эти элементы предоставляют одну s- и две p-орбитали (рис. 3.3). В результате молекулы приобретают плоскостную (тригональную) конфигурацию. Аналогичное строение имеют соединения трехвалентного бора с той разницей, что четвертая орбиталь внешнего слоя у него вакантна.



**Рис. 3.2. Гибридная (выравнивание)  $\sigma$ -связей (локализованных электронных пар), ведущая к образованию:**

- а — тетраэдрических структур ( $sp^3$ -гибридизация);  
 б — тригонально-бипирамидальных конфигураций ( $sp^3d$ -гибридизация);  
 в — октаэдрической структуры ( $sp^3d^2$ -гибридизация)

$sp$ -Гибридные атомы углерода и азота для бокового перекрывания используют по две  $p$ -орбитали с образованием двух  $\pi$ -связей во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 3.4). Такие молекулы имеют линейное строение.

$\pi$ -Связь значительно слабее ( $\approx 250$  кДж/моль)  $\sigma$ -связи (до 450 кДж/моль), однако суммарно двойные и тройные или так называемые кратные связи намного прочнее ординарной, т. е.  $\sigma$ -связи. Кроме того, с ростом кратности, связь укорачивается. Например, расстояние между атомами углерода в этане, этилене и ацетилене составляет соответственно 0,15; 0,135 и 0,12 нм.

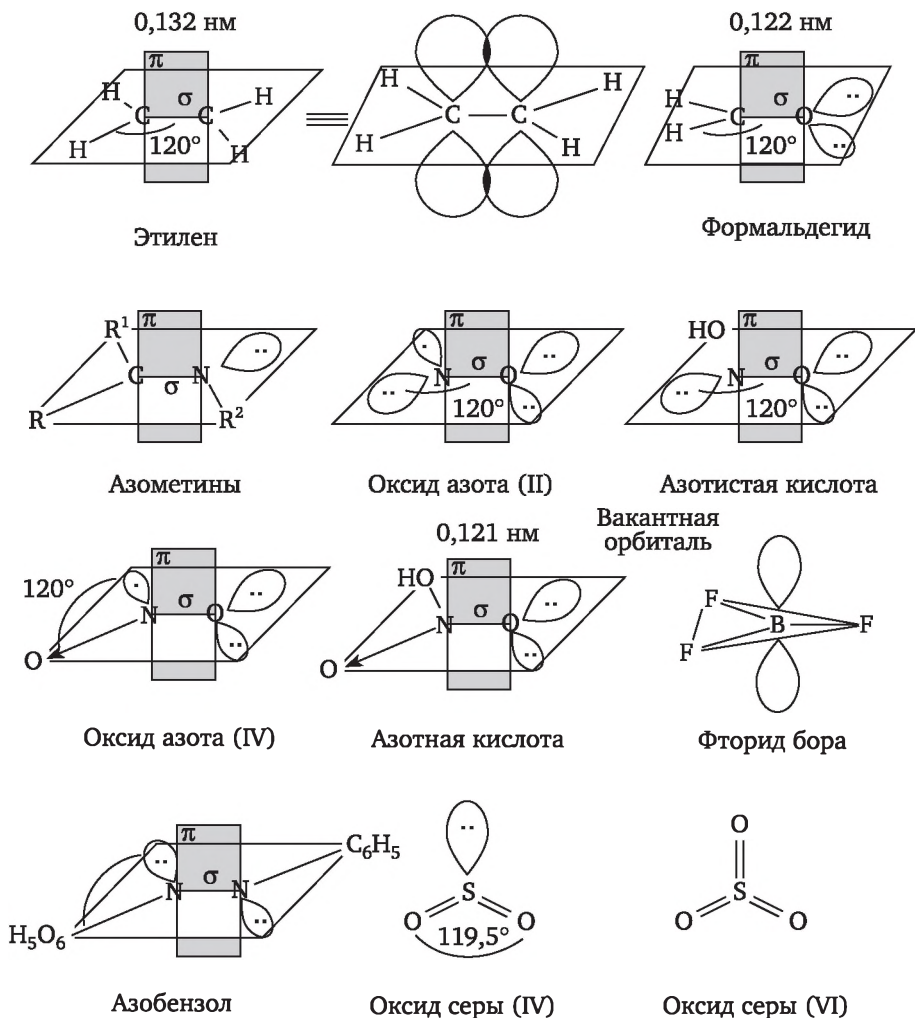


Рис. 3.3 Плоскостная (тригональная) конфигурация гибридных  $\sigma$ -связей и неподеленных пар электронов (молекулярных орбиталей),  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода, азота, кислорода, бора и серы

Если элемент наряду с  $\sigma$ -связями образует одну или две  $\pi$ -связи за счет бокового перекрывания  $p$ - или  $d$ -орбиталей, то состояние его гибридизации изменяется. В случае  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода и азота на образование гибридных МО эти элементы предоставляют одну  $s$ - и две  $p$ -орбитали (рис. 3.3). В результате молекулы



приобретают плоскостную (тригональную) конфигурацию. Аналогичное строение имеют соединения трехвалентного бора с той разницей, что четвертая орбиталь внешнего слоя у него вакантна.

sp-Гибридизованные атомы углерода и азота для бокового перекрывания используют по две р-орбитали с образованием двух  $\pi$ -связей во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 3.4). Такие молекулы имеют линейное строение.

$\pi$ -Связь значительно слабее ( $\approx 250$  кДж/моль)  $\sigma$ -связи (до 450 кДж/моль), однако суммарно двойные и тройные или так называемые кратные связи намного прочнее ординарной, т. е.  $\sigma$ -связи. Кроме того, с ростом кратности, связь укорачивается. Например, расстояние между атомами углерода в этане, этилене и ацетилене составляет соответственно 0,15; 0,135 и 0,12 нм.

Электроотрицательность атомов углерода и азота зависит от состояния гибридизации и возрастает в ряду  $sp^3 < sp^2 < sp$

Ковалентная связь, связывающая различные по электроотрицательности атомы, в большей или меньшей степени полярна, что выражается в появлении дробных (частичных) положительного ( $\delta^+$ ) и отрицательного ( $\delta^-$ ) зарядов ( $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ ,  $N^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ ,  $S^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ ). Примером сильно поляризованных ковалентных связей могут служить связи  $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ ,  $H^{\delta+} \rightarrow F^{\delta-}$ . Более глубокая поляризация может привести к образованию ионной связи.

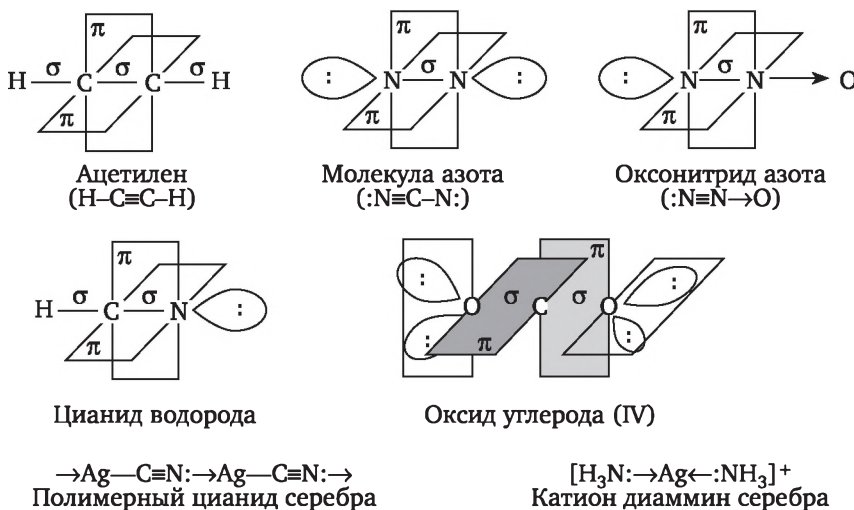


Рис. 3.4. Линейная конфигурация sp-гибридизованных s-связей.  
Sp-гибридизованные атомы углерода, азота и серебра(II)

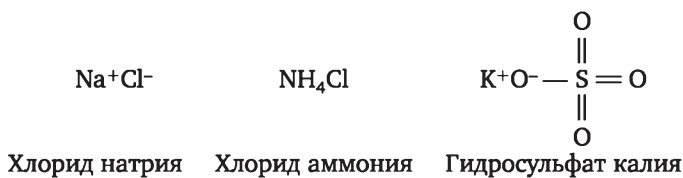
Понятие гибридизации было впервые введено Л. Полингом и Дж. Слестером. Это было продиктовано необходимостью объяснения в рамках метода ВС таких явлений как локализованный характер связей и их строгая направленность в пространстве, в частности, эквивалентности связей C—H и тетраэдрической геометрии молекулы метана.

Указанные авторы сделали допущение о том, что различные по природе АО атома углерода прежде чем образовать химические связи смешиваются, образуя четыре равноценные гибридные атомные орбитали. С тех пор стало традицией постулировать участие в образовании  $\sigma$ -связей не обычных, а гибридных атомных орбиталей.

Однако позже было установлено, что причина выравнивания химических связей в молекуле метана обусловлена реальным межатомным и межэлектронным отталкиванием. Таким образом, понятие гибридизации, возникшее как допущение, удобный математический прием, в свете современных знаний несет другую смысловую нагрузку, отражая наблюдаемое физическое явление — перераспределение электронной плотности при переходе от изолированных атомов к атомам, связанным в молекулу.

### 3.1.2. Ионные связи

В предельном случае поляризации ковалентной связи обобществленная пара электронов может перейти в полное владение одного из партнеров с образованием ионной связи:



Таким образом, **ионной** называется связь, образованная за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов.

К образованию ионной связи склонны, с одной стороны, элементы с очень низкой электроотрицательностью и небольшим числом валентных электронов, а с другой стороны — элементы с высокой электроотрицательностью и большим числом валентных электронов, стремящиеся присоединить электроны для завершения внешней оболочки. К первым относятся, прежде всего, щелочные и щелочноземельные металлы, а ко вторым — галогены и в меньшей степени — кислород, азот и сера.

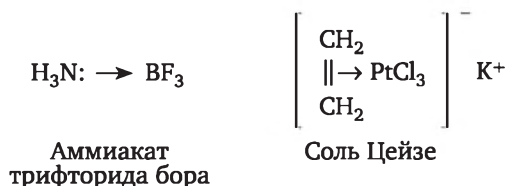
Следует отметить, что ионная связь в чистом виде не существует. Например, в молекуле хлорида натрия в газовой фазе эффективные заряды на атомах составляют  $+0,94$  для натрия и  $-0,94$  для хлора.

Электростатическая природа ионной связи обуславливает ее свойства — ненаправленность и ненасыщаемость. Ненаправленность ионной связи обусловлена сферическим распределением создаваемого ионом электростатического поля. Вследствие этого он способен притягивать ион противоположного заряда в любом направлении. Образовав одну связь, ион не утрачивает своего электростатического поля и способен наращивать в своем окружении число ионов противоположного знака до тех пор, пока энергия их взаимного отталкивания не пре-

взойдет энергию притяжения к центральному иону. Эти особенности ионной связи приводят к тому, что индивидуальные ионные молекулы существуют только в газовой фазе при очень высоких температурах. В конденсированном состоянии при низких температурах стремление ионов окружить себя максимальным числом противоионов приводит к тому, что вещество с данным типом связи существует в виде ионного агрегата.

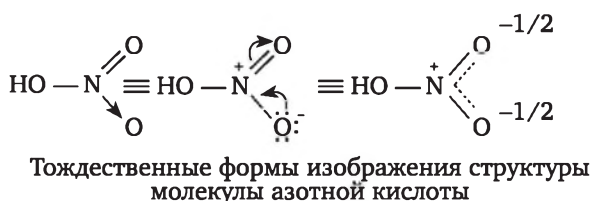
### 3.1.3. Донорно-акцепторные связи

Разновидностью ковалентной связи является донорно-акцепторная связь, при образовании которой один из атомов (донор) предоставляет пару электронов на вакантную орбиталь другого атома (акцептора). Образование донорно-акцепторной связи изображается обычно валентным штрихом с обозначением зарядов, либо стрелкой, показывающей направление смещения электронной пары:



В ряде случаев выделяют семиполярную связь, образующуюся по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцептора электронной пары орбитали атома, входящего в состав данной молекулы.

Взаимодействие в нитрогруппе  $\pi$ -электронов и  $p$ -электронов второго атома кислорода, разделенных  $\sigma$ -связью, приводит к выравниванию электронной плотности и равноценности атомов кислорода:



Несмотря на высокую степень поляризации, семиполярные связи не способны так легко диссоциировать, как ионные и межмолекулярные донорно-акцепторные связи. По своей природе они занимают промежуточное положение между ионной и ковалентной связью.

Донорно-акцепторное взаимодействие лежит в основе образования координационных связей в комплексных (координационных) соединениях.

### 3.1.4. Дативные и трехцентровые связи

По механизму донорно-акцепторного взаимодействия образуется дативная связь (рис. 3.5). Суть ее заключается в том, что элемент — акцептор (A), принявший пару электронов на вакантную орбиталь, в то же время отдает свою свободную пару электронов на вакантную орбиталь партнера — донора (D).

Как видно, дативное взаимодействие сопряжено с донорно-акцепторным, а в более общем случае — с образованием ковалентной связи. Главное их отличие состоит в том, что донорно-акцепторное взаимодействие приводит к образованию  $\sigma$ -связи, а дативное —  $\pi$ -связи. Например, в молекуле хлора один атом отдает неподеленную пару электронов на вакантную 3d-орбиталь второго атома, вследствие чего кратность связи Cl—Cl возрастает до 1,2. В связях Si—O и Si—N (рис. 3.5) неподеленные пары электронов атомов кислорода и азота способны перекрываться с вакантными 3d-орбиталями атома кремния, вследствие чего основность групп OH и  $\text{NH}_2$  понижается, а подвижность протонов возрастает.

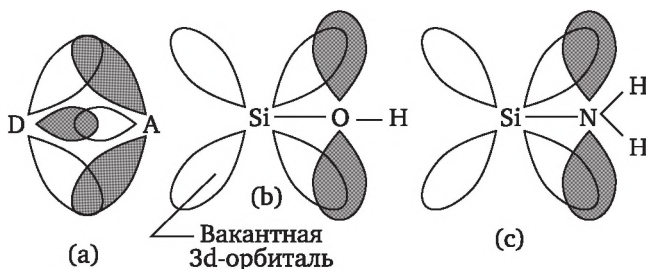
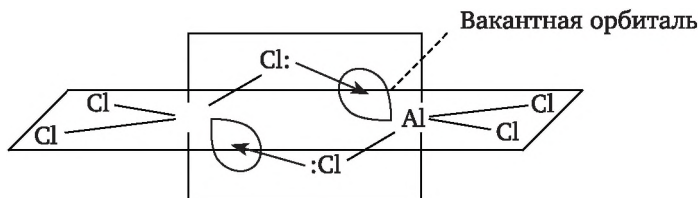


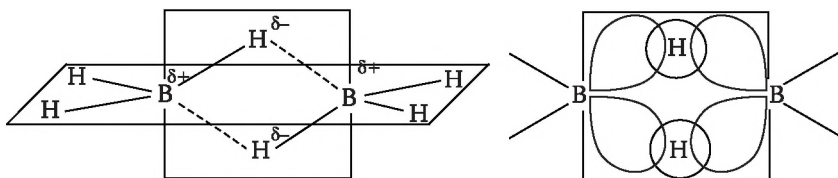
Рис. 3.5. Дативное взаимодействие:

a — общая схема; б, в — в соединениях кремния с кислородом и азотом (заштрихованы орбитали с неподеленными парами электронов)

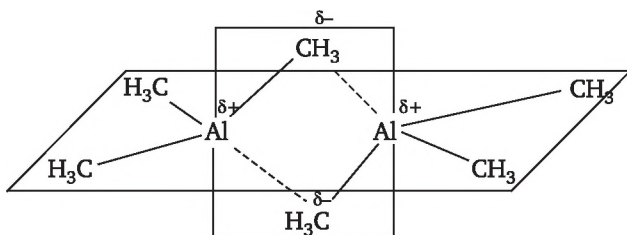
В трехцентровых связях одновалентный атом или радикал связывает два атома. Механизм их образования может быть разным. В димере хлористого алюминия реализуется типичное донорно-акцепторное взаимодействие — неподеленная электронная пара хлора поступает на вакантную орбиталь алюминия:



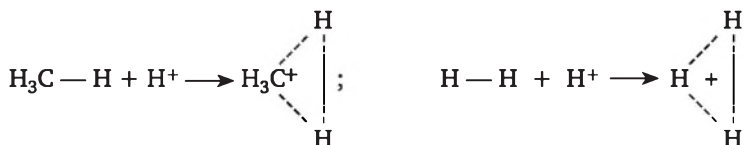
В диборане ( $B_2H_6$ ) с вакантными орбиталями атомов бора взаимодействуют  $1s$ -орбитали атомов водорода с образованием трехцентровых молекулярных орбиталей:



По аналогичной схеме образуются трехцентровые связи в димере триметилалюминия:



В метоний-катионе ( $CH_5^+$ ) и тригидроокатионе ( $H_3^+$ ) два электрона «обслуживают» три атома:



Известны также многоцентровые орбитали. Например, в молекуле бензола шесть  $p$ -электронов образуют шестицентровую МО ( $\pi$ -орбиталь).

### 3.1.5. Металлическая связь. Зонная теория кристаллов

Металлическая связь — это химическая связь, обусловленная электростатическим взаимодействием электронного газа, образованного валентными электронами, с остовом положительно заряженных ионов в кристаллической решетке металла. Металлическая связь, как предельный случай ненаправленной делокализованной связи, характерна для электроположительных элементов, атомы которых имеют небольшое число валентных электронов и много вакантных орбиталей. Например, атом лития имеет один валентный электрон, а катион лития — четыре вакантные орбитали ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). В элементарной ячейке кристалла лития каждый атом металла окружен восьмью соседями и валентные электроны, благодаря наличию большого числа свободных орбиталей, перемещаются таким образом, что взаимодействуют с ядрами нескольких атомов.

Вследствие делокализации электронов металлическая связь в 3—4 раза менее прочна чем одинарная ковалентная связь. Однако

ее энергия возрастает с ростом числа валентных электронов и заряда ядра, что отражается в повышении температур плавления и кипения.

Природа металлической связи объясняет пластичность, высокую тепло- и электропроводность металлов.

Для количественного описания металлической связи широко используется **зонная теория кристаллов**, согласно которой в кристаллах происходит взаимодействие атомных орбиталей с образованием большого числа молекулярных орбиталей (порядка  $10^{23}$ ), сливающихся в энергетические зоны. Каждый энергетический подуровень атомов при образовании кристалла образует свою энергетическую зону. Зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называется валентной. Свободная зона, расположенная выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Кроме этого существует еще одна зона — запрещенная, которая разделяет валентную зону и зону проводимости. Именно ширина этой зоны и определяет свойства кристаллов. Если ширина запрещенной зоны достаточно велика ( $\Delta E > 3$  эВ) и валентная зона заполнена полностью, то валентные электроны жестко локализованы в межатомном пространстве и не могут быть переведены в зону проводимости каким-либо внешним воздействием. В этом случае кристалл является **диэлектриком**. В качестве примеров кристаллов-диэлектриков можно привести алмаз ( $\Delta E = 5,7$  эВ) и хлорид натрия ( $\Delta E = 6$  эВ).

Если ширина запрещенной зоны лежит в пределах от 0,1 до 3 эВ, то внешним физическим воздействием (нагреванием, облучением светом) валентные электроны могут переводиться в зону проводимости и кристалл будет проявлять свойства **полупроводника**. Примером кристаллического вещества, обладающего полупроводниковыми свойствами, является кремний ( $\Delta E = 1,12$  эВ).

В том случае, когда валентная зона заполнена наполовину (для атомов с электронной конфигурацией  $ns^1$ ) или ширина запрещенной зоны меньше 0,1 эВ, валентные электроны могут свободно перемещаться по всему кристаллу и вещество будет обладать **металлическими свойствами**.

### 3.1.6. Водородная связь

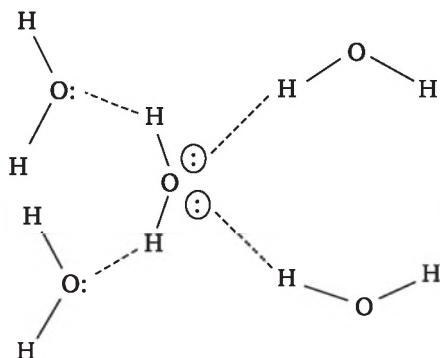
*Водородную связь можно рассматривать как водородный мостик между двумя электроотрицательными, протоноакцепторными атомами (например, F, O, N), с одним из которых он связан ковалентно, а с другим — электростатически. Способность водорода к образованию связей подобного рода связана с особенностями электронного строения его атома. Атом водорода — это единственный атом, не считая гелия, не имеющий внутренней электронной оболочки. Образование связи с сильно электроотрицательным атомом приводит к тому, что ядро атома водорода в большей или меньшей степени оголяется за счет оттягивания его единственного электрона к партнеру. Ядро атома водорода представляет собой элементарную частицу протон, который имеет*



очень малый размер и в силу этого обладает электростатическим полем большой напряженности. Положительно заряженный атом водорода ( $\delta+$ ) электростатически взаимодействует с неподеленной электронной парой, принадлежащей другой молекуле, с образованием водородной связи. При этом степень смещения протона к элементу с неподеленной электронной парой колеблется в широких пределах, вплоть до полного его перехода с образованием ионных структур:



Энергия водородных связей невелика (8—40 кДж/моль), однако в совокупности они могут коренным образом изменять физические свойства и структуру вещества. Например, молекулярная масса воды меньше, чем у сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), однако вода — жидкость с довольно высокой температурой кипения, в то время как сероводород при обычных условиях — газ. Эти различия вызваны тем, что каждая молекула воды может участвовать в образовании четырех водородных связей, формируя прочные пространственные ассоциативные цепи, в то время как сероводород подобных ассоциатов не образует, и молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  практически друг с другом не связаны (атом серы, как мягкое основание Льюиса, не ассоциируется с протоном — жесткой кислотой Льюиса):



Водородные связи между молекулами фтористого водорода ( $\cdots\text{HF}\cdots\text{HF}\cdots$ ) настолько прочны, что не разрушаются полностью даже в газовой фазе.

Образование водородных связей свойственно спиртам, карбоновым кислотам, амидам, белкам и многим другим классам органических соединений. Они играют важную роль в физико-химических процессах растворения, кристаллизации, в образовании кристаллогидратов, высокоупорядоченных структур белков, нуклеиновых кислот и т. д.

### 3.1.7. Валентность, степень окисления

Итак, в молекулах связь между атомами осуществляется обобществленными парами электронов. Число химических связей (общих



электронных пар), которыми данный атом связан с другими атомами, называется его **валентностью (ковалентностью)**. Валентность можно также определить по числу валентных орбиталей атома, задействованных в образовании связей.

Максимальная ковалентность элементов второго периода (Li, Be, C, N, O), имеющих на внешнем валентном уровне четыре орбитали, равна четырем.

У элементов третьего периода, способных вовлекать в образование связей одну s-, три p- и две d-орбитали, ковалентность достигает шести. Особенностью электронного строения атомов фосфора и серы является то, что их валентные электроны находятся не во втором (L) слое, как у их ближайших аналогов, соответственно азота и кислорода, а в третьем (M) слое. Орбитали 3p- и 3d- достаточно близки по энергии, поэтому 3p-электроны могут переходить на вакантные 3d-орбитали. При переходе одного электрона в атоме фосфора на 3d-орбиталь, он становится в соединениях пятиковалентным ( $\text{PCl}_5$ ), а при заполнении второй 3d-орбитали неподеленной электронной парой аниона — шестиковалентным ( $\text{PF}_6^-$ ).

Переходу электронов с 3p- на 3d-орбиталь при образовании двойных связей ( $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}=\text{CH}_2$ ) способствует то, что боковое перекрывание 2p- и 3p-облаков значительно менее эффективно, чем перекрывание типа 2p—3d (см. рис. 3.1).

Для подсчета электронного баланса в окислительно-восстановительных реакциях используют формальную величину — **степень окисления элемента**. Условно принимается, что все связи в молекуле ионные, и тогда более электроотрицательному элементу приписывается отрицательный заряд, а его партнеру по связи — положительный. Так, в HCl степень окисления хлора принимается равной  $-1$ , а менее электроотрицательного водорода —  $+1$ . В молекулах аммиака  $\text{NH}_3$  и трифторида азота  $\text{NF}_3$  степень окисления азота соответственно равна  $+3$  и  $-3$ , поскольку азот более электроотрицательный элемент, чем водород, но менее электроотрицательный, чем фтор.

Степень окисления по абсолютной величине часто совпадает с валентностью элемента, но не всегда. Например, в азотной кислоте валентность атома азота определяется числом орбиталей, участвующих в образовании связей и равна четырем, в то время как степень окисления равна количеству валентных электронов, формально переданных более электроотрицательным атомам кислорода, т. е. пяти.

### **3.1.8. Физические характеристики связей. Полярность и поляризуемость. Электронные эффекты в молекулах — индукционный и мезомерный**

Локализованные ковалентные связи характеризуются длиной, пространственной направленностью, определяющей валентные углы и геометрию молекулы в целом (см. рис. 3.2—3.4), энергией, полярностью и поляризуемостью.

Длина ковалентной связи составляет 0,1—0,19 нм, а энергия варьирует в пределах 100—450 кДж/моль. Ионные силы характеризуются радиусом действия 0,2—0,3 нм. Длина водородной связи — 0,24—0,32 нм.

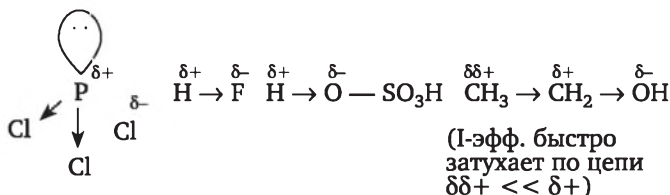
При повышении степени двоевязности или кратности связи она укорачивается, и ее энергия возрастает.

Под **полярностью связи** подразумевают разделение положительного и отрицательного зарядов вследствие смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому или группе атомов.

**Поляризуемость связи или молекулы** — это способность к поляризации под влиянием внешнего электромагнитного поля (облучения, катализатора, растворителя, реагента и т. д.). Например, анион йода  $I^-$  более поляризуем, чем аниона  $Cl^-$ , так как он содержит более массивную, диффузную и лабильную электронную оболочку.

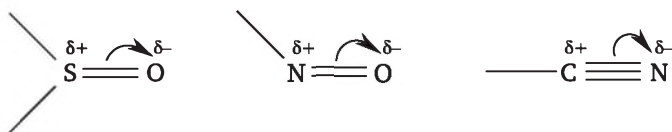
**Теория электронных смещений** предполагает проявление в молекулах электронных эффектов двух типов: индукционного (I-эфф.) и мезомерного (М-эфф.).

**Индукционный эффект** — это смещение электронов по цепи  $\sigma$ -связей к более электроотрицательному атому или группе атомов (обозначается стрелкой на  $\sigma$ -связи):

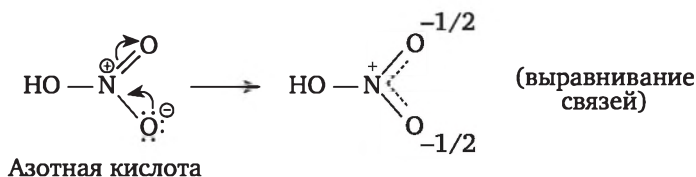


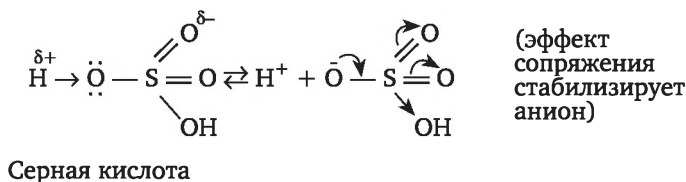
Индукционному эффекту атома или группы атомов приписывается знак минус, если они оттягивают электронную плотность на себя, стремясь получить избыточный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ). В обратном случае I-эфф. заместителя приобретает знак плюс.

**Мезомерный эффект** указывает на смещение высокополяризуемых  $p$ - и  $\pi$ -электронов (обозначается кривой стрелкой от середины связи на атом-акцептор).



Особенно сильно мезомерный эффект проявляется в сопряженных системах, т. е. в системах  $p$ - и  $\pi$ -электронов, разделенных  $\sigma$ -связью. В этих случаях М-эфф. называют также эффектом сопряжения:



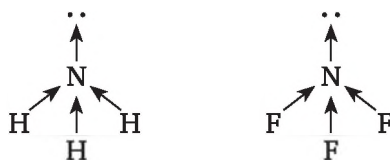


**σ-Связь** — это оптимальное расстояние, которое обеспечивает взаимодействие располагающихся в одной плоскости МО с р- и π-электронами. Мезомерному эффекту приписывается знак по тому же принципу, что и I-эффекту.

Количественно полярность связи оценивается указанием эффективного заряда ( $\delta+$  или  $\delta-$ ) на образующих ее атомах. Так, связь Cl—O в  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  практически неполярна, а эффективный заряд на атомах кислорода в  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  соответственно равны  $-0,13$  и  $-0,81$ .

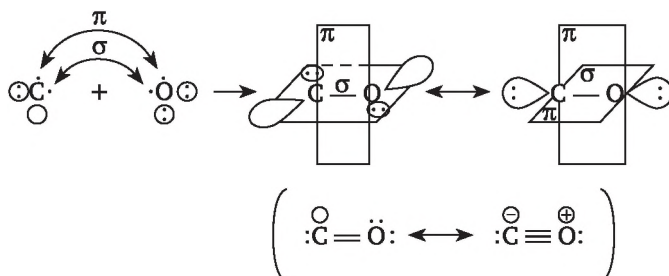
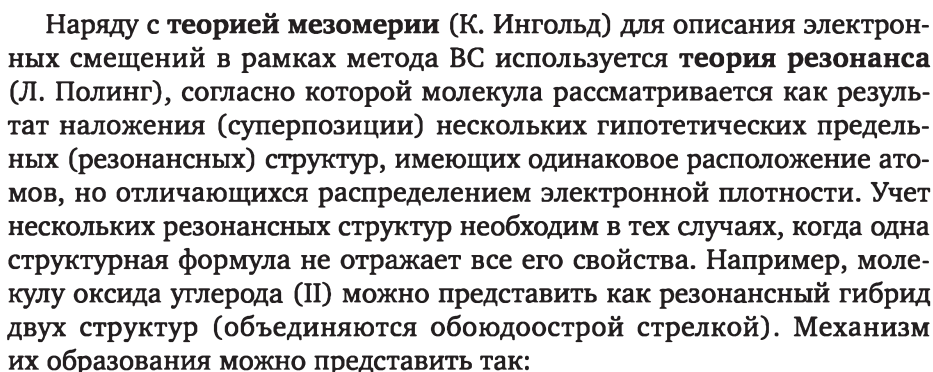
Полярные связи обуславливают полярность молекулы в целом, если центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают.

**Дипольный момент молекулы** ( $\mu$ ) может быть рассчитан или определен экспериментально. Он равен векторной сумме дипольных моментов химических связей и неподеленных электронных пар и чаще всего выражается в Дебаях ( $D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Однотипные молекулы могут сильно отличаться по полярности. Например, молекула аммиака полярна ( $\mu = 1,46 D$ ), поскольку векторы дипольных моментов связей N—H и вектор дипольного момента неподеленной электронной пары направлены в одну сторону. В то же время молекула фторида азота малополярна ( $\mu = 0,2 D$ ), поскольку векторы дипольных моментов связей N—F и неподеленной пары электронов направлены в разные стороны:



Неполярная в основном состоянии молекула может приобрести наведенный (индуцированный) диполь под влиянием катализатора или реагента.

Полярность связей и неравномерность распределения электронной плотности в целом является движущим фактором сближения, координации реагентов и, в конечном счете, их химического взаимодействия:



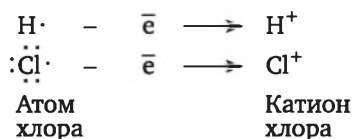
### 3.1.9. Атомные и молекулярные частицы. Кислоты и основания по Льюису. Электрофильные и нуклеофильные частицы и реагенты

```

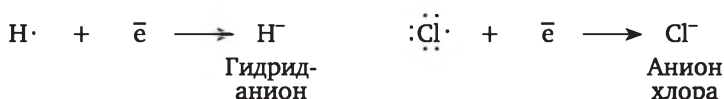
graph LR
    A[Атомные частицы] --> B[Молекулярные частицы]
    A --> C[Атомные агрегаты]
    B --> D[Молекулярные агрегаты]

```

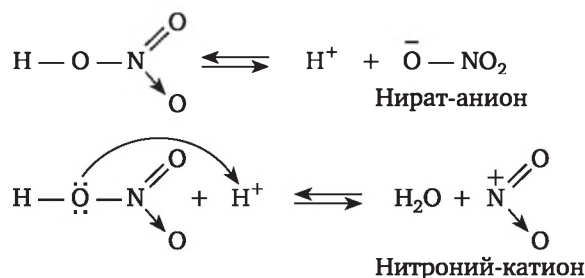
Понятия атомных и молекулярных частиц заключают в себе не только атомы и молекулы, но и их производные: катионы, анионы и радикалы. Если у атома, представляющего собой электронейтральную частицу, удалить один электрон, то он превращается в положительно заряженную частицу — катион:



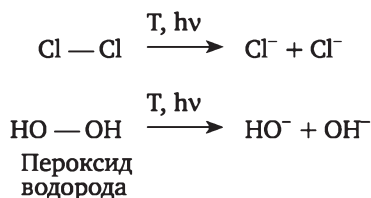
В свою очередь, присоединение одного электрона извне на вакантную орбиталь или орбиталь с одним электроном превращает атом в анион:



Катионы и анионы образуются при гетеролитической (несимметричной) диссоциации ковалентных или ионных связей в молекулах:



Гомолитический (симметричный) разрыв какой-либо связи в молекуле приводит к образованию радикалов — электронейтральных атомных или молекулярных частиц, обладающих одним неспаренным электроном:



К радикалам относятся атомы с нечетным числом электронов, что делает их высокореакционноспособными частицами (H, Cl, металлы первой группы). Обычно они образуют гомоатомные ковалентные соединения (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) или атомные агрегаты (металлический натрий). Молекулярные радикалы, как правило, очень реакционноспособны, хотя некоторые из них сравнительно стабильны (·NO, NO<sub>2</sub>) за счет вну-

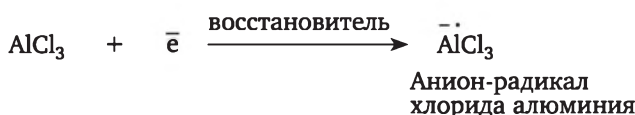
тренних электронных эффектов сопряжения неспаренного электрона с неподеленными парами р-электронов.

Неспаренный электрон в молекуле или атоме фиксируется с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Известны также катион-радикалы и анион-радикалы. Это заряженные частицы соответственно катионного и анионного типа, в которых имеется по одному неспаренному электрону. Например, молекула аммиака, лишившаяся в соответствующих условиях одного электрона, приобретает положительный заряд и один неспаренный электрон:



Молекула  $\text{AlCl}_3$  может принять электрон на вакантную орбиталь,



а молекула  $\text{O}_2$  — на орбиталь, занятую одним электроном:

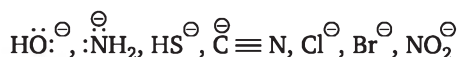


Ионы и радикалы часто фигурируют в качестве промежуточных частиц (интермедиатов) в реакциях.

Обычная химическая реакция, чаще всего бимолекулярная, представляет собой процесс перераспределения электронной плотности в системе реагентов, один из которых выступает в роли акцептора электронов (окислителя), а второй — в качестве донора электронов (восстановителя). Поэтому реагенты разделяют на нуклеофильные (от греческого «нуклео» — ядро, «фильный» — любящий), стремящиеся к электронодефицитным центрам ( $\delta+$ ) и электрофильные, стремящиеся к электроноизбыточным центрам ( $\delta-$ ) и анионам. К первым относятся соединения, содержащие атомы с неподеленными парами электронов, так называемые основания Льюиса:



Еще более сильными нуклеофильными частицами являются анионы (их доноры называются нуклеофильными реагентами):



К электрофильным реагентам относятся:

а) соединения, содержащие атомы с вакантными орбиталями (кислоты Льюиса):



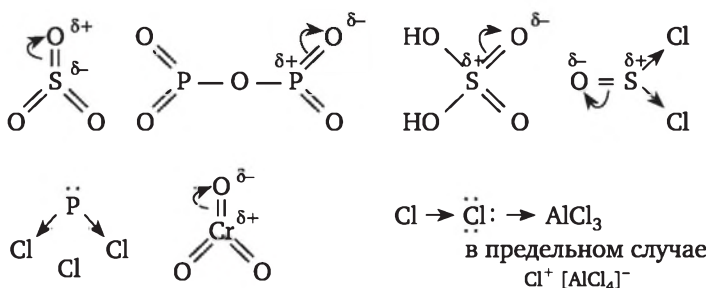
б) Н-кислоты (недиссоциированные или как доноры протона):



в) доноры катионов:



д) поляризованные молекулы, имеющие электронодефицитный центр:



### 3.2. Молекулярные орбитали

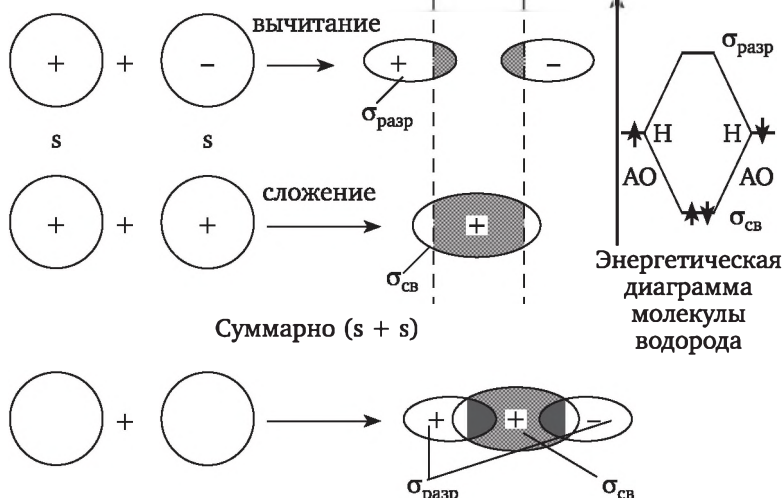
Как отмечалось выше, центральным понятием метода валентных связей (метода ВС) является химическая связь. Химические связи обеспечивают целостность и относительную стабильность молекулы, как совокупности ядер и электронов.

Основопологающим понятием метода молекулярных орбиталей (метода МО) является молекулярная орбиталь. **Молекулярная орбиталь** — это объем околоядерного пространства, в котором находятся или могут находиться при получении дополнительной энергии один или два электрона с противоположно ориентированными спинами. Различают три типа МО: связывающие, разрыхляющие (антисвязывающие) и несвязывающие. Первые два типа МО образуются за счет взаимодействия атомных орбиталей. Поэтому, в отличие от АО, они являются двухцентровыми или многоцентровыми и, следовательно, более сложными в описании.

Существенное значение для системы имеют лишь те взаимодействия, в которых участвуют АО, близкие по энергии, имеющие одинаковую симметрию относительно линии связи и способные в значительной мере перекрываться. Для упрощения метод МО учитывает только линейные комбинации АО, формально рассматриваемые как результат сложения или вычитания волновых функций АО (рис. 3.6).

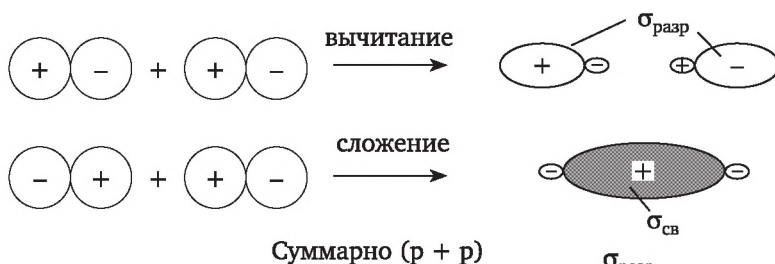


1. (s + s)



2. (p + p)

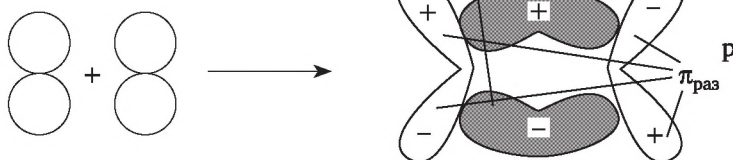
а) осевое перекрывание



а) осевое перекрывание



б) боковое перекрывание



**Рис. 3.6. Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей за счет линейных комбинаций атомных орбиталей**

Если в методе ВС взаимодействие двух АО приводит к образованию одной МО с увеличением электронной плотности в межъядерном пространстве, то в соответствии с методом МО, взаимодействие двух АО приводит к образованию двух МО — связывающей и разрыхляющей (антисвязывающей). **Связывающая МО ( $\sigma$ ,  $\pi$ )** является следствием

перекрывания АО. Ее граничная поверхность включает в себе область пространства между ядрами, в котором наиболее вероятно пребывание пары электронов. Получаемый при этом выигрыш энергии равноценен определяемой в методе ВС энергии связи. Волновая функция связывающей МО является результатом сложения волновых функций с одинаковыми знаками. Именно связывающие МО, заселенные двумя или даже одним электроном, обеспечивают целостность молекулы.

Молекулярные орбитали второго типа — **разрыхляющие** ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) — формально рассматриваются как результат взаимного отталкивания двух АО и «вытекания» электронной плотности за пределы межъядерного пространства. На языке математических символов это означает, что волновые функции, описывающие соответствующие АО, имеют разные знаки. Линейная комбинация двух АО с образованием разрыхляющей МО называется вычитанием.

Таким образом, в молекуле наряду со связывающими МО имеются такие «зоны» — **антисвязывающие** МО, пребывание электронов в которых невыгодно и связано с затратой дополнительной энергии.

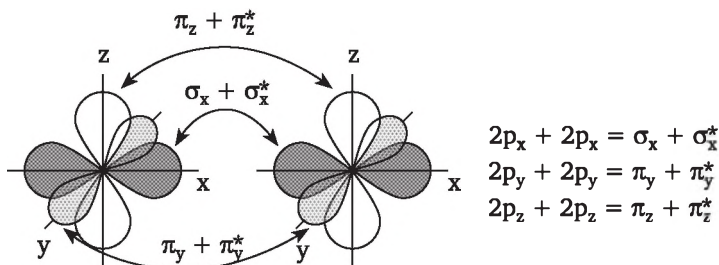
Переход на антисвязывающую МО хотя бы одного электрона, вызванный, например, нагреванием или облучением, приводит к возбуждению, повышению реакционной способности, а в предельном случае — к разрыхлению и распаду молекулы.

Существуют также молекулярные орбитали третьего типа — **несвязывающие**. Пребывание электронов на них не оказывает существенного влияния на стабильность молекулы. Пары электронов, находящиеся на несвязывающих орбиталях, в методе ВС называются неподеленными, т. е. принадлежащими одному атому.

Энергия молекулярных орбиталей определяется экспериментально с использованием спектральных характеристик, а также квантово-химическими расчетами.

На примере молекулы кислорода можно показать, что для ее описания согласно методу МО необходимо, во-первых, определить все возможные молекулярные орбитали, возникающие при линейных комбинациях соответствующим образом ориентированных внешних АО двух атомов кислорода, и, во-вторых, расположить на молекулярных орбиталях все валентные электроны.

Комбинация АО внешнего слоя атома кислорода дает следующую картину:



Таким образом, шесть р-орбиталей двух атомов кислорода образуют шесть МО — три связывающие и три разрыхляющие. Две АО 2s-типа не перекрываются и входят в состав молекулы в качестве несвязывающих МО (n).

12 валентных электронов двух атомов кислорода располагаются на МО следующим образом. Две пары 2s-электронов — на двух несвязывающих орбиталях. Пара электронов занимает  $\sigma_{св}$  — орбиталь, и две пары электронов расположены на  $\pi_{св}$ -орбиталях. Два оставшихся электрона занимают две  $\pi^*$ -разрыхляющие орбитали в соответствии с правилом Гунда (электроны располагаются на отдельных орбиталях с параллельной ориентацией спинов).

Согласно методу МО порядок связи определяется как половина разности связывающих и разрыхляющих электронов —  $(6 - 2)/2 = 2$ .

На рис. 3.7 представлены энергетические диаграммы молекул кислорода, азота и оксида углерода (II) в сопоставлении с их графическим описанием в рамках метода ВС.

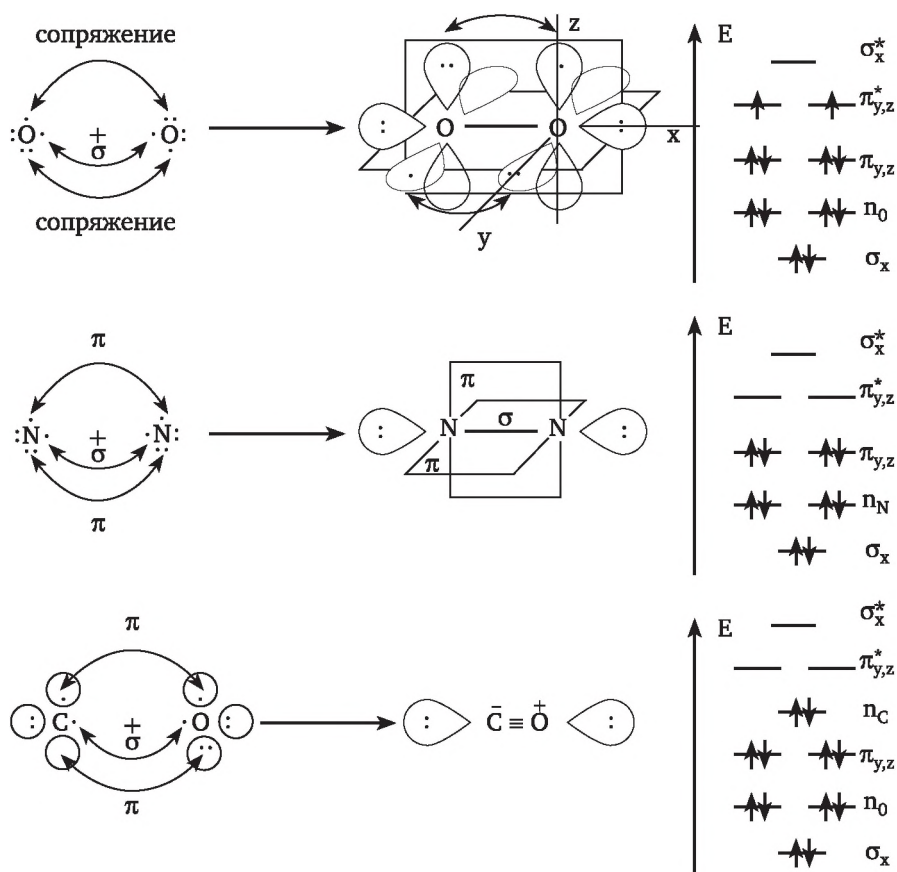


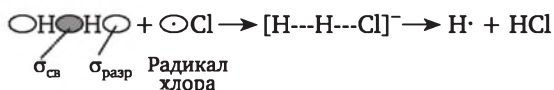
Рис. 3.7. Механизм образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в терминах метода ВС и распределение электронов по орбиталям согласно методу МО в молекулах кислорода, азота и оксида углерода(II)

Рассмотренные молекулы по геометрии подобны ацетилену ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ). Однако неполярная, симметричная молекула  $\text{N}_2$  с довольно высокой электроотрицательностью образующих ее sp-гибридизованных атомов азота отличается химической инертностью. Молекула кислорода более активна, так как представляет собой бирадикал.

Молекула CO проявляет высокую реакционную способность в связи с ее полярностью и локализацией на атоме углерода очень подвижной неподеленной пары электронов и отрицательного заряда, обусловленного донорно-акцепторным взаимодействием с атомом кислорода. В то же время неподеленная пара атома кислорода в молекуле CO малоподвижна (соответствующая несвязывающая орбиталь характеризуется низкой энергией) в связи с высокой его электроотрицательностью в трехвалентном состоянии.

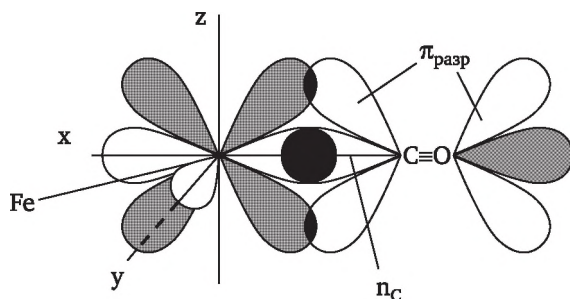
Разрыхляющие орбитали играют важную роль в реакциях и в комплексообразовании.

С точки зрения теории возмущений МО химическую реакцию можно рассматривать как результат перекрывания орбитали одного реагента, занятой одним или двумя электронами, с вакантной орбиталью, в том числе и разрыхляющей — другого реагента:



Участие разрыхляющих орбиталей в комплексообразовании можно продемонстрировать на примере молекулы пентакарбонила железа. На рис. 3.8 показано взаимодействие орбиталей атома железа с орбиталями одного из лигандов.

Несвязывающая орбиталь, локализованная на атоме углерода, перекрывается с вакантной d-орбиталью атома железа (донорно-акцепторное взаимодействие,  $\sigma$ -связывание). В свою очередь, заполненная 3d-орбиталь атома железа перекрывается с вакантной разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью молекулы оксида углерода (II) (дативное взаимодействие,  $\pi$ -связывание).



**Рис. 3.8. Схема образования связей атома железа с одним из лигандов в молекуле  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (заполненные электронами орбитали заштрихованы)**

### 3.3. Основные классы неорганических соединений

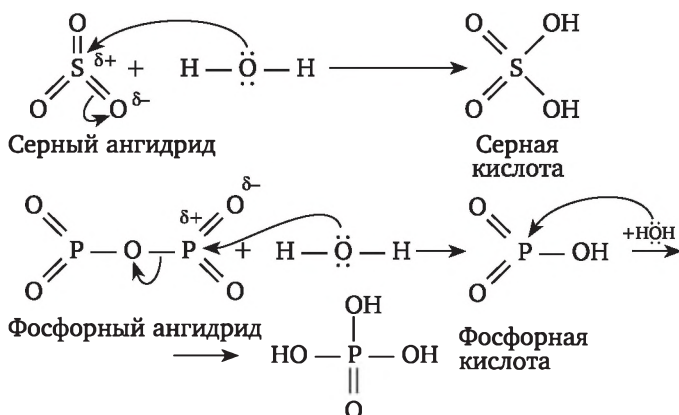
I. Гомоядерные ковалентные неполярные соединения неметаллов —  $H_2$ ,  $Hal_2$  ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ),  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $P_4$ ,  $S_8$  и др.

II. Гидриды металлов (связи ионные или ковалентные полярные) —  $Li^+H^-$ ,  $Cs^+H^-$ ,  $AlH_3$ ,  $Li[AlH_4]$  и неметаллов (связи ковалентные малополярные) —  $H-O-H$ ,  $H_2N-H$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$  и др.

#### III. Оксиды.

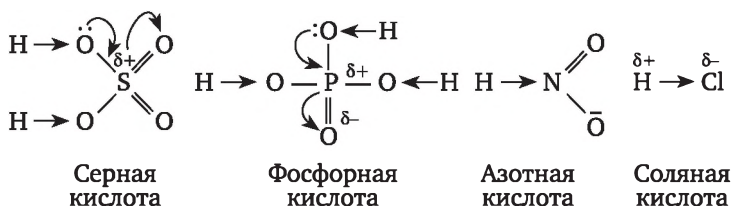
1. Основные оксиды —  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $CuO$  и др. Некоторые из них при взаимодействии с водой образуют основания.

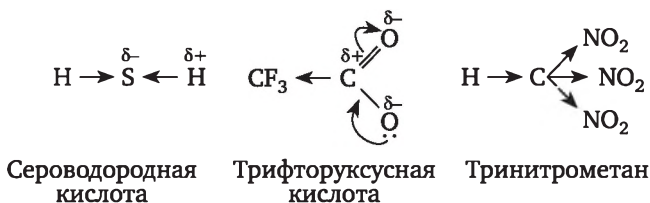
2. Кислотные оксиды —  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$  и др. Большинство из них взаимодействует с водой, образуя кислоты:



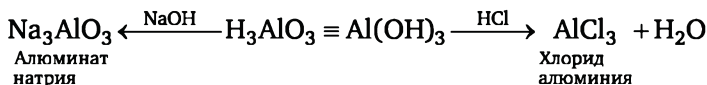
IV. Основания (основные гидроксиды, доноры гидроксид-аниона —  $OH^-$ ). Сильные основания, растворимые в воде ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$  и др.), называются щелочами. В водных растворах они диссоциируют с образованием  $OH^-$ . При этом гидролитическому расщеплению подвергается ионная или ковалентная полярная связь ( $M^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ ). Нерастворимые в воде основания:  $Fe(OH)_3$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  и др.

V. Кислоты, в том числе кислотные гидроксиды (доноры протона —  $H^+$ ). Многие из этих соединений диссоциируют в растворах (лучше всего в водных) с образованием гидратированного протона ( $H_3O^+$ ). В кислотах гидролитическому расщеплению подвергаются в большей или меньшей степени поляризованные ковалентные связи  $H \rightarrow O$ ,  $H \rightarrow Cl$  и др.:

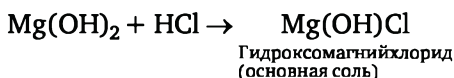
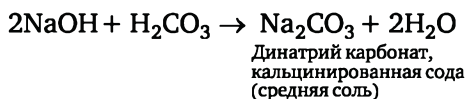
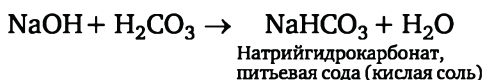




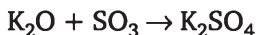
**VI. Амфотерные гидроксиды** —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и др. Обладают свойствами как оснований, так и кислот. Связи ковалентные полярные. Амфотерность гидроксида алюминия в упрощенной форме можно представить следующей схемой:



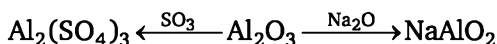
**VII. Соли** — соединения, сочетающие катионы металла (или аммония) и анионы кислотного остатка. Многие из них хорошо растворимы в воде и диссоциируют на составляющие их катионы и анионы. Соль — это продукт полной или частичной нейтрализации кислоты или основания.



Соли образуются также при взаимодействии кислотных и основных оксидов:



Амфотерный оксид может взаимодействовать как с кислотным так и с основным оксидом:



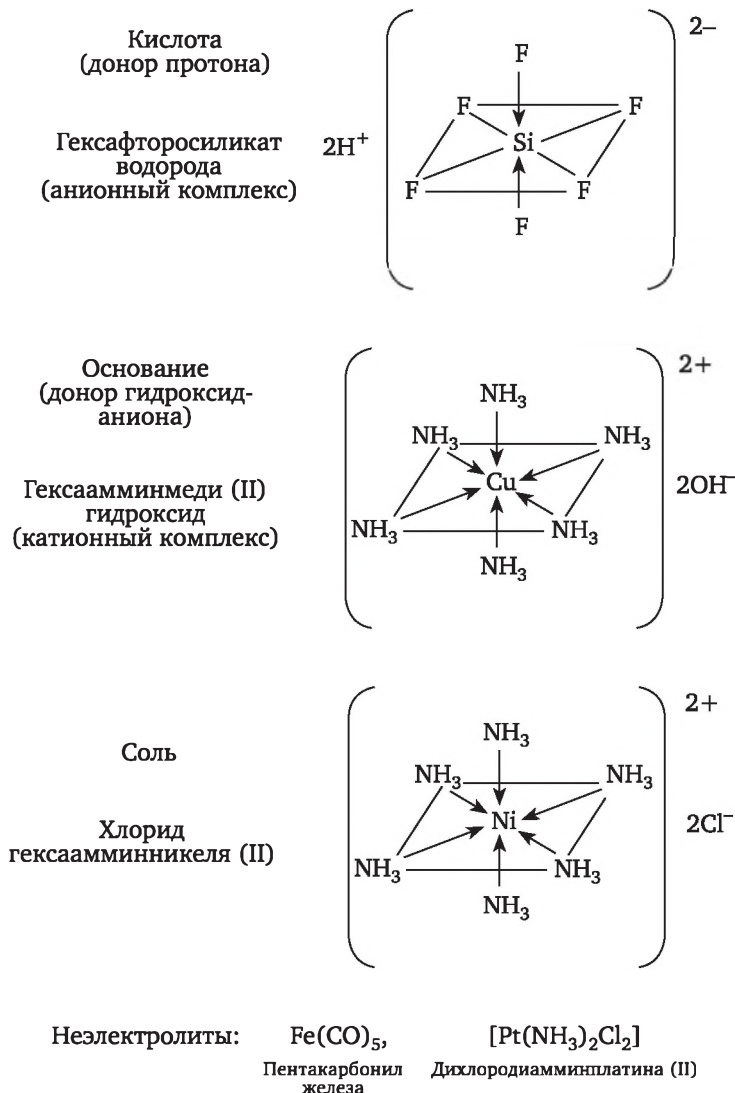
Соли могут быть двойными ( $\text{KAlSO}_4$ ), смешанными ( $\text{CaClBr}$ ) и комплексными ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

**VIII. Координационные (комплексные) соединения.** Чаще всего координационные соединения состоят из удерживаемых электростатическими силами двух сфер, одна из которых — **внутренняя** (координа-



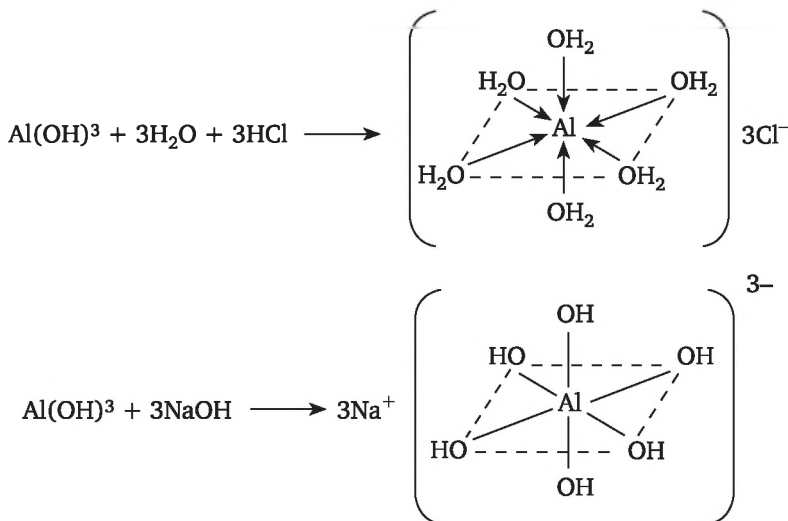
ционная) — образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия **центрального атома** (например, катиона непереходного или переходного металла) с **лигандами**, предоставляющими на его вакантные орбитали неподеленные электронные пары: анионами ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) или молекулами — основаниями Льюиса ( $:\text{NH}_3$ ,  $:\text{OH}_2$ ,  $\text{R}_3\text{N}:$  и др.). Частицы (ионы или молекулы), находящиеся за пределами внутренней координационной сферы, обозначенной квадратными скобками, составляют **внешнюю координационную сферу**.

Координационные соединения могут быть кислотами, основаниями, солями и неэлектролитами:



Рассмотренное выше взаимодействие амфотерного гидроксида алюминия с кислотой и со щелочью связано с комплексообразованием:



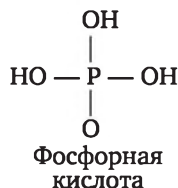
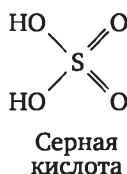
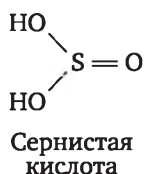


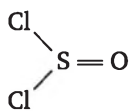
В кислой среде образуется катионный комплекс. Протоны нейтрализуют гидроксид-анионы  $\text{Al(OH)}_3$  и катион  $\text{Al}^{3+}$  образует связи с шестью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  по донорно-акцепторному механизму. Испытывающие взаимное отталкивание лиганды формируют наиболее выгодную в данном случае октаэдрическую структуру, отвечающую  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гибридизации орбиталей алюминия. Заряд центрального атома нейтрализуется тремя анионами внешней сферы. В щелочной среде катион алюминия принимает на вакантные орбитали неподеленные электронные пары шести гидроксид-анионов, образуя октаэдрический анионный комплекс с суммарным зарядом внутренней сферы минус три. Тип гибридизации МО тот же —  $\text{sp}^3\text{d}^2$ .

**IX. Сульфиды и другие серосодержащие соединения:** сульфид водорода (сероводород) —  $\text{H}_2\text{S}$ , гидросульфиды металлов ( $\text{NaHS}$ ), сульфиды металлов ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) и неметаллов ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{CS}_2$  и др.). Обширный ряд серосодержащих соединений представляет собой продукты замещения кислорода на серу в оксидах, гидроксидах, кислотах, солях, органических соединениях.

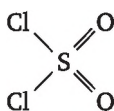
**X. Галогениды водорода, металлов и неметаллов.** Галогениды водорода ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) — полярноковалентные соединения, обладающие в водных растворах свойствами кислот. Галогениды металлов — соли галогеноводородных кислот.

Галогениды неметаллов можно рассматривать как галогенангидриды родственных кислот, т. е., продукты замещения в кислотах группы  $\text{OH}$  на галоген:

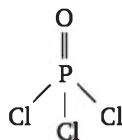




Хлористый  
тионил



Хлористый  
сульфурил



Оксотрихлорид  
фосфора

Двоесвязанный кислород замещается двумя атомами галогена.

Известно большое множество соединений, заключающих в себе связи между различными неметаллами, а также между металлами и неметаллами, например:



Карбид  
кремния



Нитрид  
натрия



Нитрид  
фосфора



Нитрид  
серы



Оксонитрид  
фосфора

## **Глава 4**

# **АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ**

В зависимости от расстояния между дискретными частицами вещества (атомами, молекулами, ионами), а также природы и энергии взаимодействия между ними выделяют четыре агрегатные состояния: твердое, жидкое, газообразное и плазменное. Первые два объединяют термином конденсированное состояние.

Силы, действующие между частицами в кристаллических телах, удерживают их вблизи определенных равновесных положений. При повышении температуры возрастает кинетическая энергия частиц и они теряют способность находиться в фиксированном положении — происходит плавление вещества. Например, в воде, в отличие от льда, проявляется лишь ближний порядок, обусловленный образованием за счет водородных связей гибких тетраэдрических структур, однако их расположение относительно друг друга неупорядоченно и подвижно.

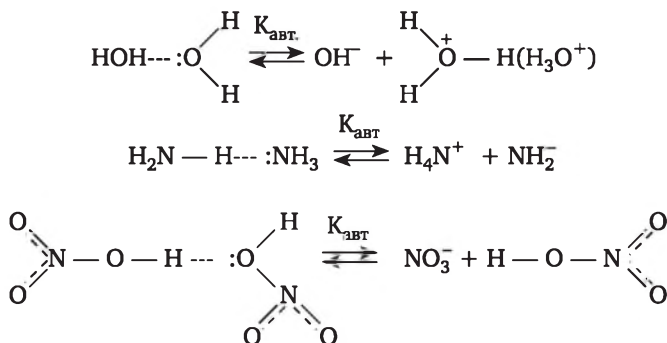
При дальнейшем повышении температуры кинетическая энергия частиц жидкости возрастает и силы сцепления между ними ослабевают настолько, что каждая из них может оторваться от общей массы — вещество переходит в газообразное состояние. При этом расстояния между частицами значительно превышает их размеры, а силы взаимодействия между ними очень малы.

Под влиянием больших энергий молекулы газа начинают терять электроны — происходит термическая ионизация газа и он переходит в плазменное состояние. Плазма — это смесь атомных ядер, положительно заряженных ионов и электронов. При температурах 10—100 тыс. градусов образуется «холодная» плазма, а при температурах порядка нескольких миллионов градусов — «горячая» плазма. Плазменное состояние наблюдается в неоновых лампах, пламени горелки, электрической дуге, северном сиянии, в звездах и других космических объектах.

Для веществ в конденсированном состоянии характерны различные типы межмолекулярных взаимодействий. Все они имеют электростатическую природу. Выше уже были рассмотрены водородные связи, как важный фактор, определяющий физическое состояние и химическое поведение вещества. Выделяют также силы Ван-дер-Ваальса, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием, в том числе с участием индуцированных (наведенных) диполей молекул. Если электромагнитные сферы молекул, обозначенные так называемыми Ван-дер-Ваальсовыми радиусами, не перекрываются, то между ними действуют силы притяжения. Сближение молекул на расстояние, меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов, вызывает взаимное отталкивание.

При очень близком сближении молекул на расстояния, соизмеримые с длиной химических связей, срабатывают мгновенные микродиполи «ядро — электрон» и проявляется так называемые дисперсионные силы.

Многие неорганические протонодонорные соединения ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), а также ионогенные вещества (соли, щелочи) в жидком состоянии в большей или меньшей степени распадаются на ионы. Диссоциации определенной части молекул предшествуют ассоциативные процессы, обусловленные образованием водородных связей и диполь-дипольным взаимодействием:



Количественной характеристикой глубины протекания данных процессов является константа автопротолиза ( $K_{\text{авт}}$ ). Например, для воды при  $25^\circ\text{C}$  константа автопротолиза равна

$$K_{\text{авт}} = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

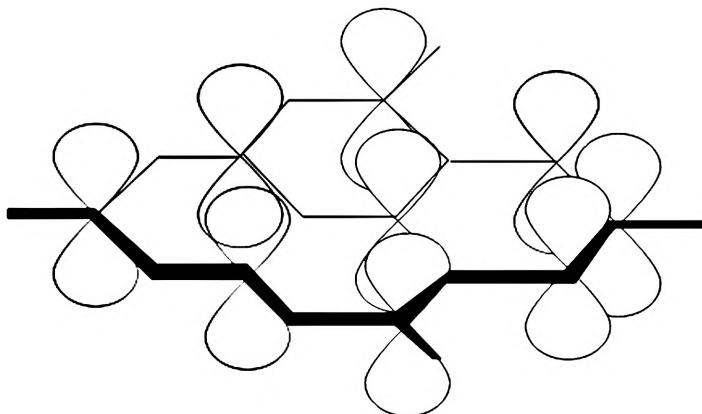
Для серной кислоты и аммиака константы автопротолиза соответственно равны  $2,7 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-22}$ .

## 4.1. Типы кристаллических решеток

В зависимости от природы частиц и сил взаимодействия между ними различают четыре типа кристаллических решеток. Если в узлах

кристаллической решетки находятся атомы, соединенные ковалентными связями, то такие решетки называются **атомными**, или **ковалентными**. Например, в алмазе каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и окружен четырьмя атомами углерода. Ковалентные связи между атомами обуславливают высокую прочность и диэлектрические свойства алмаза.

Вторая аллотропная модификация углерода — графит — представляет собой слоистую структуру, в основе которой лежат конденсированные шестичленные циклы, образованные  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, подобные углеродному каркасу молекулы бензола:



Негибридизованные p-электроны образуют делокализованные  $\pi$ -связи, обуславливающие электронную проводимость графита. Энергия химических связей в плоскости макромолекул намного превосходит силы сцепления между слоями, поэтому графит мягок и легко расслаивается.

Способность кристаллического вещества существовать в виде двух или нескольких кристаллических структур называется **полиморфизмом**. Полиморфизм широко распространен в природе. В частности, несколько кристаллических модификаций имеют  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Атомные решетки характерны для ряда простых веществ неметаллов (S, P, C, Si) и элементов, занимающих промежуточное положение между металлами и неметаллами (Ge, Se, Sb).

**Молекулярные кристаллические решетки** образуют вещества, молекулы которых связаны слабыми силами межмолекулярного взаимодействия — водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса. Прежде всего, это ковалентные соединения —  $S_8$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$ , бслки и др. Такие вещества имеют низкие температуры плавления и кипения, не обладают электрической проводимостью.

**Ионные кристаллические решетки** содержат в узлах ионы противоположного знака. Такие решетки образуют молекулы с ионными или сильно полярными ковалентными связями, например, фториды и хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Прочные ионные связи обеспечивают кристаллам высокие температуры плавления, твердость

и хрупкость. Ионные кристаллы не проводят электричество, а проводимость их расплавов значительно ниже, чем у металлов.

**Металлические кристаллические решетки** образуются катионами металла, расположенными в узлах кристаллической решетки, и связанными обобщенным электронным газом (металлической связью).

Кристаллическую решетку твердого вещества могут образовывать неупорядоченно размещенные частицы двух и большего числа компонентов (твердые растворы). К твердым растворам относятся многочисленные сплавы металлов.

Если твердое вещество при нагревании постепенно размягчается и плавится, не обнаруживая определенной температуры плавления, то оно называется аморфным. Аморфное состояние подобно жидкому характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении частиц. Причем, при нагревании характер их расположения не изменяется. Изменяется лишь их подвижность. Примером аморфного вещества может служить стекло.

## **4.2. Жидкие растворы. Электролитическая диссоциация.**

### **Электролиты. Произведение растворимости**

В общем случае под раствором понимают однофазную (гомогенную) систему, состоящую из двух или более компонентов. Компонент, который в количественном отношении преобладает и при образовании раствора не изменяет своего агрегатного состояния называется растворителем. Растворы бывают газовыми, жидкими и твердыми.

Жидкие растворы, содержащие растворенные вещества в виде индивидуальных молекул или продуктов их диссоциации (ионов, радикалов), называются истинными (молекулярными) в отличие от коллоидных растворов (дисперсных систем), в которых растворенное вещество находится в виде мицелл — сольватированных агрегатов низкомолекулярных частиц или отдельных макромолекул высокомолекулярного (полимерного) соединения.

Истинные растворы классифицируют по ряду признаков:

- 1) по типу растворителя (водные и неводные);
- 2) концентрации растворенного вещества (разбавленные и концентрированные);
- 3) типу растворенного вещества (электролиты и неэлектролиты);
- 4) степени достижения насыщенности (насыщенные и ненасыщенные).

**Растворимость вещества** — это способность его молекул распределяться между молекулами растворителя, количественной мерой которой является коэффициент растворимости — максимальная масса (г) вещества, растворяющаяся в 100 г растворителя при данной температуре. В этом случае раствор называется насыщенным. При меньшей концентрации растворенного вещества раствор будет ненасыщенным.

Медленным охлаждением насыщенных растворов, например, солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и др., можно получить пересыщенный раствор. Встряхивание, перемешивание раствора или введение в него кристалла растворенного вещества могут привести к быстрой кристаллизации избытка вещества. Между осадком и насыщенным раствором устанавливается динамическое равновесие.

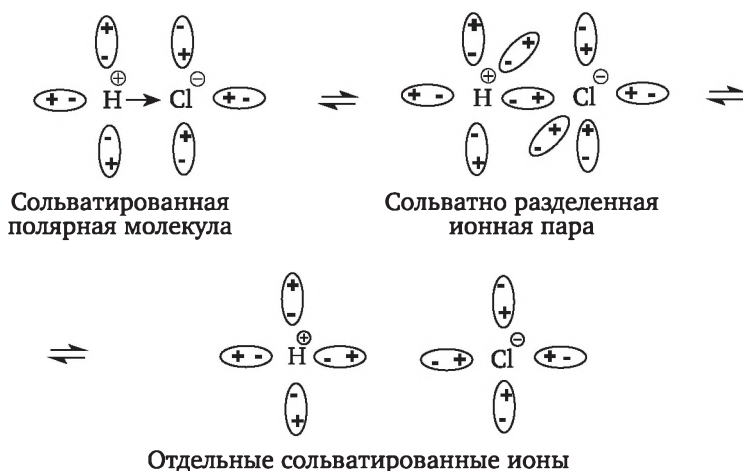
С повышением температуры растворимость твердых и жидких веществ, как правило, увеличивается, а газов — уменьшается.

Полярные и ионные соединения обычно хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, жидкий аммиак, ацетон, диметилсульфоксид, и т. д.), а неполярные соединения — в неполярных растворителях (хлороформ, диэтиловый эфир, бензол, гексан, бензин и т. д.).

Жидкие растворы (далее именуемые как «растворы») подобно жидкостям обладают структурой ближнего порядка. Структура разбавленных растворов ближе к структуре растворителя, а концентрированных растворов — к структуре растворенного вещества.

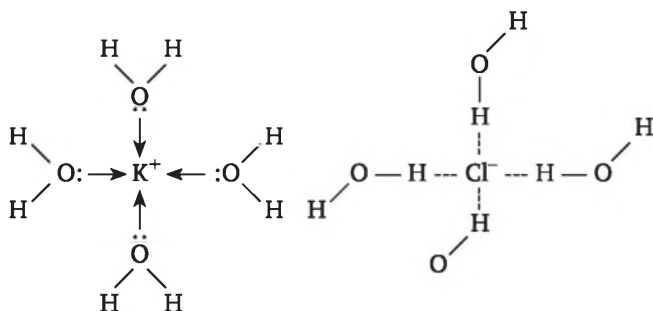
Растворение — это физико-химический процесс разрушения межмолекулярных (межионных) связей растворяемого вещества в результате **сольватации** (англ. *solvation* — растворение), т. е. взаимодействия этого вещества с молекулами растворителя за счет слабых си: диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, донорно-акцепторных и водородных связей. В случае использования в качестве растворителя воды сольватация называется **гидратацией**.

Под влиянием сольватационных сил ионные (например,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) и полярноковалентные ( $\text{H}^\delta+ \rightarrow \text{Cl}^\delta-$ ,  $\text{H}^\delta+ \rightarrow \text{O}^\delta-\text{SO}_3\text{H}$ ) соединения распадаются на ионы. Этот процесс называется **электролитической диссоциацией** (С. Аррениус, 1887):



Сольватированные в водной среде анионы называются аквакомплексами. В аквакомплексах катионы стабилизируются, в основном, за счет донорно-акцепторного взаимодействия с водой, а анионы — водородными связями:





Вокруг аквакомплексов координируются молекулы воды второго слоя, также образующие водородные связи. Гидратированные комплексы могут иметь тетраэдрическую структуру, например,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , или октаэдрическую —  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Часто аквакомплексы столь прочны, что выделяются из растворов в виде кристаллогидратов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и др.

Сложные вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации их на ионы, называются **электролитами**.

Как следует из приведенной выше схемы, диссоциации электролита предшествуют ассоциативные явления и процесс растворения можно представить в виде последовательности стадий:

- 1) ассоциация молекул растворителя с молекулой электролита;
- 2) ионизация последней;
- 3) диссоциация, сопровождающаяся полной сольватацией (гидратацией) образующихся ионов.

Отношение числа молей электролита, продиссоциировавшего на ионы, к общему его количеству называется **степенью электролитической диссоциации** ( $\alpha$ ).

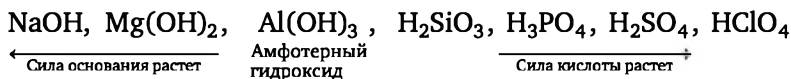
Величина  $\alpha$  зависит от природы электролита и растворителя, концентрации и температуры. Степень диссоциации увеличивается с разбавлением раствора (уменьшением концентрации). При увеличении концентрации повышается вклад ассоциативных процессов, в том числе и межмолекулярных взаимодействий самого электролита (самоассоциации).

По степени электролитической диссоциации электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. При концентрации электролита 0,1 моль/л и комнатной температуре  $\alpha$  для сильных электролитов больше 30 %, а для слабых электролитов — не превышает 3 %.

Сильные электролиты — это подавляющее большинство солей, щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) и многие минеральные кислоты (серная, соляная, азотная и др.). При низкой диэлектрической проницаемости растворителя, растворенное в нем соединение даже с ионной или полярно-ковалентной связью может оказаться слабым электролитом. Так,  $\text{LiCl}$  — сильный электролит в воде, а в спиртовых растворах диссоциирует слабо.

Многие из веществ, химию которых мы будем изучать, — слабые электролиты:  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , карбоновые кислоты, нерастворимые в воде основания и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Электролитами средней силы являются  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ .

На примере ряда гидроксидов элементов третьего периода можно проследить как зависит характер диссоциации вещества от положения элемента в Периодической системе:



В  $\text{NaOH}$  связь  $\text{O—H}$  ковалентная, а связь между катионом натрия и гидроксид-анионом — ионная. Поэтому полярные молекулы воды «атакуют» связь  $\text{Na—O}$  и приводят к ее разрыву. В молекуле хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) связи  $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$  и  $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{Cl}^{\delta+}$  являются ковалентными, но полярность первой значительно выше, что приводит к ее диссоциации с образованием протона.

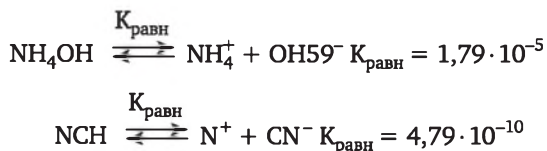
В  $\text{Al(OH)}_3$  полярность связей выравнивается, поэтому данное соединение является амфотерным гидроксидом.

Подобным образом изменяется характер гидроксидов с увеличением порядкового номера в подгруппах. Так, во второй группе (главная подгруппа) сила оснований увеличивается от  $\text{Be(OH)}_2$ , являющегося амфотерным соединением, к  $\text{Ba(OH)}_2$  — сильному основанию. Фосфор (неметалл) образует типичную кислоту —  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , в то время как для  $\text{Bi(OH)}_3$  характерны основные свойства, так как висмут обладает металлическими свойствами. Сила кислородсодержащих кислот при перемещении в группах сверху вниз ослабевает, а бескислородных, наоборот возрастает:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ .

Наиболее сильное ионизирующее действие на растворенные вещества оказывают полярные протогенные растворители (вода, спирты, жидкий аммиак и фтористый водород).

Важным параметром растворителя, влияющим на степень диссоциации молекул электролита, является диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), показывающая во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме. Для воды, диметилформамида, этилового спирта, ацетона и бензола значения  $\epsilon$  составляют соответственно 84,0; 36,7; 24,3; 20,5; 2,3. В воде очень сильно ослабевает электростатическое притяжение ионов, что способствует диссоциации электролитов. В неводных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ионы сильно притягиваются друг к другу, образуя ионные пары и их ассоциаты.

В растворах слабых электролитов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.) доля продиссоциировавших молекул невелика и устанавливается химическое равновесие, которое характеризуется соответствующей константой равновесия (константой диссоциации):



Растворение веществ может сопровождаться выделением теплоты ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или ее поглощением ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). При растворении кристаллических веществ разрушение кристаллической решетки связано с затратами энергии (процесс эндотермический), а сольватация (гидратация) молекул или ионов приводит к освобождению энергии, т. е. выделению теплоты (процесс экзотермический). Суммарный эффект (теплота растворения, кДж/моль) зависит от того, какой из процессов доминирует:

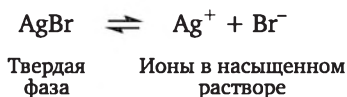
$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{разр. крист}}$$

По сравнению с чистым растворителем растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой. Эти изменения температуры ( $\Delta t$ ) прямо пропорциональны моляльной концентрации ( $C_m$ ) растворенного вещества (количеству вещества в 1 кг растворителя):

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m.$$

Коэффициенты пропорциональности называются соответственно эбуллиоскопической ( $E$ ) и криоскопической ( $K$ ) постоянной растворителя.

Если в воду внести малорастворимое вещество, например, соль, то незначительное ее количество переходит в раствор и диссоциирует, например:



Между твердой фазой и насыщенным раствором устанавливается динамическое равновесие. Согласно закону действия масс

$$\frac{[\text{Ag}^+]_p [\text{Br}^-]_p}{[\text{AgBr}]_{\text{тб}}} = K.$$

Поскольку концентрация вещества в индивидуальной фазе постоянна, т. е.,  $[\text{AgBr}]_{\text{тб}} = \text{const}$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = K \cdot [\text{AgBr}]_{\text{тб}} = \text{const} = \text{ПР (Произведение растворимости)}$$

Значение ПР (справочная величина) — постоянна для каждого малорастворимого электролита при заданной температуре (табл. 4.1).

Таблица 4.1

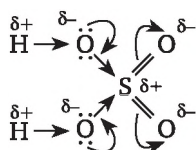
Произведение растворимости некоторых малорастворимых в воде электролитов (при 25°C)

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$		

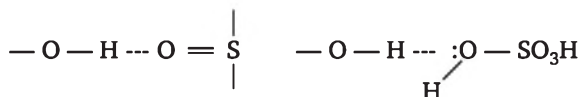
Для однотоипных электролитов при уменьшении ПР растворимость уменьшается. К уменьшению растворимости приводит также введение в раствор одного из ионов, входящих в состав осадка, Например, введение в раствор бромид-анионов (в виде NaBr или другого растворимого бромида) приводит к уменьшению растворимости бромида серебра и, следовательно, концентрации катионов серебра в растворе.

### 4.3. Теории кислот и оснований

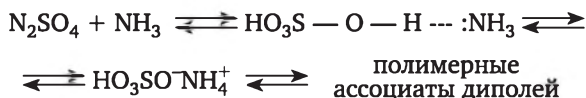
Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, кислоты — это соединения, диссоциирующие с образованием катиона водорода (H<sup>+</sup>), а основания — это соединения, отщепляющие при диссоциации гидроксид-анион (OH<sup>-</sup>). Такие представления, однако, применимы лишь для водных растворов ограниченного ряда веществ. Например, серная кислота в инертном растворителе — нитробензоле, не сольватирующем ионы, не диссоциирует, однако в силу внутримолекулярных электронных эффектов (индукционного и мезомерного)



ковалентные связи H—O в высокой степени поляризованы, что делает H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сильным электрофилом с электронодефицитными центрами на атомах водорода. Молекулы серной кислоты в инертном растворителе ассоциированы за счет водородных связей



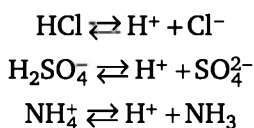
Если в нитробензольный раствор серной кислоты внести какое-либо вещество, молекулы которого обладают неподеленной электронной парой (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и др.), то H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> будет их протонировать:



Аналогично ведут себя другие минеральные кислоты. При этом чем сильнее кислота, тем больше степень ассоциации (равновесие сдвигается вправо), что может быть использовано для количественной оценки силы ряда кислот.

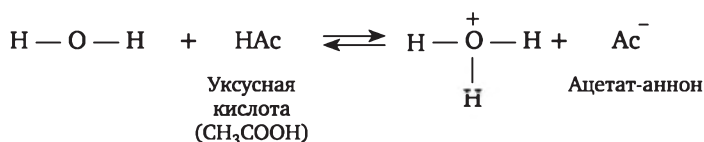
Изучение обменных взаимодействий в неводных средах и в отсутствие растворителя привело к развитию более широких теорий кислот и оснований.

Согласно **протонной теории Бренстеда-Лоури** кислота — это частица (молекула или ион), способная отдавать протон, а основанием является молекула или ион, способная присоединять протон. Кислоты могут быть нейтральными ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), анионными ( $\text{HSO}_4^-$ ) и катионными ( $\text{NH}_4^+$ )



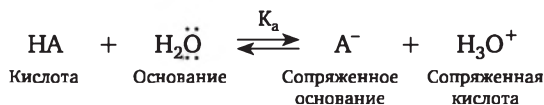
Аналогичную классификацию можно провести и для оснований.

Важно понимать, что протон как кинетически самостоятельная частица в растворах не существует. Обычно он ассоциирован с молекулами растворителя (сольватирован) или с каким-либо основанием. Диссоциация кислоты — это по сути дела перенос протона на молекулу растворителя, например, воды:



Акцептором протона может быть не только вода, но и другие соединения с неподеленными парами электронов — основания Льюиса ( $\text{:NH}_3$ ,  $\text{:NR}_3$ , простые эфиры —  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ , спирты —  $\text{R}-\text{OH}$ ), а также анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.).

В водном растворе кислоты (HA) устанавливается равновесие:

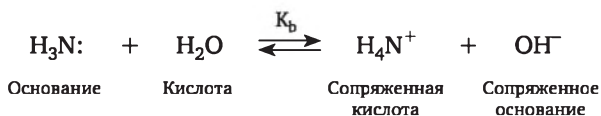


$K_a$  — константа равновесия (индекс а происходит от латинского *acidum* — кислота) определяется следующим выражением:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

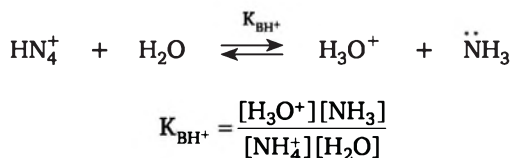
и называется константой кислотности  $K_a$ . Обычно пользуются не величиной  $K_a$ , а ее отрицательным десятичным логарифмом:  $pK_a = -\lg K_a$ . Чем меньше  $pK_a$ , тем больше  $K_a$ , и тем сильнее кислота.

В свою очередь сила основания, например  $NH_3$ , в водном растворе оценивается по состоянию равновесия:



и, соответственно, по величине  $pK_b$ .

Силу основания можно оценить также по константе диссоциации соответствующей ему сопряженной кислоты:



Для водных растворов  $pK_b + pK_{BH^+} = 14$ . Соотношение концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах определяется ионным произведением воды

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

которое выводится из константы ионизации (автопротолиза) воды.

Поскольку масса одного литра воды составляет 1000 г, ее молярная концентрация равна  $1000 / 18 = 55,56$  моль/л, откуда

$$\begin{array}{c}
 [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \cdot 55,56 = 10^{-14} \\
 \text{(ионное произведение воды)}
 \end{array}$$

В чистой воде  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7}$ . На практике часто используют не концентрацию катионов водорода, а ее отрицательный десятичный логарифм — **водородный показатель** (pH). При введении в воду кислоты концентрация катионов водорода возрастает, а концентрация  $OH^-$ -ионов — уменьшается. Например, при  $[H^+] = 10^{-2}$  (pH = 2),  $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ .

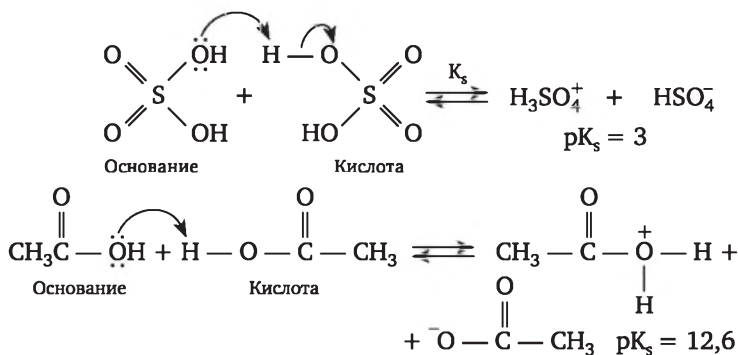
При внесении же в воду основания повышается концентрация гидроксид-анионов, соответственно уменьшается концентрация катионов водорода. Например, при  $[OH^-] = 10^{-3}$  концентрация катионов водорода составит  $10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$ , т. е. pH = 11.

Таким образом, при pH = 7 водная среда нейтральная, при pH < 7 — среда кислая, а при pH > 7 — щелочная.

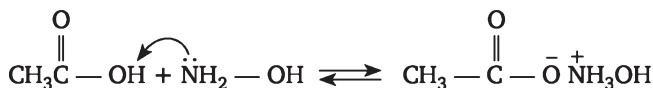
pH водных растворов оценивают с помощью индикаторов — соединений, способных изменять свою окраску в зависимости от кислотности среды. Например, один из наиболее часто употребляемых индикаторов — метилоранж — при pH < 3,1 имеет красную окраску,

а при  $\text{pH} > 4,4$  — желтую. Фенолфталеин характеризуется интервалом  $\text{pH}$  перехода окраски 8,3—10 (в кислой среде — бесцветный, в щелочной — малиновый). Точное значение  $\text{pH}$  определяется потенциометрическим методом.

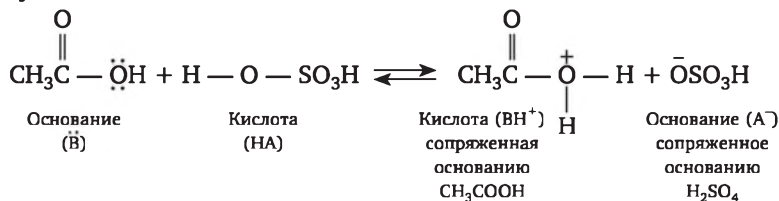
Согласно протонной теории любой протогенный растворитель, как и вода, характеризуется собственной константой диссоциации или автопротолиза и соответственно  $\text{pK}_{\text{авт}}$  или  $\text{pK}_s$  (индекс  $s$  — от англ. *solvent* — растворитель).



Уксусная кислота является донором протона (протогенным реагентом) для более сильного основания, чем она сама:



но выступает в качестве акцептора протона (протофильного реагента) в присутствии более сильной кислоты:



В жидком аммиаке, как основном растворителе, обладающем большим сродством к протону, чем вода, сила Н-кислот возрастает. В аммиачном растворе сильными кислотами становятся  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , усиливаются кислотные свойства спиртов и даже углеводов.

В кислотном же растворителе, например, уксусной кислоте — диссоциация кислот затрудняется, кислоты, сильные в водном растворе, становятся слабыми в среде уксусной кислоты.

Наконец, отметим электронную теорию кислот и оснований Льюиса. Кислоты Льюиса — это вещества, являющиеся акцепторами электронных пар, т. е. обладающие вакантными орбиталями —  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др. Такому определению кислот соответствуют и катионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$  и др.).

Основания Льюиса — доноры электронных пар ( $:\text{NH}_3$ ,  $:\text{NH}_2\text{NH}_2$  и т. д.).



## Глава 5

# ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА. МОЛЬ — МЕРА КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА. ЭКВИВАЛЕНТ И ЭКВИВАЛЕНТНАЯ МАССА. КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Одной из главных характеристик элемента является его атомная масса (по старой номенклатуре — атомный вес). Абсолютные массы атомов чрезвычайно малы. Например, масса атома водорода составляет  $1,674 \cdot 10^{-27}$  кг, кислорода —  $2,667 \cdot 10^{-26}$  кг, углерода —  $1,993 \cdot 10^{-26}$  кг. Пользоваться такими значениями массы неудобно, поэтому химики приняли решение использовать относительные атомные массы ( $A_r$ ). За единицу атомной массы принята  $1/12$  часть массы атома углерода изотопа-12, т. е.,  $1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26}$  кг. Таким образом, относительная атомная масса атома углерода изотопа-12 равна 12 а.е.м. (относительных единиц массы или углеродных единиц). Среднеизотопическая относительная атомная масса элементов указана в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Относительная молекулярная масса вещества ( $M_r$ ) также выражается в а.е.м. и равна сумме среднеизотопических масс составляющих ее элементов.

По международной системе единиц (SI) за единицу количества вещества принят моль. *Моль вещества содержит столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г  $^{12}\text{C}$ , т. е.,  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).* В качестве структурных единиц могут выступать реальные частицы (молекулы, атомы, ионы, протоны, электроны), а также химические связи и эквиваленты. Для химических веществ, имеющих немoleкулярное строение (атомных агрегатов) роль структурной единицы выполняет **формульная единица** (брутто-формула).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется **молярной массой**. Значения относительной молекулярной и молярной массы численно совпадают. Например, относительная молекулярная масса воды равна 18 а.е.м., а молярная массы воды составляет 18 г/моль. Масса ( $m$ ), молярная масса ( $M$ ) и количество вещества ( $n$ ) связаны простым соотношением:

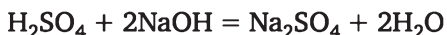
$$n = m/M.$$

Химические соединения вступают во взаимодействия в определенных количественных соотношениях, называемых **стехиометрическими**. Согласно закону эквивалентов, *массы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам*.

**Эквивалентной массой вещества** называется масса одного моля его эквивалента. Эквивалентом вещества называется реальная частица или формульная единица, или же ее часть, эквивалентная одному катиону водорода в реакциях кислотно-основного взаимодействия, одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях или одной валентности в реакциях обменного взаимодействия.

Число, указывающее какая часть молекулы или формульной единицы является эквивалентом вещества, называется **фактором эквивалентности** —  $f_{\text{экв}}$ .

Например, серная кислота в реакции полной нейтрализации отдает два катиона водорода (протона):

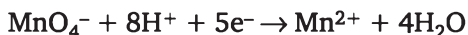


Соответственно фактор эквивалентности серной кислоты равен  $1/2$ , а эквивалентная масса составляет  $1/2 \cdot 98 = 49$  г/моль.

Для перманганата калия, участвующего в реакции



фактор эквивалентности равен  $1/5$ , а эквивалентная масса  $\text{KMnO}_4$  равна  $1/5$  части его молярной массы, т. е.  $1/5 \cdot 158 = 31,6$  г/моль, поскольку  $\text{Mn(VII)}$  присоединяет пять электронов



Важной характеристикой растворов и других многокомпонентных систем является концентрация вещества. В химии чаще всего используют следующие способы ее выражения.

**Молярная концентрация** — количество растворенного вещества в литре раствора ( $C$ , моль/л).

**Моляльная концентрация** — количество вещества в 1 кг растворителя ( $C_m$ , моль/кг).

**Эквивалентная концентрация (нормальность)** — выраженное в молях количество эквивалента, содержащееся в одном литре раствора ( $N$ , моль/л). Например, 0,1 н раствор тиосульфата натрия содержит 0,1 моль  $1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (т. е. эквивалента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) в 1 л.

**Массовая концентрация** — масса вещества в единице объема раствора ( $C_B$ , кг/м<sup>3</sup>, г/л).

**Процентная концентрация** (массовая доля, выраженная в процентах) — масса вещества, содержащаяся в 100 г раствора.

**Титр** — масса растворенного вещества в 1 мл раствора ( $T$ , г/мл).

**Массовая доля** ( $\omega$ ) — отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

**Мольная доля** ( $\alpha$ ) — отношение количества вещества (в молях) к суммарному количеству всех веществ в системе.

**Объемная доля** ( $\varphi$ ) — отношение объема вещества к сумме объемов всех компонентов раствора.

При выполнении расчетов, связанных с реакциями между газами, часто используют газовые законы.

1. **Закон Авогадро** — в равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул. Отсюда вытекает важное следствие — один моль любого газа при нормальных условиях ( $T = 273\text{K}$ ,  $p = 101,325\text{ кПа}$ ) занимает объем 22,4 л.

2. **Закон объемных отношений** (Гей-Люссак) — объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Важной характеристикой газа является его относительная плотность по другому газу, которая определяется как отношение молярных масс газообразных веществ. Чаще всего используется относительная плотность по водороду ( $D_{\text{H}_2} = M/2$ ) или по воздуху ( $D_{\text{возд}} = M/29$ , 29 — средняя молекулярная масса воздуха). Например, относительная плотность азота по воздуху равна  $28 / 29 = 0,97$ , а относительная плотность метана ( $\text{CH}_4$ ) по воздуху равна  $16/29 = 0,55$ .

## Глава 6

# ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИКЕ И КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учение о химическом процессе включает в себя наряду с теорией строения и реакционной способности соединений два относительно самостоятельных раздела физической химии — химическую термодинамику и химическую кинетику.

**Термодинамика** изучает:

- 1) превращение энергии из одной формы в другую;
- 2) энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы и фазовые переходы;
- 3) направление и возможность самопроизвольного протекания процессов.

**Химическая кинетика** исследует течение реакции во времени, влияние различных физических и химических факторов на скорость и механизм гомогенных (однофазных) и гетерогенных реакций, обратимых (равновесных) и необратимых процессов.

### 6.1. Основы химической термодинамики

Выделяют три типа термодинамических систем: изолированные (энерго- и массообмен с окружающей средой невозможен), закрытые (массообмен невозможен, но допускается энергообмен) и открытые (возможен свободный энерго- и массообмен с окружающей средой).

Термодинамическую систему описывает ряд параметров: температура, давление, объем, количество вещества, масса. Функциями состояния системы являются внутренняя энергия ( $U$ ), энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ) и изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса,  $G$ ).

#### 6.1.1. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии)

**Внутренняя энергия системы ( $U$ )** — это сумма всех видов заключенной в ней энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы как материального объекта. Абсолютное значение внутренней энергии системы определить невозможно. Однако можно определить

изменение  $U$  при переходе системы из одного энергетического состояния в другое.

Можно выделить два типа химических процессов: изохорные — протекающие при постоянном объеме (например, в закрытом реакторе) и изобарные — протекающие при постоянном давлении (в открытом реакторе, в природе). В первом случае ( $V = \text{const}$ ) поглощение и выделение теплоты ( $Q_V$ ) при переходе системы из одного состояния ( $U_1$ ) в другое ( $U_2$ ) будет связано только с изменением внутренней энергии:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Во втором случае ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект реакции ( $Q_P$ ) будет складываться из двух составляющих — изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и работы против сил внешнего давления ( $p \Delta V$ ):

$$Q_P = \Delta U + p \Delta V.$$

Данная формула представляет собой одно из выражений **первого начала термодинамики**: *теплота, сообщенная термодинамической системе, идет на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы против сил внешнего воздействия.*

Раскрыв знаки  $\Delta$  и сгруппировав переменные, данное выражение можно представить следующим образом:

$$Q_P = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_P = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина ( $U + pV$ ), называемая **энтальпией ( $H$ )**, — это изобарная функция состояния системы, учитывающая наряду с внутренней энергией ( $U$ ) ее потенциальные возможности выполнять некоторую работу при переходе из одного состояния ( $H_1$ ) в другое ( $H_2$ ) в результате изменения объема.

Таким образом, если при изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ), то в условиях изобарного процесса тепловой эффект равен изменению энтальпии системы ( $\Delta H$ ).

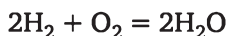
### 6.1.2. Термохимические расчеты

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**.

Химические процессы, которые протекают с выделением теплоты, называются экзотермическими, а с поглощением теплоты — эндотермическими. В термохимии тепловой эффект химической реакции выражают через изменение энтальпии термодинамической системы. Для эндотермических реакций  $\Delta H$  положительно, для экзотермических — отрицательно.

Химические уравнения, для которых указан тепловой эффект реакции, называются термохимическими. Значение  $\Delta H$  приводят после уравнения реакции и относят к числу молей веществ, обозначенных стехиометрическими коэффициентами. В термохимических уравнениях отмечают также фазовое состояние веществ: к — кристаллическое, ж — жидкое, г — газообразное, р — растворенное. Обычно изменение энтальпии приводится для стандартных условий:  $T = 25^\circ\text{C}$  (298 К),  $p = 101,3$  кПа (1 атм) — т. е., указывается стандартный тепловой эффект —  $\Delta H^\circ$ . Другие условия оговариваются. Например,  $\Delta H^\circ_{1000}$  означает, что тепловой эффект определен или рассчитан для  $1000^\circ\text{C}$ .

Химическому уравнению горения водорода



соответствует термохимическое уравнение



Та же реакция с образованием жидкой воды описывается следующим термохимическим уравнением:



Одной из важнейших термодинамических характеристик вещества является его **стандартная энтальпия (теплота) образования** —  $\Delta H^\circ_f$ , которая определяется как изменение энтальпии в процессе образования одного моля вещества из термодинамически устойчивых простых веществ в стандартных условиях (индекс f — от англ. formation — образование). Фактически тепловые эффекты рассмотренных выше реакций представляют собой стандартные теплоты образования газообразной и жидкой воды:

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,8 \text{ кДж}$$

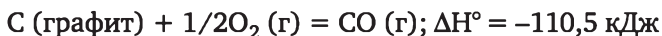
В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса** — *тепловой эффект химической реакции определяется конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути проведения процесса*. Расчеты выполняются на основании трех следствий из закона Гесса.

**Следствие первое** — с термохимическими уравнениями можно проводить алгебраические действия. При этом, комбинируя уравнения с известными тепловыми эффектами, можно получить уравнение реакции, тепловой эффект которой неизвестен. Например, тепловой эффект образования оксида углерода (II) из кислорода и графита можно рассчитать, комбинируя уравнение образования оксида углерода (IV) из кислорода и графита и уравнение горения оксида углерода (II):

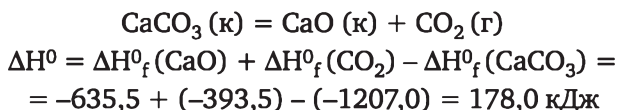




При вычитании второго уравнения из первого получим



Следствие второе — тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ. Стандартные теплоты образования многих веществ приведены в справочниках. Рассмотрим для примера расчет теплового эффекта реакции термического разложения карбоната кальция:



Следствие третье — тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции. Такой способ расчета теплового эффекта удобно применять для реакций с участием органических веществ.

### 6.1.3. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса

Молекулам, атомам, ионам и другим частицам свойственно беспорядочное движение. Поэтому термодинамические системы стремятся перейти из более упорядоченного к менее упорядоченному состоянию. Например, газ, выпущенный из баллона в одном углу комнаты, будет распространяться по всему объему помещения.

Количественной мерой неупорядоченности является энтропия ( $S$ ) — термодинамическая функция, определяемая по формуле

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)),  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $W$  — термодинамическая вероятность системы, которая определяется как число микросостояний, соответствующее ее определенному макросостоянию. Величины  $W$  колоссальны, поскольку число микросостояний (расположений частиц в системе) неисчислимо множество. Однако в отличие от энтальпии и внутренней энергии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически. Измеряется  $S$  в Дж/К, а отнесенная к молю вещества — в Дж/(моль·К) (К — Кельвин — единица абсолютной шкалы температур).

Значение энтропии вещества, как критерий оценки вероятности его состояния, принято относить к определенным условиям. Энтропию, вычисленную при 25°C и давлении 101,3 кПа (1 атм), называют стан-



дартной энтропией ( $S_{298}^0$ ). Для многих веществ в различных фазовых состояниях значение  $S_{298}^0$  приведены в справочной литературе. Например, для газообразного, жидкого и твердого состояния воды значения стандартной энтропии составляют соответственно 188,7; 70,1; 39,3 Дж/(моль·К), что указывает на рост упорядоченности системы при переходе от газообразного к жидкому и кристаллическому состоянию.

Для интерпретации закономерностей химических процессов часто используется изменение энтропии системы ( $\Delta S$ ), как разность между значениями энтропии конечного и начального состояния. Стремление системы перейти в состояние с максимальной вероятностью отражает **второе начало термодинамики**: *процессы, не сопровождающиеся тепловым эффектом, самопроизвольно идут в сторону увеличения энтропии системы.*

В любом химическом процессе противостоят две тенденции. С одной стороны в системе проявляются деструктивные тенденции, направленные на разрыв связей и увеличение ее неупорядоченности в целом ( $\Delta S > 0$ ), а с другой — система стремится к понижению энергии ( $\Delta H < 0$ ), сближения и объединения частиц за счет образования прочных связей.

В качестве количественного критерия принципиальной осуществимости процесса (при  $p$  и  $T = \text{const}$ ) используется изменение изобарно-изотермического потенциала  $G$  (свободной энергии Гиббса), которое определяется следующим соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Процесс принципиально может быть реализован при данных  $p$  и  $T$ , если соблюдается неравенство  $\Delta G_{p,T} < 0$ . Если же  $\Delta G_{p,T} > 0$ , то проведение процесса принципиально невозможно. В состоянии равновесия  $\Delta G_{p,T} = 0$ ; энтальпийный ( $\Delta H$ ) и энтропийный ( $T\Delta S$ ) факторы уравнивают друг друга ( $\Delta H = T\Delta S$ ).

Следует однако подчеркнуть, что принципиальная возможность протекания процесса не всегда означает легкость его практической реализации, поскольку последняя зависит от ряда факторов, в том числе кинетического и стерического.

На практике часто используют наряду с  $\Delta H_f^0$  величину  $\Delta G_f^0$  — энергию Гиббса образования соединения из простых веществ (при стандартных условиях —  $\Delta G_{f,298}^0$ ). Большое отрицательное значение  $\Delta G_f^0$  указывает на малую реакционную способность соединения. Например, для очень инертного в химическом отношении тетрафторида углерода  $\text{CF}_4$   $\Delta G_f^0 = -888$  кДж/моль, в то время как для  $\text{CBr}_4$  эта величина равна 69 кДж/моль.

Из трактовки физического смысла энтропии, данной Л. Больцманом, следует, что рост энтропии сопровождается увеличением молекулярного хаоса. Однако статистическое выражение свойств энтропии по Больцману не универсально и работает в узком смыслообразую-

щем интервале, поскольку оно касается закрытых систем и выведено на модели, в которой все взаимодействия частиц сводятся к упругим соударениям друг с другом и стенками сосуда (идеальный газ), а все остальные взаимодействия игнорируются.

Термодинамика биологических процессов приобретает новые черты. Это обусловлено прежде всего тем, что многообразные формы жизни развиваются в открытых системах, прямо или косвенно связанных с потреблением солнечной энергии. Кроме того, спецификой живой материи является не упорядоченность, а высокий уровень организации, поддержание которого во времени требует затрат энергии, поступающей извне. Еще одна особенность живого — гомеостаз всей системы и отдельных ее частей, как совокупность биохимических процессов, развивается на матрице «молекул и макромолекул жизни» (белков, нуклеиновых кислот, углеводов и др.). При этом изменение энтропии контролируется безэнтропийными сигнально-информационными процессами, имеющими биополевую (электромагнитную, квантовую) природу.

В связи с изложенным выше термодинамический подход к проблеме сущности жизни, начало которому было положено известным изречением Л. Больцманом (1886 г.) о том, что всеобщая борьба за существование — это борьба за отрицательную энтропию (имеется в виду понижение энтропии системы, выражаемое отрицательными значениями  $\Delta S$ ) требует своего критического анализа и развития. В частности, в новейшем направлении термодинамики — синергетике (И. Пригожин, И. Стенгерс) постулируется возможность возникновения упорядоченных структур из хаоса, и поддержание этой упорядоченности за счет роста энтропии окружающей среды.

## 6.2. Основы химической кинетики

### 6.2.1. Понятие о скорости химической реакции

Основным понятием химической кинетики является **скорость химической реакции**, которая определяется как число элементарных актов химического взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства. Поскольку мерой количества вещества является моль, то скорость гомогенной реакции можно определить как изменение количества одного из реагирующих веществ или какого-либо продукта реакции ( $n$ ) в единице объема ( $V$ ) за единицу времени ( $t$ ), т. е., как изменение концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени.

$$v_{\text{гомо}} = \frac{n_2 - n_1}{V(t_2 - t_1)} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}; v_{\text{гомо}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Начальные и текущие концентрации реагентов и продуктов реакции определяют с помощью химических или физических методов анализа.

Для гетерогенной реакции, т. е. реакции, протекающей на поверхности раздела фаз, роль реакционной среды выполняет поверхность раздела фаз. Поэтому скорость гетерогенной реакции измеряется количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции ( $\Delta n$ ) за единицу времени на единице площади ( $S$ ) поверхности раздела фаз.

$$v_{\text{гетеро}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}.$$

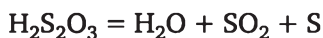
### 6.2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры

Зависимость скорости химической реакции от концентрации регламентируется законом действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867). *При постоянной температуре скорость одностадийной гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.* Например, для реакций



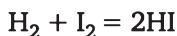
зависимость скорости от текущих концентраций реагентов (обозначаются квадратными скобками) имеет следующий вид:  $v = k [A][B]$ ;  $v = k [B]^2$ , где  $k$  — константа скорости, физический смысл которой можно определить как скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ называется **порядком реакции** по данному веществу. Сумма показателей степеней при концентрациях всех реагирующих веществ называется **общим порядком реакции**.

Важной характеристикой реакции является ее **молекулярность** — число частиц, принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия. Реакции, сводящиеся к превращению одной частицы (распад, изомеризация), называются мономолекулярными и являются реакциями первого порядка. В качестве примера такой реакции можно привести распад тиосерной кислоты:



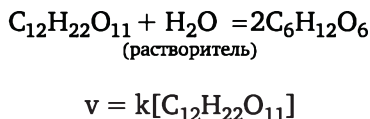
$$v = k[H_2S_2O_3]$$

Реакция, скорость которой контролируется непосредственным взаимодействием двух частиц, называется бимолекулярной. Такая реакция является реакцией второго порядка, например,

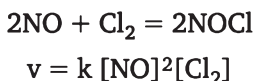


$$v = k [H_2][I_2]$$

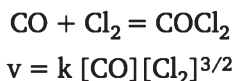
В том случае, когда концентрация одного из реагентов очень велика и поэтому при реакции практически не изменяется, бимолекулярные реакции можно рассматривать как реакции первого, точнее псевдо-первого порядка. Примером реакции такого типа является гидролиз сахарозы:



Реакции, идущие с одновременным участием трех частиц, называются тримолекулярными. Они крайне редки, потому, что одновременное столкновение трех частиц имеет очень малую вероятность, и обычно описываются кинетическим уравнением третьего порядка, например,



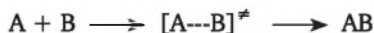
Следует отметить, что закон действующих масс применим только для одностадийных реакций, для которых кинетическое уравнение совпадает с химическим уравнением. Большинство же реакций многостадийны, т. е. реализуются как цепочка отдельных стадий. Так, казалось бы, простая реакция горения водорода ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ) реализуется в несколько бимолекулярных стадий, протекающих по радикальному механизму. В подобных случаях формальный порядок реакции, который определяется экспериментально, может принимать дробные значения, например,



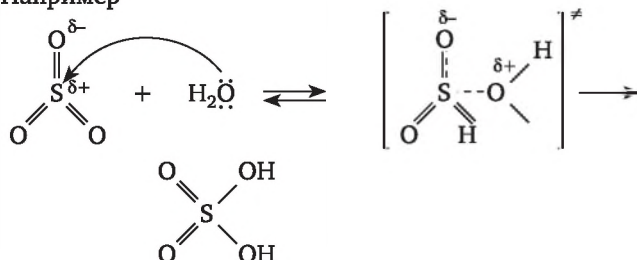
Зависимость скорости реакции от температуры отражает **правило Вант-Гоффа**: для большинства химических реакций с повышением температуры на каждые десять градусов скорость реакции увеличивается в 2—4 раза (температурный коэффициент скорости реакции).

### 6.2.3. Понятие об активированном комплексе. Энергия активации

Любое химическое превращение сопровождается перераспределением электронной плотности между взаимодействующими частицами. Данный процесс требует определенного времени и энергетических затрат. Поэтому на пути от исходных веществ к продуктам реакции система реагирующих частиц неизбежно проходит через некое переходное состояние, которое получило название активированного комплекса (обозначается квадратными скобками и символом ‡).



Например



Для бимолекулярных реакций активированный комплекс — это ассоциат реагирующих частиц, в котором синхронно происходит разрыв старых и образование новых связей. Время жизни активированного комплекса чрезвычайно мало (порядка  $10^{-13}$  с), но именно его параметры во многом определяют течение химического процесса. При образовании активированного комплекса система преодолевает своеобразный энергетический барьер (рис. 6.1), высота которого называется энергией активации. Таким образом, **энергия активации** — это энергия, необходимая для перевода реагирующих частиц в состояние активированного комплекса.

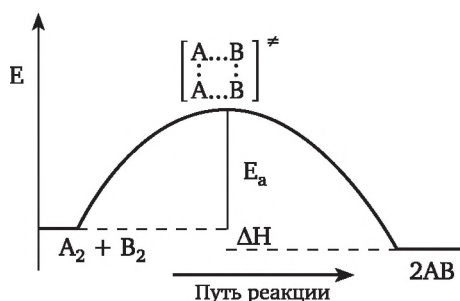


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма хода реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$

Переход от состояния активированного комплекса к продуктам реакции осуществляется очень быстро и сопровождается понижением энергии системы. При этом если энергия продуктов реакции ( $E_2$ ) меньше энергии исходных реагентов ( $E_1$ ), суммарный процесс сопровождается выделением энергии, т. е. реакция является экзотермической ( $\Delta H < 0$ ). И наоборот, реакция будет эндотермической, т. е. будет протекать с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ), если  $E_2 > E_1$ .

Влияние энергии активации, а также температуры на скорость реакции, а точнее — на ее константу ( $k$ ) выражается уравнением Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ или } \ln k = \ln A - E_a/RT,$$

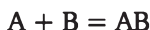
где  $A$  — предэкспоненциальный множитель или фактор частоты эффективных столкновений частиц;  $e$  — основание натурального логарифма.

По уравнению Аррениуса видно, что наряду с температурой определяющее влияние на константу скорости в ряду однотипных реакций оказывает величина энергии активации.

#### 6.2.4. Катализ

Катализ — это явление значительного увеличения скорости реакции, вызванное незначительными добавками к реакционной смеси катализатора (0,1—5 % от количества основного реагента). Последний в результате реакции не расходуется и в химическом отношении (в идеальном случае) не изменяется. Реакцию может ускорять один из ее продуктов. Данное явление называется автокатализом. По фазовому состоянию различают гомогенный и гетерогенный катализатор. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, а гетерогенный составляет самостоятельную фазу. В последнем случае катализ осуществляется на поверхности раздела фаз.

Механизм действия гомогенного катализатора заключается в образовании промежуточных комплексов с реагирующими веществами. Например, для реакции



в присутствии катализатора (Kat) процесс реализуется по схеме



В конце реакции катализатор освобождается и может вступать в новый цикл превращений. Изменение энергии системы для каталитической реакции представлено на рис. 6.2, из которого очевидно, что энергия активации каждой из ее стадий меньше, чем энергия активации реакции без участия катализатора.

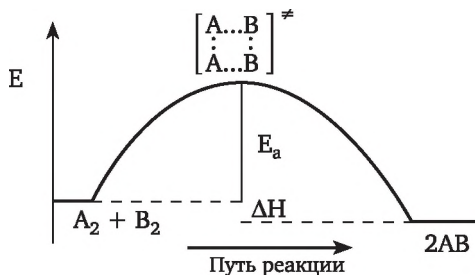


Рис. 6.2. Энергетическая диаграмма хода реакции  $A + B = AB$ :  
а — без катализатора; б — с катализатором

Чаще всего в химической практике используют кислотный или основной катализ. В первом случае в качестве катализаторов выступают Н-кислоты и кислоты Льюиса ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), а во втором — основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$  и др.).



В ряде случаев четко проявляется бифункциональный характер катализа, поскольку и кислоты (НА) и основания (МОН) заключают в себе как кислотную ( $H^+$ ,  $M^+$ ), так и основную ( $OH^-$ ,  $A^-$ ) компоненты. Ряд реакций, в частности полимеризацию, проводят в условиях металло-комплексного катализа, осуществляемого обычно смесями кислот Льюиса, например,  $(TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3)$ .

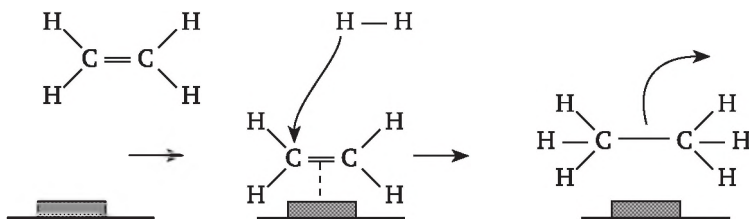
Все рассмотренные выше катализаторы способствуют гетеролитическим (ионным) реакциям, в которых электроны перемещаются парами. В предельном случае в качестве интермедиатов образуются ионы (катионы и анионы).

Вещества, которые стимулируют образование радикалов и ускоряют химические превращения радикального типа, называются инициаторами. Например, ионы двухвалентного железа ускоряют радикальный распад пероксида водорода



Образовавшийся радикал  $OH^\cdot$  начинает цепь радикальных превращений.

Механизм действия гетерогенного катализатора более сложен и включает стадию адсорбции одного из реагентов на активных центрах поверхности раздела фаз. При этом он определенным образом ориентируется по отношению к матрице катализатора. После взаимодействия реагентов образуется новое вещество, вследствие чего нарушается принцип геометрического соответствия реагента и активного центра катализатора, продукт реакции десорбируется, освобождая место для новой молекулы субстрата (реагента). Схематически принцип действия гетерогенного катализатора представлен на рис. 6.3.

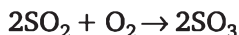


**Рис. 6.3. Механизм действия гетерогенного катализатора на примере реакции гидрирования**

Часто используют катализаторы, закрепленные (иммобилизованные) на поверхности какого-либо сорбента, например, цеолита, что облегчает вывод его из реакционной среды с целью замены или регенерации.

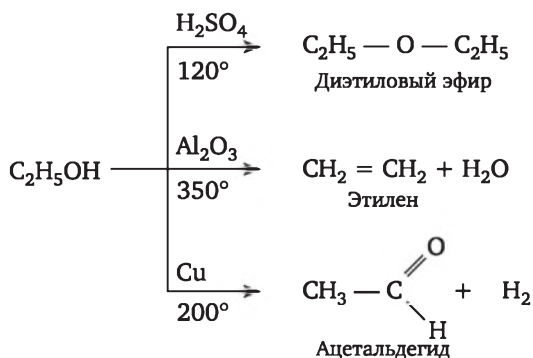
Вещества, усиливающие действие катализатора, называются промоторами (активаторами). Так, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов значительно повышает активность  $V_2O_5$ , катализирующего окисление оксида серы (IV)





В то же время незначительные примеси некоторых веществ могут снижать или полностью подавлять активность катализатора. Например, сернистые соединения являются каталитическими ядами в процессах переработки нефти.

Важнейшим требованием к катализатору является селективность (избирательность) его действия. Так, в зависимости от типа катализатора и условий проведения реакции, этиловый спирт может дать разные продукты:



Явление замедления или даже полного прекращения реакции под влиянием добавок каких-либо веществ называется ингибированием.

В биогенных процессах функционируют природные антиоксиданты — ингибиторы процессов окисления. Важнейшей практической задачей является поиск эффективных ингибиторов коррозии, окислительной деструкции полимеров, пищевых продуктов и т. д.

Биохимические процессы живой природы немыслимы без так называемого ферментативного катализа. Ферменты (энзимы) — это катализаторы биохимических реакций. Все они имеют белковую природу, содержат активные центры, включающие зачастую катион металла и характеризуются следующими признаками:

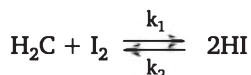
- высочайшей эффективностью (ускоряют реакции в миллионы раз);
- стереоселективностью (реагент со строго определенной геометрией молекулы укладывается в нишу с активным центром фермента по принципу «ключ — замок»);
- субстратной избирательностью — фермент обслуживает строго определенные классы соединений и типы реакций (гидролиз, декарбоксилирование и т. д.).

#### 6.2.5. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Все реакции в некоторой мере условно можно разделить на обратимые и необратимые. Необратимые реакции идут в одном направлении до полного расходования одного из реагирующих веществ. Примером такой реакции может быть растворения цинка в соляной кислоте.

Обычно такие реакции связаны с выводом из реакционной среды одного из продуктов реакции, например, в виде газа или осадка.

Обратимыми называются реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях. Примером такой реакции является взаимодействие водорода с йодом. Реакция имеет довольно высокую энергию активации (порядка 170 кДж/моль) и протекает только при высоких температурах (около 400°C):



Уменьшение концентрации йода и водорода с течением времени ведет к уменьшению скорости прямой реакции ( $v_1$ ). В то же время, по мере накопления йодоводорода скорость его распада ( $v_2$ ) увеличивается. В тот момент, когда скорости прямой и обратной становятся равными ( $v_1 = v_2$ ), в системе наступает состояние химического равновесия.

Важнейшей характеристикой химического равновесия является **константа химического равновесия (K)**:

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

По величине **K** судят о степени (глубине) протекания процесса. Формула константы равновесия выражает одну из формулировок рассмотренного ранее закона действующих масс: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению равновесных концентраций исходных веществ является величиной постоянной.*

Химическое равновесие динамично — прямая и обратная реакции протекают непрерывно. В то же время оно подвижно, так как смещается влево или вправо за счет каких-либо внешних воздействий (изменения температуры, давления, концентрации одного из веществ). Направление смещения равновесия определяется по принципу Ле-Шателье. *Если на систему, находящуюся в состоянии динамического равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону процесса, противодействующего оказанному воздействию.*

Рассмотрим применение принципа Ле-Шателье на конкретном примере:



1. Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ (азота или водорода) будет способствовать ускорению прямой реакции, направленной на его расходование, т. е., равновесие сместится вправо.

Соответственно увеличение концентрации аммиака нарушит равновесие за счет ускорения обратной реакции.

2. Увеличение температуры будет смещать равновесие в сторону обратной реакции, идущей с поглощением теплоты. Прямая и обратная реакция имеют численно одинаковый, но противоположный по знаку, тепловой эффект.

3. Увеличение давления сместит равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением числа молей газообразных веществ, т. е. вправо.

Химическое равновесие не смещается под действием катализатора, поскольку катализатор в равной мере ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Тем не менее катализатор ускоряет момент установления равновесия в системе.

## Глава 7

# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

На основании изложенной выше информации можно сделать некоторые общие выводы о сущности химических реакций. Химическая реакция — это перераспределение электронов в системе реагентов, в результате которого одни вещества превращаются в другие. Реагенты подразделяются на электрофильные (электронодефицитные) и нуклеофильные (электроноизбыточные).

Движущим фактором реакции является поляризация (в предельном случае — ионизация) молекул реагентов, которые сближаются и соответствующим образом ассоциируются, обеспечивая возможность перекрывания определенных молекулярных орбиталей (высших занятых МО одного реагента и низших вакантных орбиталей другого). Далее образуется активированный комплекс (промежуточное состояние), быстро распадающийся на конечные продукты.

Реагенты зачастую требуют активации катализатором или инициатором. Источником энергии, необходимой для преодоления энергетического барьера реакции, является тепловые движения реагирующих частиц.

Кроме нагревания стимулирующее действие на реакции могут оказывать облучение видимым или ультрафиолетовым светом, давление, ионизирующее излучение, ультразвуковое или механическое воздействие.

Химические реакции подчиняются определенным стехиометрическим законам (сохранения массы, постоянства состава вещества, эквивалентов) и контролируются рядом факторов, в том числе:

- 1) термодинамическим фактором (энтальпия, энтропия, изобарно-изотермический потенциал);
- 2) стерическим фактором (пространственная совместимость реагентов);
- 3) кинетическим фактором (скорость реакции, энергия активации, частота эффективных соударений).

Химические реакции классифицируют по ряду признаков.

- I. По тепловому эффекту: экзотермические и эндотермические.

II. По фазовому составу реакционной массы:

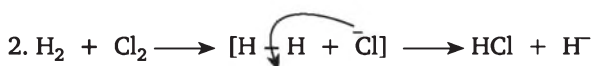
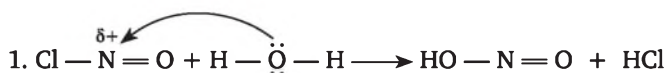
- 1) гомогенные (однофазные);
- 2) гетерогенные (реакционная масса содержит несколько фаз).

III. По молекулярности стадии, ответственной за общую скорость процесса:

- 1) мономолекулярные;
- 2) бимолекулярные;
- 3) тримолекулярные.

IV. По способу разрыва связей:

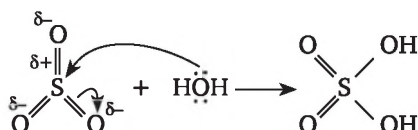
- 1) гетеролитические (1);
- 2) гомолитические (2).



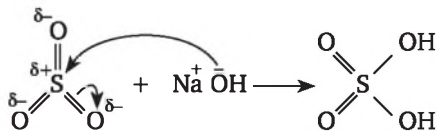
Длинные изогнутые стрелки указывают на направление перемещения электронной плотности в процессе атаки одного реагента на другой с образованием в конечном итоге связи между атомами, несущими реакционноспособные центры. Изогнутая стрелка на связи Cl—N в динамике реакции означает вытеснение пары электронов на атом хлора с образованием его аниона (уходящего нуклеофила).

V. По механизму:

- 1) реакции присоединения (соединения):

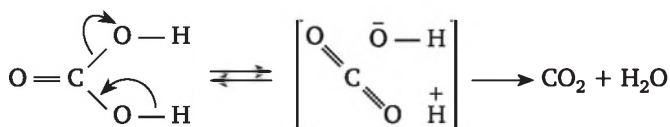


Значительно быстрее эта реакция пойдет при использовании в качестве нуклеофила не электронейтральной молекулы воды, а гидроксид-аниона:



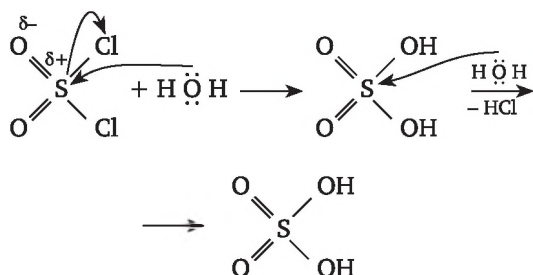
Реакции этого типа связаны с присоединением нуклеофильных или электрофильных реагентов по  $\pi$ -связям;

- 2) реакции разложения (элиминирования, отщепления):

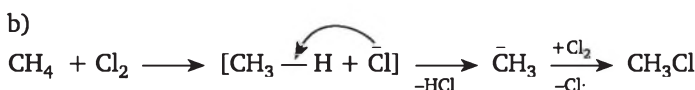


В противовес реакциям присоединения эти реакции приводят к образованию  $\pi$ -связей и в итоге — кратных (двойных или тройных) связей;

3) реакции замещения: а) нуклеофильное замещение (один нуклеофил замещает другой):



б) электрофильное замещение (один электрофил замещает другой): гетеролитическое (а) и гомолитическое (радикальное) (б):



4) обменные ионные реакции. Реакции обмена ионов являются разновидностью реакций замещения и протекают с большими скоростями. Обычно это равновесные реакции, однако в отдельных случаях равновесие смещается вправо практически до конца. В частности, к необратимым относятся реакции, идущие с выделением осадка, газообразных (летучих) веществ, слабо диссоциирующих электролитов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ) или комплексных ионов, например,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ;

5) перегруппировки:

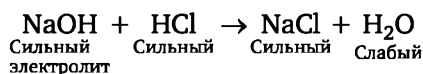


## 7.1. Ионные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

Реакции электролитов в растворах можно рассматривать как взаимодействие ионов, которое осуществляется с очень большими скоростями. Для описания таких реакций используются наряду с молекулярными уравнениями ионные уравнения. Последние отражают суть изменений, которые происходят в растворах электролитов.

В зависимости от силы и растворимости электролитов их реакции либо идут до конца, либо являются обратимыми и быстро достигают равновесия.

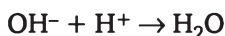
Рассмотрим пример реакции нейтрализации:



Среди реагирующих веществ и продуктов реакции только вода является слабым электролитом. Поэтому данное уравнение можно записать следующим образом:

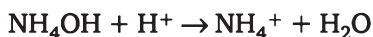
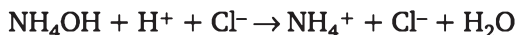
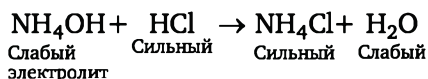


Сократив одинаковые ионы в правой и левой частях уравнения, получаем его сокращенную форму, в полной мере отражающую суть реакции нейтрализации:



Образование слабого электролита, выводящего ионы из зоны взаимодействия, приводит к тому, что реакция идет до конца.

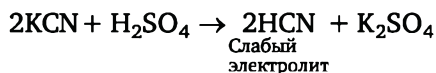
Заменим сильный электролит (NaOH) на слабый (NH<sub>4</sub>OH):



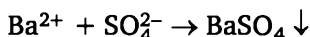
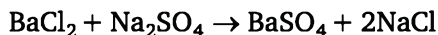
В этом случае реакция уже не идет до конца, так как слабый электролит имеется как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции. В результате устанавливается равновесие между двумя конкурирующими процессами, ведущими к образованию слабых электролитов. Отметим, однако, что вода диссоциирует значительно слабее, чем NH<sub>4</sub>OH, поэтому равновесие все же сильно сдвинуто вправо.

Можно выделить четыре типа обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в направлении образования продуктов реакции.

1. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов. Наряду с рассмотренной ранее реакцией нейтрализации отметим реакцию вытеснения слабой кислоты из ее соли сильной кислотой:

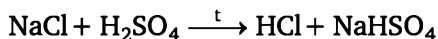


2. Реакции с образованием осадка:



3. Реакции с выделением легколетучих, в том числе и газообразных веществ:





4. Реакции, идущие с образованием слабо диссоциирующих комплексных ионов, например:

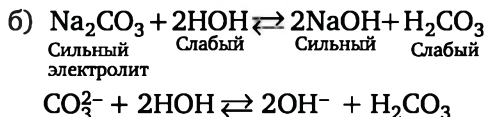
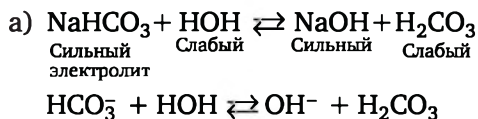


Важное место среди обменных реакций занимает гидролиз (от греческих слов «гидро» — вода, «лизис» — разложение). Гидролиз — это обменное взаимодействие (химическая реакция) вещества с водой как реагентом. Гидролизу подвергаются различные классы соединений (соли, жиры, белки, углеводы и т. д.). Гидролиз солей приводит к образованию оснований и кислот, т. е. эта реакция, обратная нейтрализации.

Различают четыре случая взаимодействия солей с водой.

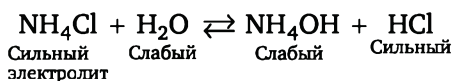
1. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  и т. д.) гидролизу не подвергается. Растворы таких солей нейтральны ( $\text{pH} = 7$ ).

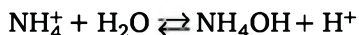
2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, в водном растворе дает щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ):



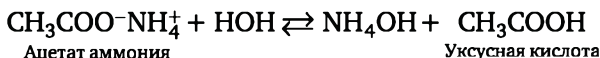
В данных случаях гидролиз обусловлен тем, что анион слабой кислоты является сравнительно сильным основанием Бренстеда и связывает протон, генерируемый водой, освобождая таким образом гидроксид-анион. Накапливающиеся в растворе гидроксид-анионы придают ему щелочную реакцию. Как видно из уравнения в растворах кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) среда более щелочная (образуется два аниона  $\text{OH}^-$ ), чем в растворе питьевой соды ( $\text{NaHCO}_3$ ) (в уравнении — один гидроксид-анион).

3. Если соль образована слабым основанием и сильной кислотой ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), то ее водный раствор имеет кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ), так как катион слабого основания связывает гидроксид-анионы, увеличивая в растворе концентрацию протонов:



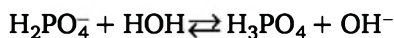
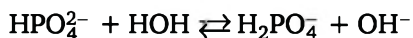
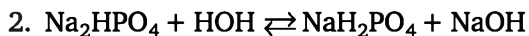
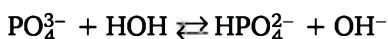
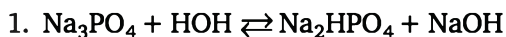


4. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуеться по катиону и аниону:



В зависимости от сравнительной силы образующихся кислоты и основания растворы этих солей могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию.

Если соль образована многозарядным катионом слабого основания или многозарядным анионом слабой кислоты, то гидролиз протекает ступенчато:

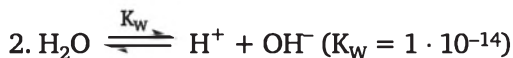
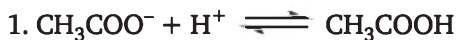


Вторая и третья ступени гидролиза выражены гораздо слабее первой, в связи с чем ими обычно пренебрегают.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза ( $h$ ) и константой гидролиза ( $K_h$ ). **Степень гидролиза** — это отношение количества вещества (в моль), подвергшегося гидролизу, к общему количеству вещества в растворе. Для солей, образованных сильной кислотой и сильным основанием, она равна нулю. Если же один из солеобразующих компонентов слабый, то  $h > 1\%$ . Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, степень гидролиза приближается к 100 %. Например, гидролиз сульфидов и карбонатов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  приобретает необратимый характер, чему способствует выпадение соответствующих гидроксидов в осадок. Гидролиз можно усилить разбавлением раствора, повышением температуры, удалением какого-либо продукта реакции, а также изменением кислотности раствора.

Гидролиз следует рассматривать как обратимый процесс. Константу гидролиза соли ( $K_h$ ) можно выразить через ионное произведение воды и константы диссоциации слабой кислоты и основания, на основе которых эта соль образована. Например, при гидролизе ацетата натрия формально можно принять, что ионы соли  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$  взаимодействуют с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , продуцируемыми водой. Однако при этом только ацетат-ионы связывают протоны с образованием слабого элек-

тролита ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), вызывая диссоциацию новых молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Как видно, установление равновесия контролируется двумя равновесными реакциями:



Суммируя эти уравнения, получаем ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Согласно закону действующих масс

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

Поскольку  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ,

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K$$

Выражаем  $[\text{OH}^-]$  через ионное произведение воды —  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Тогда

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Однако  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}$ , где  $K_a$  — константа диссоциации уксусной кислоты. Таким образом, .

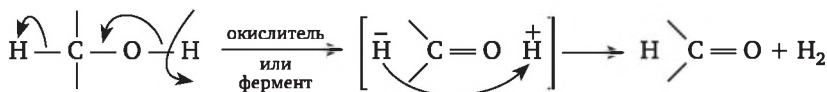
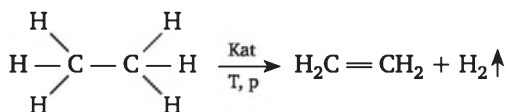
Рассуждая аналогично, можно показать, что в случае гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, , а при гидролизе соли слабой кислоты и слабого основания .

## 7.2. Окислительно-восстановительные реакции

В основе многих реакций лежит передача электронов одним реагентом (донором, восстановителем) другому (акцептору, окислителю). Восстановитель, отдавая электроны, окисляется, а окислитель, присоединяя электроны, восстанавливается. Таким образом, процессы окисления и восстановления неразрывно связаны, хотя часто химики акцентируют внимание на процессе целевого назначения (например, окисление аммиака, восстановление серебра и т. д.). Представим себе

горящее в костре полено. В основе химии данного процесса лежит захват кислородом электронов, образующих связи C—C и C—H в клетчатке древесины, с образованием в конечном итоге CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Энергообразующие процессы живой материи также связаны с образованием CO<sub>2</sub> за счет декарбоксилирования карбоновых кислот и «сжигания» водорода кислородом в дыхательной цепи (в митохондриях клетки).

Предварительно ферменты осуществляют дегидрирование различного рода субстратов и перенос молекул H<sub>2</sub> в дыхательную цепь. Важнейшим для химии и биохимии актом окисления является отщепление от молекулы субстрата пары электронов в виде молекулы H<sub>2</sub> (или гидрид-аниона):



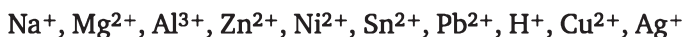
В результате подобных реакций повышается степень ненасыщенности субстрата, приобретающего двойные и тройные связи. Во многих случаях H<sub>2</sub> в чистом виде не образуется, а ассимилируется окислителем или ферментом фрагментарно.

Соответственно обратный процесс — присоединение H<sub>2</sub> по π-связям — является восстановлением.

**Типичными окислителями (акцепторами электронов) являются следующие.**

1. Простые вещества элементов с высокой электроотрицательностью (см. верхнюю правую часть Периодической системы Д. И. Менделеева) — F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др.

2. Катионы металлов и катион водорода (протон):



Окислительная активность увеличивается

Весьма эффективны как окислители катионы некоторых тяжелых металлов в высшей степени окисления: Pb<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и др.

3. Другие катионы: NO<sup>2+</sup>, NO<sup>+</sup>, R<sup>+</sup>.

4. Сложные анионы, в которых электроположительный элемент имеет высшую или промежуточную степень окисления: (Mn<sup>+7</sup>O<sub>4</sub>)<sup>-</sup>

в  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$  в  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в щелочной среде,  $(\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7)^{2-}$  в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде и др.

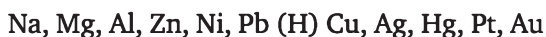
5. Пероксидные соединения: пероксид водорода —  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пероксосульфатная кислота  $\text{HOO}(\text{OH})\text{SO}_2$  и др.

Кислоты более сильные окислители, чем их соли. Например, азотная кислота —  $\text{HNO}_3$  значительно сильнее как окислитель, чем ее соль  $\text{NaNO}_3$ , поскольку в последней собственно окислитель — атом азота включен в электроноизбыточную частицу — анион  $\text{NO}_3^-$ .

Чем выше концентрация кислоты, тем значительнее ее окислительная активность. Так, разбавленная азотная кислота — слабый окислитель, а концентрированная — сильный.

Перечислим типичные восстановители.

1. Простые вещества элементов с малой электроотрицательностью — металлы главных подгрупп, прежде всего щелочные и щелочноземельные. Чем меньше энергия ионизации — тем сильнее восстановительные способности металла.



*Восстановительная способность понижается*

Представленный ряд известен как ряд активности металлов (более подробно см. ряд стандартных электродных потенциалов, параграф 8.12). Металлы, расположенные слева от водорода, вытесняют его из Н-кислот в водных растворах, а стоящие справа — не вытесняют водород, но способны в ряде случаев образовывать соли при взаимодействии с кислотами за счет протекания более глубоких окислительно-восстановительных реакций, затрагивающих центральный кислотообразующий атом (S, N, Se) (см. подпараграфы 8.5.2, 8.9.2, параграф 9.3).

2. Одноатомные анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т. д.

3. Многоатомные анионы, в которых элемент-восстановитель имеет промежуточную степень окисления:  $(\text{S}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$ ,  $(\text{N}^{+3}\text{O}_2)^-$ .

4. Катионы металлов в низкой степени окисления:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и т. д.

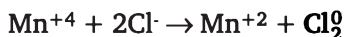
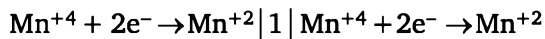
Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, например,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ , могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Выделяют четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

I. Межмолекулярные реакции, при которых атомы, изменяющие степень окисления, находятся в разных веществах. Например,

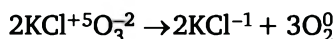
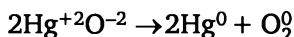


$\text{Mn}^{+4}$  как окислитель принимает два электрона и восстанавливается до  $\text{Mn}^{+2}$ , а анион хлора (восстановитель) отдает один электрон и окисляется до атомарного хлора. Два атома хлора образуют молекулу  $\text{Cl}_2$ :

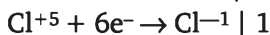
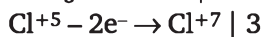


В окислительно-восстановительном процессе участвуют две молекулы  $\text{HCl}$ . Еще две молекулы  $\text{HCl}$  требуется для связывания катиона  $\text{Mn}^{+2}$  в соль  $\text{MnCl}_2$ .

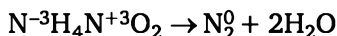
II. Внутримолекулярные реакции, при которых атомы, изменяющие степень окисления, находятся в одном и том же веществе. К таким реакциям относится термическое разложение соединений ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HgO}$  и др.):



III. Реакции диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления), в которых в обмене электронами участвуют атомы одного элемента в одной степени окисления:

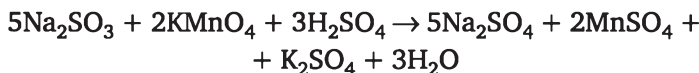


IV. Реакции контрдиспропорционирования, в которых атомы одного и того же элемента выравнивают степень окисления:



Методика расчета электронного баланса и составления уравнений окислительно-восстановительных реакций показана в последующих разделах, касающихся химии отдельных элементов.

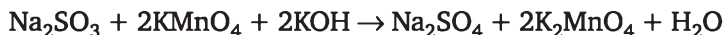
Сила окислителей и восстановителей зависит от среды, в частности, от концентрации ионов  $\text{H}^+$  (рН). Например, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  проявляет наибольшую окислительную способность в сильнокислой среде. В этих условиях протонирование атомов кислорода в анионе  $\text{MnO}_4^-$  разрывает связи  $\text{Mn}-\text{O}$  и облегчает их разрыв, сопровождающий присоединение электронов атомом марганца ( $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ):



В нейтральной среде поляризующее влияние протонов, концентрация которых мала, выражена слабее, в результате чего  $Mn^{+7}$  может восстанавливаться только до  $Mn^{+4}$ :



В щелочной среде концентрация протонов исчезающе мала и связывать кислород нечем. Кроме того, гидроксид-анионы, как доноры электронов, блокируют электронодефицитные центры окислителя и препятствуют передаче электронов восстановителем. В таких условиях  $Mn^{+7}$  восстанавливается до  $Mn^{+6}$ :



Общая закономерность такова, что кислота, как сильный электрофил, повышает силу окислителя, а основание (донор электронов) — понижает ее.

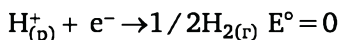
В нейтральной среде следует использовать активные окислители. Реакция в щелочной среде характерна лишь для очень энергичных восстановителей и требует повышенной температуры.

Взаимодействие сильного окислителя и сильного восстановителя протекает практически необратимо до конца. При малой активности окислительно-восстановительной пары процесс является обратимым.

Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности используют **окислительно-восстановительные или электродные потенциалы** —  $E$ . Для реакций, протекающих в стандартных условиях, ( $T = 298\text{ K}$ , концентрации всех веществ 1 моль/л, парциальные давления газов 101,3 кПа  $\equiv$  1 атм) определены значения стандартных электродных потенциалов ( $E^\circ$ ), связанных с изменением энергией Гиббса уравнением

$$-\Delta G^\circ = nF \cdot E^\circ$$

где  $F$  — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);  $n$  — число электронов, принимающих участие в электродном процессе. В качестве электрода сравнения выбран стандартный водородный электрод



Расчет электродного потенциала в условиях, отличающихся от стандартных, можно выполнить по уравнению Нернста

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$



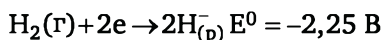
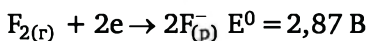
где  $C_{\text{ox}}$  — произведение концентраций частиц левой части уравнения,  
 $C_{\text{red}}$  — произведение концентраций частиц правой части уравнения.  
 Например, для электродной пары



Электродный потенциал рассчитывается по следующему уравнению:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

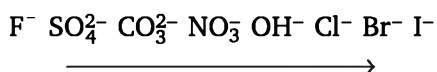
Значения  $E^0$  для многих окислительно-восстановительных систем приведены в справочниках. Например,



Приведенные значения электродных потенциалов позволяют заключить, что у молекулы фтора сильно выражена окислительная способность, а у гидрид-аниона — восстановительная.

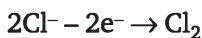
Совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах или расплавах электролитов под действием электрического тока, называется электролизом. Электролиз водных растворов усложняется тем, что кроме ионов, на которые диссоциирует электролит, в них присутствуют ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Под действием постоянного электрического тока ионы двигаются к соответствующим электродам. Катионы — к катоду, заряженному отрицательно, анионы — к аноду. Ионы разряжаются на электродах в последовательности, определяемой их природой и концентрацией. Чем сильнее катион как окислитель, тем легче он восстанавливается (принимает электроны) на катоде. Например, при электролизе водного раствора хлорида или сульфата натрия на катоде разряжаются не катионы натрия, а катионы водорода, так как последние обладают значительно большим сродством к электрону.

В свою очередь гидроксид-анионы по восстановительной способности располагаются между анионами бескислородных (кроме фтороводородной) и кислородсодержащих кислот:

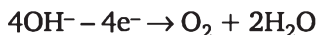


Восстановительная способность возрастает

Поэтому при электролизе водного раствора  $\text{NaCl}$  на аноде будут окисляться хлорид-анионы:



а при электролизе раствора сульфата натрия — гидроксид-анионы:



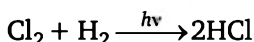
Массу вещества, выделившегося при электролизе, можно рассчитать, пользуясь уравнением Фарадея

$$m = \frac{M \cdot Q}{nF},$$

где  $M$  — молярная масса;  $Q$  — заряд, прошедший через раствор ( $Q = I \cdot \tau$ );  $F$  — постоянная Фарадея.

### 7.3. Цепные радикальные реакции

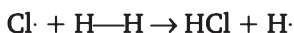
Теория радикальных цепных реакций впервые была сформулирована акад. Н. Н. Семеновым и С. Н. Хиншельвудом (Англия). Известны два типа цепных реакций: с неразветвленными и разветвленными цепями. В обоих случаях процесс начинается с образования радикалов (зарождения цепи). Примером реакции первого типа является образование хлористого водорода из простых веществ:



Под действием квантов света молекула хлора диссоциирует значительно легче водорода:



Стадия продолжения цепи:

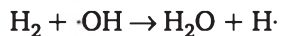
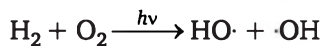


Стадия обрыва цепи (рекомбинация радикалов):



В данной реакции каждый квант света может вызвать образование до  $10^5$  молекул  $\text{HCl}$  (длина цепи). Молекула кислорода, являясь бирадикалом, ингибирует процесс путем захвата атома водорода и превращения его в малоактивный радикал  $\text{HOO}\cdot$ , не способный принимать участие в дальнейших превращениях.

Радикальный процесс с разветвленными цепями характеризуется тем, что каждый радикал приводит к образованию двух и более радикалов, способных продолжать цепь. В результате реакция приобретает лавинообразный характер:



В так называемых критических условиях, зависящих от природы вещества, температуры, давления и других факторов, возможен взрыв. Для предотвращения взрывоподобного сгорания топлива в двигателях в его состав вводят добавки антидетонаторов, например, тетраэтилсвинца.

## **Глава 8**

# **ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АТОМА ЭЛЕМЕНТА — К ПРОСТРАНСТВЕННОМУ СТРОЕНИЮ И ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

### **8.1. Общие закономерности. s- и p-элементы**

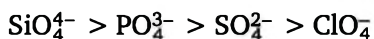
Как уже отмечалось, химические элементы подразделяют на s-, p-, d- и f-элементы в зависимости от энергетического подуровня, орбитали которого заполняются электронами последними. У атомов s- и p-элементов валентными являются электроны внешнего слоя. В образование химических связей они могут вовлекаться частично или полностью. При участии в образовании связей всех валентных электронов проявляется высшая степень окисления элемента. Что же касается высшей валентности, то она определяется максимальным числом валентных орбиталей, т. е., орбиталей внешнего энергетического уровня, которые могут быть вовлечены в образование химической связи. Так, например, атомы азота и фосфора во внешнем электронном слое содержат по пять валентных электронов, проявляя за счет этого высшую степень окисления +5, однако максимальная валентность азота равна четырем, в то время как фосфор способен проявлять валентность, равную пяти и даже шести, за счет привлечения к образованию связей орбиталей 3d-подуровня.

При рассмотрении свойств химических элементов обычно оперируют такими характеристиками как эффективные атомные или ионные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. В рамках одного периода с возрастанием порядкового номера элемента, т. е. заряда ядра его атома, электронная оболочка сжимается, эффективный радиус атома уменьшается, а энергия ионизации атома возрастает. Однако возрастание энергии ионизации происходит не монотонно и характеризуется локальными максимумами и минимумами, что связано с аномально высокой устойчивостью электронных конфигураций, имеющих заполненные полностью или наполовину энергетические подуровни (вторичная периодичность). Аналогичные аномалии наблюдаются и в изменении сродства к электрону. Что каса-

ется электроотрицательности, то при переходе от элементов I группы к элементам VIII группы наблюдается ее монотонное увеличение (см. рис. 2.4).

В подгруппах Периодической системы просматриваются обратные тенденции. С увеличением порядкового номера элемента увеличивается число электронных слоев и эффективный атомный радиус увеличивается. С удалением электронов от ядра сила их притяжения уменьшается и они становятся более подвижными — энергия ионизации уменьшается. Соответственно понижается электроотрицательность. При этом также наблюдается некоторое нарушение монотонности, обусловленное сжатием электронной оболочки при завершении d- и особенно f-подуровней (лантаноидное сжатие).

При переходе от I к VIII группе увеличиваются энергетические различия между s- и p-орбиталями внешнего слоя и уменьшается возможность участия в образовании химических связей s-электронов. По этой причине высшая степень окисления элементов становится все менее и менее устойчивой. Примером может служить резкое уменьшение устойчивости оксоанионов в ряду:



(различия между энергией 3s- и 3p-орбиталей для Si, P, S и Cl составляют соответственно 5,2; 5,6; 9,8 и 11,8 эВ). Проявлению такой тенденции в ряду анионов способствует и то обстоятельство, что разница в электроотрицательности между кислородом и неметаллом — партнером по связи — уменьшается от кремния к хлору.

Энергетические различия между s- и p-электронами для элементов четвертого периода выше, чем третьего и пятого. Особенно велико это различие для элементов шестого периода. Для объяснения такого рода различий наряду с явлением лантаноидного сжатия используется эффект экранирования ядра, который заключается в том, что электроны внутренних слоев заслоняют ядро и уменьшают силу притяжения к нему внешних электронов, а также представление о проникновении электронов внешнего энергетического уровня на уровне, расположенные ближе к ядру. При этом учитывается, что электроны разных подуровней имеют неодинаковую вероятность появления в области прилегающих к ядру K- и L-слоев.

## 8.2. Водород

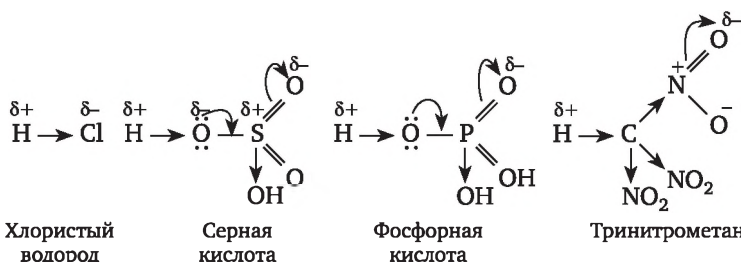
### 8.2.1. Электронное строение и свойства соединений водорода

Атом водорода обладает одним валентным электроном, что дает основание помещать его в IA-подгруппу Периодической системы. Со щелочными металлами водород сближает сходство спектров и способность образовывать в растворах гидратированный ион —  $\text{H}^+$  (протон, p). Однако энергия ионизации атома водорода (13,6 эВ) намного

выше энергии ионизации щелочных металлов (например, для Na  $I = 5,14$  эВ). По этой причине соединения водорода даже с такими высокоотрицательными элементами, как фтор и кислород, не являются в чистом виде ионными. Тем не менее, в растворах под влиянием сольватационных сил связи водорода с более электроотрицательными элементами способны гетеролитически диссоциировать с образованием протона. При этом осуществляется перенос протона на растворитель. Как высокореакционноспособная частица протон в водном растворе координируется с четырьмя молекулами воды, а в безводной среде — с молекулами, обладающими электроноизбыточными центрами или неподеленными парами электронов.

Вещества, которые способны диссоциировать с образованием протона или передавать протон основанию Льюиса непосредственно при взаимодействии с ним, называются Н-кислотами, в общем случае — кислотами.

Легкость отрыва протона зависит от электроноакцепторного воздействия связанного с ним атома или группы атомов. Электронные эффекты могут привести к легкости диссоциации даже таких типично ковалентных связей, как C—H (в СН-кислотах). Например, тринитрометан по способности к диссоциации близок к сильным минеральным кислотам:

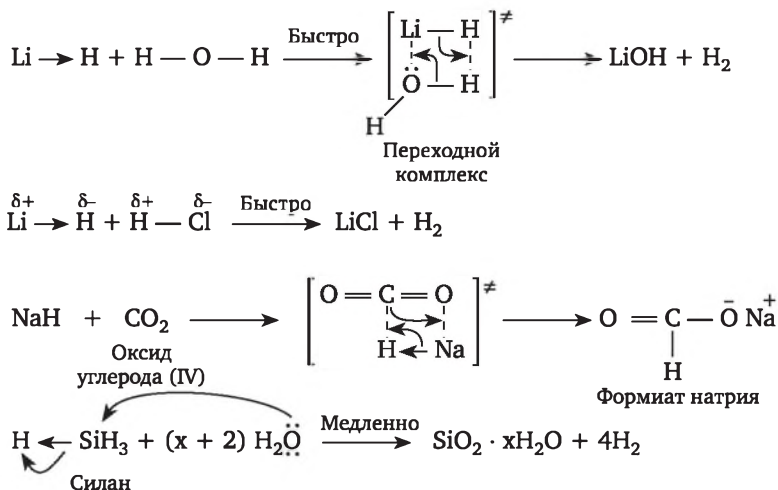


Водород, связанный с акцептором электронов, характеризуется степенью окисления +1.

Другой важной особенностью водорода является то, что для построения устойчивой электронной конфигурации внешнего слоя ему не хватает одного электрона. В этом отношении его можно сравнивать с элементами VII группы (галогенами). Сродство к электрону атома водорода (0,75 эВ) выше, чем у ряда металлов I—III групп (например, Li 0,59; Al 0,52), поэтому он может образовывать с ними солеподобные ионные или высокополярные ковалентные соединения, в которых отрицательный заряд локализован на водороде. В гидридах металлов такого типа водород имеет степень окисления -1.

По сравнению с галогенами окислительная способность молекулы  $\text{H}_2$  значительно слабее. Образование гидрид-аниона ( $\text{H}^-$ ) в отличие от галогенид-ионов процесс в высокой степени энергозатратный (эндотермический). Гидрид-анион настолько термодинамически нестабилен, что как кинетически самостоятельная частица в растворах не суще-

ствуется. Соединения, способные генерировать  $H^-$ , передают его окислителю (акцептору электронов) только при непосредственном контакте. К таким соединениям — сильнейшим восстановителям — относятся гидриды металлов, в том числе смешанные ( $LiH$ ,  $NaH$ ,  $LiAlH_4$ ), а также гидриды некоторых неметаллов ( $B_2H_6$ ,  $NaBH_4$ ,  $SiH_4$ ):

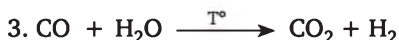
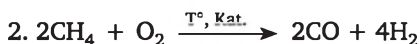
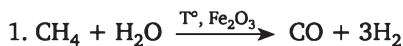


Водород очень хорошо растворяется в металлах платиновой группы (Pt, Pd, Ni). При этом он распадается на атомы, которые, в свою очередь, могут терять электроны, превращаясь в протоны. Металлы, хорошо растворяющие водород, используют в качестве катализаторов процессов гидрирования и дегидрирования.

### 8.2.2. Нахождение в природе, методы получения, применение и биологическая роль водорода

Водород — элемент, широко распространенный на Земле и в космосе. В земной коре содержится 3,0 мас. доли (%) водорода. Он составляет примерно половину массы Солнца и большинства звезд. Планеты Юпитер и Сатурн состоят в основном из водорода. Водород имеет три изотопа с массовыми числами 1, 2 и 3. Протий и дейтерий — стабильные изотопы, тритий радиоактивен (период полураспада  $T_{1/2}$  составляет 12,26 года).

В промышленном масштабе водород получают каталитической конверсией метана и деоксигенированием воды с помощью оксида углерода (II):



Чистый водород получают электролизом водного раствора  $H_2SO_4$ :

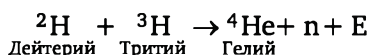
- на катоде  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- на аноде  $2H_2O - 2e^- \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2$



В лаборатории молекулярный водород получают в аппарате Киппа действием соляной кислоты на Zn. Смеси  $H_2$  и  $O_2$  взрывоопасны, поэтому использовать в лаборатории баллоны с водородом следует с большой осторожностью.

Водород — самое энергоемкое, идеальное в экологическом отношении топливо. Используется в этом качестве в ракетной технике. Проводится поиск технических решений для использования  $H_2$  в авиации и автотранспорте. Разрабатываются проекты «водородной энергетики» будущего, основанной на фотохимическом разложении воды с помощью солнечной энергии.

Тяжелая вода ( $D_2O$ ) — эффективный замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Дейтериево-тритиевые смеси составляют основу управляемой термоядерной реакции, в которой происходит соединение ядер:



Водород играет важнейшую роль в биогенных процессах. Образываясь в зеленом листе в результате фотохимического разложения воды, он используется ферментами для синтеза углеводов на основе  $CO_2$ . Восстановление с участием водорода — это процесс передачи какой-либо молекуле (субстрату) пары электронов в виде молекулы  $H_2$  или гидрид-аниона. В свою очередь, окисление — это обратный процесс — отщепление от субстрата  $H_2$  или  $H^-$ . Именно так осуществляются многие биохимические процессы окисления-восстановления. В частности, большая часть окислительных процессов в биологических системах связана с присоединением к субстрату молекулы воды с последующим отщеплением  $H_2$  (см. подпараграф 8.4.4).

### 8.3. Кислород и сера. Общая характеристика

Кислород и сера — типические элементы VIA-подгруппы. Их электронные конфигурации соответственно  $1s^2 2s^2 2p^4$  и  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$  (рис. 8.1).

E ↑		E ↑	3d — — —
			3p ↑↑ ↑↑
			3s ↑↑
L	2p ↑↑ ↑↑	L	2p ↑↑ ↑↑ ↑↑
	2s ↑↑		2s ↑↑
K	1s ↑↑	K	1s ↑↑

Рис. 8.1. Электронная конфигурация атомов кислорода и серы

Кислород и сера имеют одинаковое количество валентных электронов, что предопределяет некоторую общность в строении и химических свойствах их соединений. Однако кислород гораздо более электроотри-

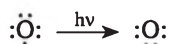
цателен и является более сильным окислителем, чем сера. Валентные электроны в атоме серы дальше удалены от ядра и являются более подвижными (поляризуемыми), чем у кислорода. Поэтому сера образует стабильные соединения с акцепторами электронов (окислителями): галогенами и кислородом ( $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_3$ , и т. д.).

Существенные различия в химическом поведении серы и кислорода обусловлены тем, что валентные электроны серы находятся в третьем слое, где рядом с заселенными s- и p-орбиталями находятся близкие по энергии вакантные 3d-орбитали. Пары 3s- и 3p-электронов могут расселяться на 3d-орбитали, поэтому наряду с соединениями двухвалентной серы ( $\text{H}_2\text{S}$ ) известны соединения четырех ( $\text{SCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ )- и шестивалентной серы ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_3$ ), в то время как кислород проявляет максимальную ковалентность три ( $\text{H}_3^+\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}^+$ ), а наиболее типичными являются соединения двухвалентного кислорода.

## 8.4. Кислород

### 8.4.1. Электронное строение простых соединений. Оксиды и гидроксиды металлов и неметаллов

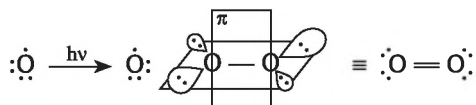
Невозбужденный атом кислорода — это бирадикал с параллельными спинами неспаренных электронов. При поглощении атомом кванта энергии может произойти переориентация одного из спинов и спаривание электронов. При этом атом кислорода переходит в возбужденное состояние:



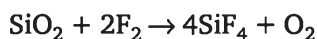
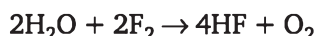
В такой форме обычно атом кислорода (активный кислород) передается субстрату некоторыми окислителями, например, пероксидными реагентами.

Кислород существует в двух аллотропических модификациях — в виде двухатомной молекулы  $\text{O}_2$  и озона ( $\text{O}_3$ ). Структура устойчивой формы  $\text{O}_2$  показана на рис. 3.7. Стабильность этого бирадикала, как уже отмечалось, обеспечивается взаимодействием неспаренных электронов с соседними парами p-электронов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Сила этого взаимодействия такова, что кратность связи, определенная в рамках метода МО, равна двум. Повышение порядка связывания приводит к укорачиванию межъядерного расстояния в  $\text{O}_2$  до 0,1207 нм. Для сравнения отметим, что одинарная связь  $\text{O}-\text{O}$  имеет длину 0,148 нм. По той же причине энергия диссоциации  $\text{O}_2$  (494 кДж/моль) более чем в 2 раза превышает энергию одинарной связи  $\text{O}-\text{O}$  (219 кДж/моль). В то же время молекула так называемого триплетного кислорода парамагнитна, что отвечает наличию двух неспаренных электронов. Последнее обстоятельство подтверждается способностью молекулярного кислорода инициировать радикальные процессы полимеризации и окисления углеводородов.

При получении дополнительного кванта энергии молекула триплетного кислорода  $^3\text{O}_2$  возбуждается и переходит в синглетное состояние ( $^1\text{O}_2$ ).

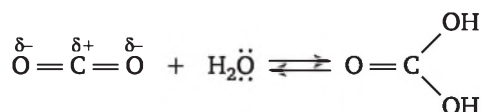
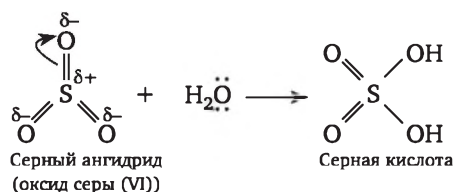
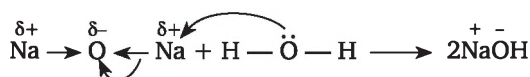


По электроотрицательности кислород уступает только фтору и образует соединения почти со всеми элементами кроме некоторых инертных газов: гелия, неона, аргона. В подавляющем большинстве соединений степень его окисления равна  $-2$ . Со многими простыми соединениями кислород взаимодействует непосредственно, образуя оксиды. Лишь по отношению к фтору он проявляет восстановительные свойства:

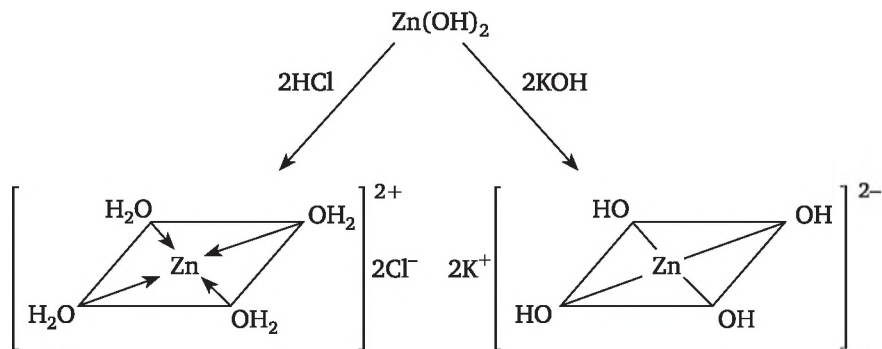


Особенно высокую химическую активность кислород проявляет при нагревании и в присутствии катализаторов.

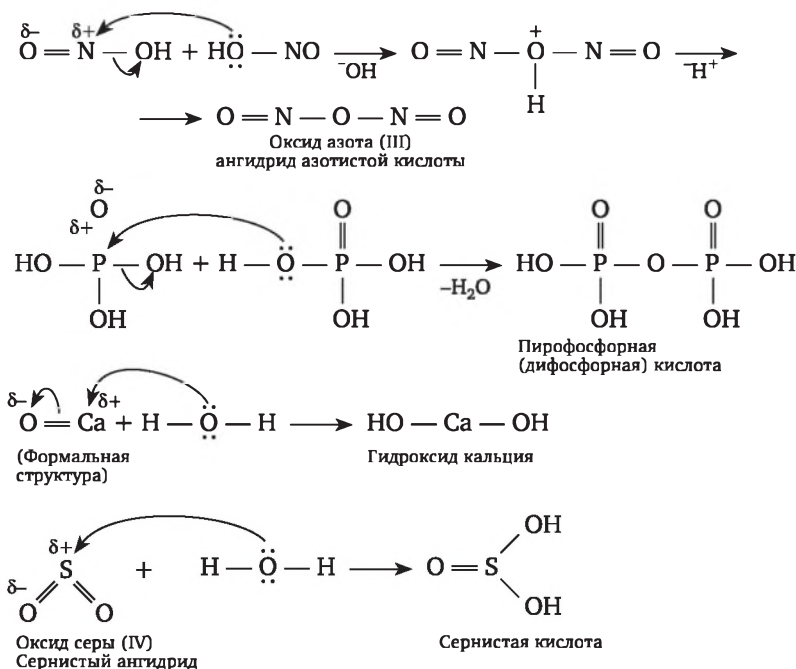
Самым уникальным оксидом является вода — источник кислорода и водорода в живых системах. С металлами кислород образует преимущественно основные оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и др.), а с неметаллами — кислотные ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Гидратация этих оксидов, как химическое взаимодействие с водой, дает соответственно основания (основные гидроксиды металлов) и кислоты (кислотные гидроксиды неметаллов).



Ряд амфотерных оксидов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) и соответствующих им гидроксидов, обладают как основными, так и кислотными свойствами:

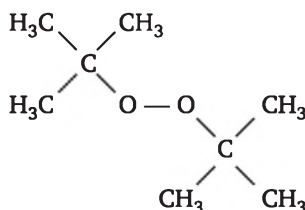
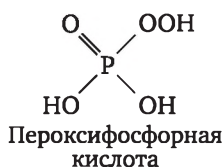
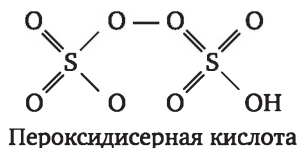
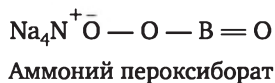
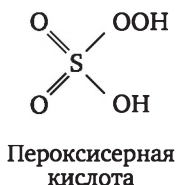
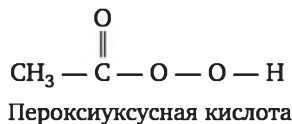
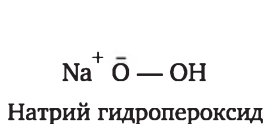


Кислород, связанный с элементом (Е) одинарной связью ( $\text{E}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}\text{-X}$ , где Е — протон или группа атомов), способен под воздействием нуклеофильного реагента ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HO}-\text{NO}$ ,  $\text{HO}-\text{PO}(\text{OH})_2$  и др.) уходить в виде аниона ( $-\text{OX}$ ), а для соединений кислорода, связанного с элементом двойной связью ( $\text{E}=\text{O}$ ), свойственны реакции нуклеофильного присоединения по  $\pi$ -связи:



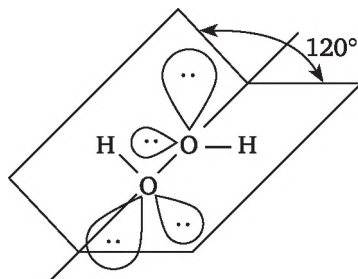
#### 8.4.2. Пероксидные соединения

Пероксидные соединения — это соединения, содержащие пероксидную группу ( $-\text{O}-\text{O}-$ ). Родоначальником обширного ряда неорганических и органических соединений является пероксид водорода  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , в котором один или два атома водорода могут быть замещены на металл, алкильные радикалы, остатки неорганических или органических кислот и др. группы атомов:



Как видно, в многочисленных соединениях (кислотах, щелочах, спиртах и т. д.) гидропероксидная группа (HOO-) может заменить гидроксильную группу, а пероксидная (-O—O-) — кислородный мостик (-O-).

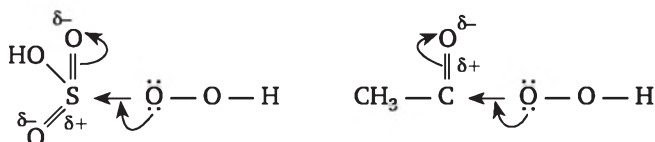
Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет неплоское строение в связи со взаимным отталкиванием и выходом из положения противостояния неподеленных пар электронов соседних атомов кислорода (гош-эффект):



Энергия связи O—O довольно низка (210 кДж/моль, против 468 кДж/моль для связи O—H), что обуславливает легкость ее гомолитической диссоциации:



Энергия связи O—O уменьшается и гомолиз ее облегчается при введении в молекулу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> вместо одного или двух атомов подвижного водорода акцепторных заместителей, в частности, остатков кислот:



Самопроизвольное радикальное разложение пероксидных соединений может приобрести цепной характер и привести к взрыву. Причиной взрыва могут стать какие-либо органические и неорганические примеси. В частности, такие процессы хорошо инициируют ионы переходных металлов, склонные к реакциям с одноэлектронным переносом. Например, катион Fe<sup>2+</sup> способен превращать радикал HO· в более стабильную частицу HO<sup>-</sup>:

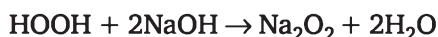


что способствует гомолитическому распаду H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

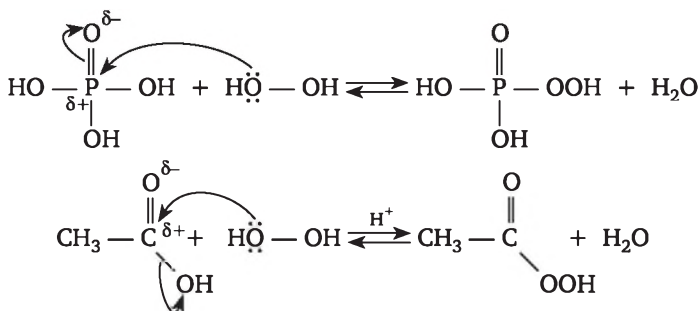
Для стабилизации концентрированных растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (до 90 %) используют ингибиторы радикальных процессов (пирофосфат или станнат натрия).

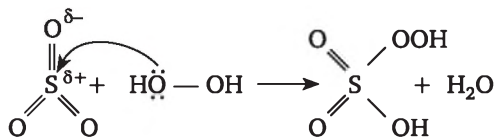
В водных растворах пероксид водорода — слабая кислота ( $K_a = 2,24 \cdot 10^{-12}$ ), хотя и более сильная, чем вода ( $K_a = 10^{-14}$ ), что объясняется поляризующим действием на связь H—O в молекуле H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> второго атома кислорода. Пероксид водорода, как и вода, образует прочные водородные связи (температура кипения 150°C), благодаря чему эти соединения смешиваются в любых соотношениях. В лаборатории обычно используют 30 %-й (пергидроль) или 3 %-й водный раствор пероксида водорода.

Как слабая кислота пероксид водорода нейтрализуется основаниями и вытесняется из солей более сильными кислотами:



Благодаря наличию у атомов кислорода неподеленных электронных пар пероксид водорода является типичным нуклеофилом, способным атаковать электронодефицитные центры молекул:



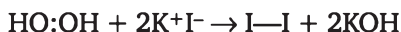


В первых случаях реализуются реакции нуклеофильного замещения (один нуклеофил замещает другой), а в третьем — реакции нуклеофильного присоединения по  $\pi$ -связи.

Молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и соответствующий анион могут, как и вода, выступать в качестве лигандов в комплексах  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]$ ,  $\text{W}^{6+} \text{---} \text{OOH}$  и др.

Пероксид водорода и его производные — сильные окислители. Одно из проявлений этого свойства — упомянутый выше радикальный распад.

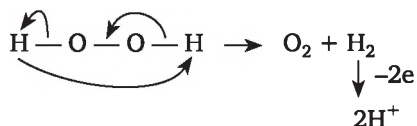
В реакциях окисления разрывается пероксидная связь и, как результат, пероксидное соединение принимает два электрона. Формально кислород со степенью окисления  $-1$  превращается в кислород со степенью окисления  $-2$ . Примером может служить окисление йодид-аниона:



Механизм передачи электронов восстановителем ( $\text{I}^-$ ) окислителю ( $-\text{O—O}-$ ) заключается в следующем:



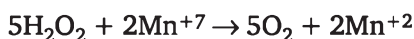
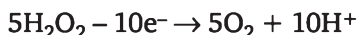
В то же время пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя. В этом случае пероксидная связь не разрывается. Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  отдает окислителю, например,  $\text{KMnO}_4$ , пару электронов в виде молекулы водорода, превращаясь в молекулярный кислород ( $\text{O}_2$ ):



При этом атом марганца со степенью окисления  $+7$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{+2}$ , принимая пять электронов:



Электронный баланс достигается при взаимодействии пяти молей пероксида водорода и двух молей перманганата калия.

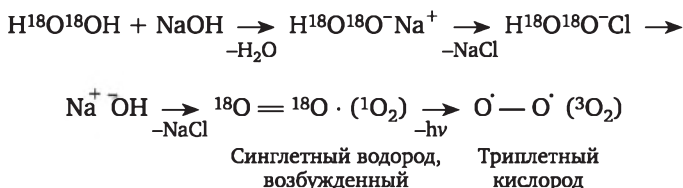




Для связывания двух катионов калия и двух катионов марганца (II) требуется шесть эквивалентов кислоты (3 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции представляется в следующем виде:

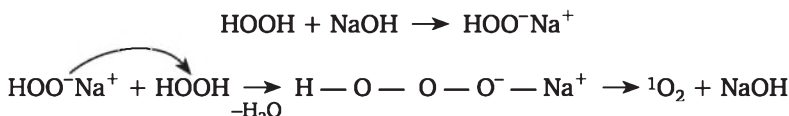


Пероксид водорода окисляется также хлором в щелочной среде:

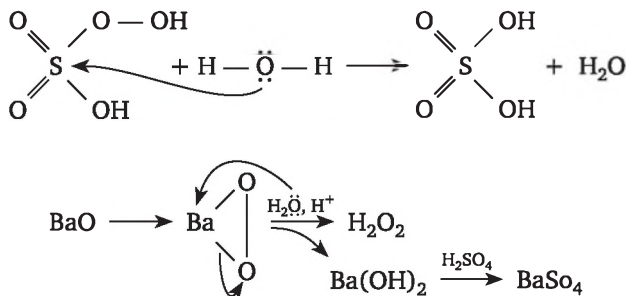


Такой механизм подтверждается с помощью изотопно-меченого по кислороду пероксида водорода. Реакция сопровождается красной хемилюминисценцией в пузырьках кислорода и является химической моделью биолюминисценции.

Гетеролитическое разложение пероксида водорода представляет собой процесс самоокисления — одна молекула пероксида (окислитель, электрофил) передает активный кислород другой молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  (восстановителю, нуклеофилу). Нуклеофильность последней повышается щелочью, или, в общем случае, основанием (основной катализ):

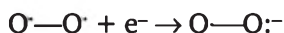


Для практического получения пероксида водорода используется электрохимический синтез пероксидисерной кислоты и ее последующий гидролиз, а также синтез и гидролиз пероксида бария:

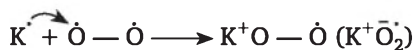


### 8.4.3. Супероксиды металлов и озон

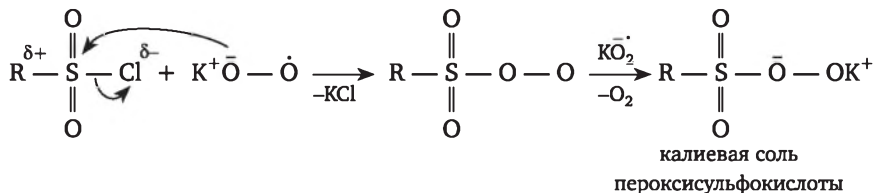
Присоединение одного электрона к молекуле кислорода приводит к образованию надпероксид-иона или супероксид-иона ( $\text{O}_2^-$ ):



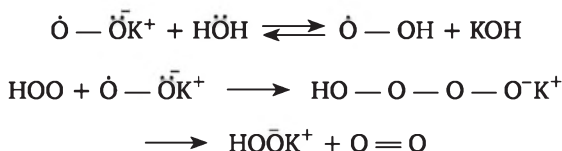
Такая частица продуцируется в электрохимической ячейке. Анион-радикал ( $\text{O}_2^-$ ), спаренный с катионом металла, довольно стабильный, обуславливает парамагнетизм и окраску соединений. Супероксиды K, Rb и Cs легко образуются при действии кислорода на соответствующие металлы:



Супероксид-ион проявляет в реакциях свойства как нуклеофила, так и радикала. Как нуклеофил, он замещает галоген в галогенангидридах органических и неорганических кислот:

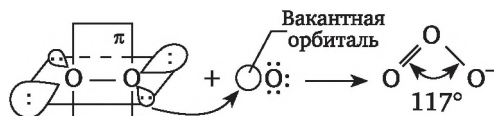


$\text{K}^+ \text{O}_2^-$  — сильный окислитель, бурно разлагается водой:



Далее процесс находит продолжение в окислительно-восстановительной паре « $\text{HO}\text{O} - \text{K}^+ + \text{HO}\text{OH}$ » по приведенной выше схеме разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде.

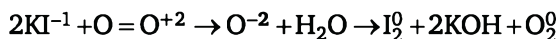
Аллотропную модификацию кислорода — озон  $\text{O}_3$  — можно рассматривать как соединение возбужденной молекулы кислорода и атома кислорода:



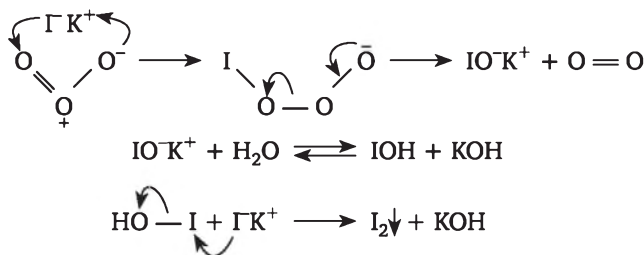
Пространственная направленность неподеленных пар электронов в синглетном кислороде  $^1\text{O}_2$  определяет угловое строение озона.

Озон образуется при действии на кислород тихого электрического разряда (концентрация  $\text{O}_3$  достигает 10 %) и при облучении УФ светом.

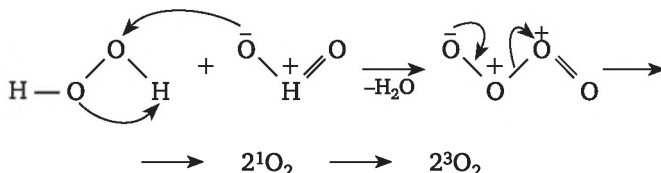
Озон, как донор активного кислорода, легко окисляет йодид-анионы, что используется для его качественного и количественного определения.



Вероятный механизм данной реакции можно представить следующим образом:



В реакции с пероксидом водорода озон выступает в качестве восстановителя. При этом окислитель ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) передает активный кислород восстановителю:



#### 8.4.4. Нахождение в природе и биологическая роль кислорода и некоторых его производных

Известны три стабильных изотопа кислорода:  $^{16}\text{O}$  (99,759 %),  $^{17}\text{O}$  (0,037 %) и  $^{18}\text{O}$  (0,204 %).

Кислород — самый распространенный на Земле элемент (58,0 мол. доли, %). В атмосфере содержание кислорода составляет по объему — 20,9 %, по массе — 23,2 % (другие компоненты:  $\text{N}_2$  — 78,2 % (об.),  $\text{CO}_2$  — 0,03 % (об.), благородные газы — 0,9 % (об.)). Плотность воздуха при 20 °C и атмосферном давлении 1,293 г/мл. Воздух сжимается при —140°C и давлении 4 МПа.

Содержание кислорода в организме человека составляет 62,4 % (масс.). Он входит в состав всех «молекул жизни»: белков, углеводов, нуклеиновых кислот, жиров, ферментов и т. д. Кислород участвует в жизненно важных процессах дыхания аэробных бактерий, животных и человека. Однако лишь около 20 % окислительных процессов связано с прямым внедрением кислорода в субстраты с помощью ферментов — оксигеназ. Основным источником кислорода в живых организмах является вода и отчасти  $\text{CO}_2$ .

Общая схема передачи субстрату кислорода молекулой воды заключается в следующем:



Тот факт, что молекула воды служит донором кислорода, согласуется с предположением о зарождении жизни на нашей планете в Мировом океане в анаэробных (бескислородных) условиях.

В связи с широким спектром биологического действия кислород находит применение в медицине при лечении инфекционных и сердечно-сосудистых заболеваний, злокачественных опухолей, отека легких, гипоксии, пневмонии, а также при отравлении СО и синильной кислотой и в анестезиологии. При попадании в желудок кислород убивает некоторые гельминты. Смесь кислорода с углекислым газом (карбоген) возбуждает дыхательный центр и тонизирует сосудистую систему. Радиоактивный кислород  $^{15}\text{O}$  (период полураспада 123 с) используется для определения содержания кислорода в органах.

Существует как нижний, так и верхний предел потребления организмом кислорода. Наряду с другими окислителями (пероксидами, озоном) кислород в повышенных дозах токсичен, является агрессивным стрессором. Живые организмы обладают сложным биохимическим механизмом самозащиты от токсического действия кислорода. Однако лабораторные мыши погибают при экспозиции в кислородной среде в течение 2 месяцев.

Конечным продуктом восстановления кислорода в митохондриальной дыхательной цепи клетки является вода. Окисление, контролируемое ферментами (пероксидазами), сопровождается образованием пероксида водорода, который используется лейкоцитами и другими фагоцитирующими клетками для обезвреживания болезнетворных бактерий и токсинов, а также окисления ксенобиотиков (чужеродных для живого организма веществ), в частности, лекарств, канцерогенов, алкоголя и т. д. Однако превышение необходимой концентрации кислорода в клетках может привести к нарушению баланса между ферментативными и неферментативными окислительно-восстановительными процессами. Возрастает вклад свободнорадикальных реакций в организме, в которых в качестве интермедиата образуется анион-радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$  с последующей трансформацией в очень активные гидроксил-радикалы ( $\text{OH}\cdot$ )



Супероксидный радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$  взаимодействует с биомолекулами (белками, нуклеиновыми кислотами, углеводами и др.). В частности, установлено его разрушающее действие на эритроциты крови животных при недостатке в рационе витамина Е ( $\alpha$ -токоферола). Последний является эффективным природным антиоксидантом, блокирующим активные радикальные частицы и прерывающим таким образом цепные превращения.

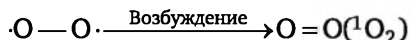
Другим путем разрушительного действия кислорода  $^3\text{O}_2$  является окисление фрагментов ненасыщенных жирных кислот и липидов, входящих в состав мембран клеток. Первичными продуктами окисления являются алкилгидропроксиды  $\text{R}-\text{O}-\text{OH}$  — источники радикальной и молекулярной окислительной деструкции клеток, дисгармонии

всех ее метаболических процессов. Роль таких процессов возрастает при перегрузке организма ионами тяжелых металлов: железа, меди, кобальта, никеля и др., выступающими в качестве катализаторов. Особенно эффективно их действие при авитаминозе. Так, избыточное количество ионов железа вызывает у животных мышечную дистрофию и паралич, а ионы алюминия стимулируют дегенерацию мозга (болезнь Альцгеймера).

Пероксидное окисление липопротеидов ведет к накоплению в организме человека старческих пигментов.

Клетки организма активно защищаются от губительного свободнорадикального окисления с помощью ряда ферментов (супероксиддисмутазы, каталазы, глутатионпероксидазы и т. д.). Однако не исключено, что пероксидное окисление функционирует как естественный путь ликвидации состарившихся биологических структур.

Опасность для организма представляет и синглетный кислород, образованию которого способствуют облучение и сенсibiliзирующие вещества (переносчики квантов лучевой энергии):



$^1\text{O}_2$  поражает клеточные мембраны и хромосомы, нарушая процессы дыхания и обмена веществ. Добавки к рациону питания жвачных животных сенсibiliзирующих веществ вызывают так называемые фотодинамические заболевания. Аналогичные эффекты наблюдались у людей, принимающих фоточувствительные лекарственные препараты.

$^1\text{O}_2$  очень легко присоединяется к ненасыщенным ароматическим углеводородам и к двойным связям липидов. Образующиеся при этом пероксиды распадаются на радикалы, индуцируя окислительные процессы.

Эффективно инактивирует  $^1\text{O}_2$   $\beta$ -каротин, содержащийся в моркови, коже помидоров и облепихе, а также другие каротиноиды.

В верхних слоях атмосферы (10—30 км) в результате фотохимических реакций образуется озоновый экран, который, несмотря на свою диффузность и малую концентрацию озона, защищает все живое от губительного жесткого солнечного ультрафиолетового излучения и, наряду с диоксидом углерода, поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя ее охлаждению. Разрушение озона промышленными выбросами в атмосферу (фреонами, оксидами азота) несет в себе большую экологическую опасность.

Как сильнейший окислитель озон, получаемый в специальных приборах (озонаторах), используется в качестве реагента для обеззараживания и очистки воды, а также в органическом синтезе для окисления непредельных, ароматических и карбонильных соединений.

При вдыхании смеси воздуха с озоном (озонотерапия) улучшается обмен веществ и общее самочувствие, усиливаются защитные функции организма. Допустимо употребление очень слабых водных растворов

озона внутрь. Однако при повышенных концентрациях озон ядовит. Допустимое его содержание в воздухе  $10^{-5}$  %.

Слабые водные растворы пероксида водорода (3 %) оказывают дезинфицирующее действие, обесцвечивают волосы. Более концентрированные растворы  $H_2O_2$  вызывают химический ожог кожи.

## 8.5. Сера

### 8.5.1. Электронное строение и реакционная способность наиболее важных соединений серы

Валентные электроны серы находятся в третьем слое, в котором наряду с 3s- и 3p-орбиталями имеются вакантные 3d-орбитали (рис. 8.2). В связи с возможностью расселения спаренных 3s- и 3p-электронов сера, в отличие от кислорода, может быть в соединениях четырех- и шестивалентной.

Валентные электроны серы расположены дальше от ядра, чем у кислорода, они более поляризуемы и легко предоставляются сильным окислителям, например, фтору и кислороду. Тем не менее по электроотрицательности сера уступает лишь галогенам, кислороду и азоту, и сама при нагревании окисляет многие простые вещества.

Поскольку боковое перекрывание 3p-орбиталей неэффективно, элементарная сера не образует  $\pi$ -связей типа  $S=S$  и существует в виде зигзагообразных гомоцепей или циклов. Особенно стабильна циклическая молекула  $S_8$ , имеющая неплоское, коронобразное строение.

Гомоцепи серы существуют также в полисульфидах (персульфидах) металлов —  $M_2S_n$  (M — одновалентный металл), а также персульфидах водорода —  $H_2S_n$  ( $n = 2-23$ ).

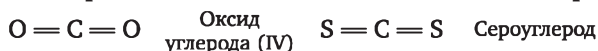
Известно несколько аллотропных модификаций серы, из которых основными являются  $\alpha$ -сера (ромбическая) и  $\beta$ -сера (моноклинная).

Рассмотрим природу связей, образованных серой в ее соединениях. Родоначальником ряда соединений двухвалентной серы является сероводород  $H-S-H$  (степень окисления серы -2). Будучи аналогом воды, сероводород по ряду признаков существенно от нее отличается.

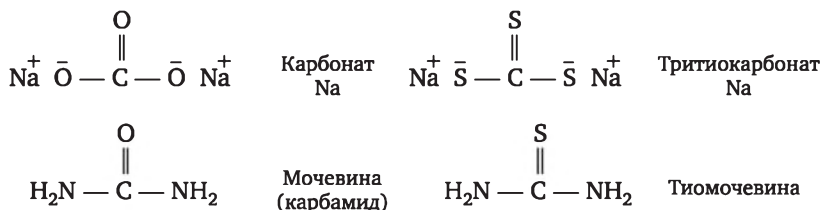
В воде  $H_2S$  слабая кислота —  $K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 10^{-14}$ . Температура кипения сероводорода равна  $-60^\circ C$ , хотя его молекулярная масса больше, чем у воды. Это объясняется очень слабо выраженной способностью высокополяризуемой двухвалентной серы (мягкое основание) образовывать водородные связи с подвижным (кислым) протоном (жесткая кислота).

В сероводороде, как и в воде, один или два атома водорода могут замещаться на металл, кислотные остатки, алкильные радикалы ( $C_nH_{2n+1}-$ ) и другие группы атомов:

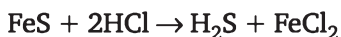
Известен также ряд аналогов с двоевязанными кислородом и серой:





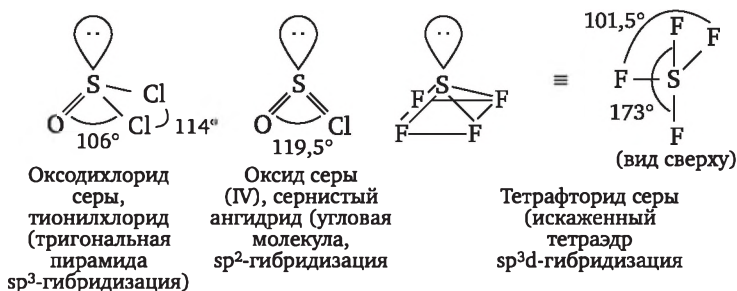


Сероводород (ядовитый газ!) получают в лабораторных условиях действием разбавленной соляной кислоты на сульфид железа (II):



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфид аммония растворимы в воде. Сульфиды остальных металлов не растворимы в воде, что используется для их осаждения в аналитической химии.

Типичными соединениями четырехвалентной серы являются:



На примере оксодихлорида серы можно видеть, что в образовании связи S=O задействована неподеленная пара электронов серы. Механизм этого процесса может быть представлен двояко:

1) донорно-акцепторное взаимодействие ( $>\text{S}:\rightarrow\text{O}$ ) сопровождается дативным связыванием — неподеленная пара 2p-электронов кислорода подается на вакантную 3d-орбиталь серы;

2) один из спаренных 3p-электронов атома серы переходит на 3d-орбиталь, и два неспаренных электрона образуют с кислородом σ- и π-связи. Поскольку боковое перекрывание 2p—3p малоэффективно, то образующаяся π-связь непрочна.

В реальной молекуле SOCl<sub>2</sub> истинное состояние связи SO занимает промежуточное положение между предельными структурами: типично донорно-акцепторной и двойной связями.

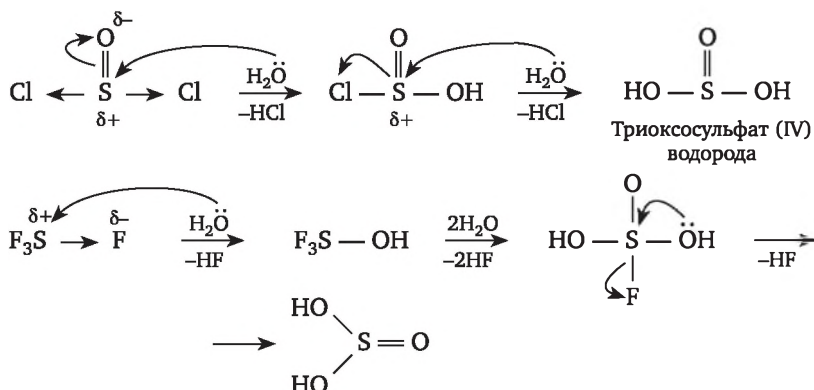


Обоюдоострая стрелка объединяет предельные (резонансные) структуры, являющиеся не изомерами, а различными формами изображения молекулы.

Соединения, содержащие связи  $\text{S}^{\delta+} - \text{Hal}^{\delta-}$ , можно рассматривать как галогенангидриды кислоты, т. е. продукты замещения в кислотах групп OH на галоген. Эти связи полярны и галоген сравнительно легко

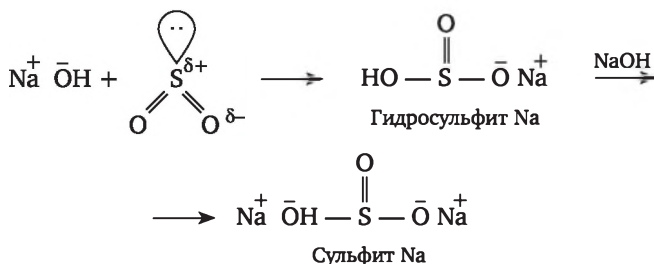


подвергается нуклеофильному замещению типичными нуклеофилами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R}-\text{OH}$  и т. д.):

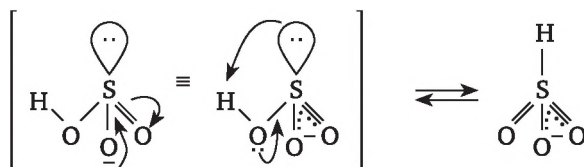


Водный раствор диоксида серы называется сернистой кислотой. Основная часть  $\text{SO}_2$  находится в растворе в гидратированной форме  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Вследствие неустойчивости  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в лаборатории  $\text{SO}_2$  получают действием кислот на сульфиты щелочных металлов. Гидросульфиты и сульфиты получают поглощая  $\text{SO}_2$  водным раствором щелочи:

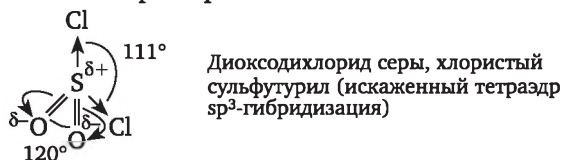


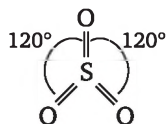
Ион  $\text{HSO}_3^-$  существует в виде двух таутомерных форм:



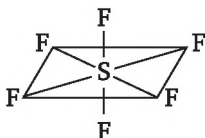
Таутомерия — это динамическая, обратимая изомерия, при реализации которой два и более изомера могут непрерывно превращаться друг в друга, находясь в равновесии.

В соединениях шестивалентной серы в образование связей включается и вторая неподделенная пара электронов по механизму, показанному выше. Типичные примеры:



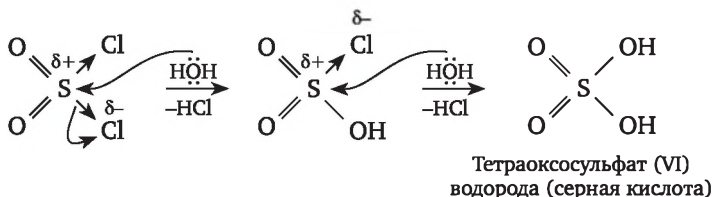


Триоксид серы (плоская  
тригональная структура,  
 $sp^2$ -гибридизация)

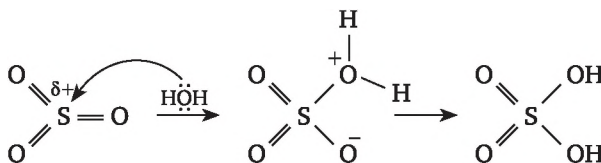


Гексафторид серы (октаэдр,  
 $sp^3d^2$ -гибридизация)

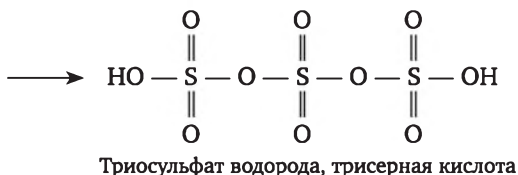
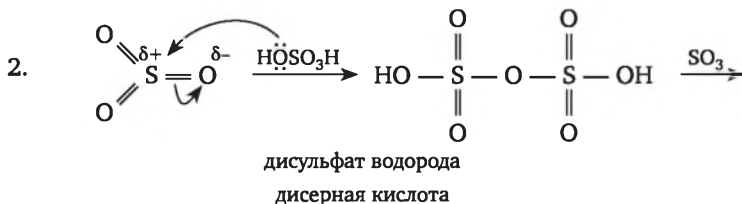
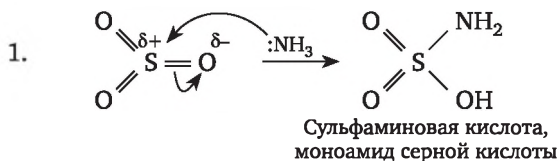
Диоксодихлорид серы (полный хлорангидрид серной кислоты) отличается полярностью связи  $S^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$  и подвижностью галогена, в связи с чем энергично гидролизуется («дымит» на воздухе, поглощая влагу).

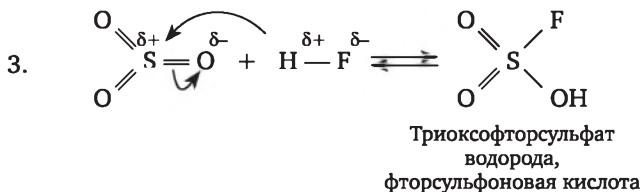


Триоксид серы является ангидридом серной кислоты, легко присоединяющим воду по  $\pi$ -связи группы  $S=O$ :



По кратным связям  $SO_3$  присоединяются как типичные нуклеофильные ( $NH_3$ ,  $HO-SO_2-OH$ ,  $ROH$ ), так и электрофильные ( $HF$ ,  $HCl$ ) реагенты:





Растворением  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают олеум (20—65 %-й раствор), а разбавлением последнего водой — серную кислоту. Гидратация сопровождается выделением большого количества теплоты, поэтому во избежание разбрызгивания жидкости следует  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или олеум осторожно по частям, при перемешивании вливать в воду, а не наоборот.

Гексафторид серы ( $\text{SF}_6$ ) химически очень инертен, устойчив к действию кислот и щелочей. Низкой реакционной способностью обладает и сульфурилфторид ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ), подвергающийся разложению лишь при действии растворов щелочей, в то время, как его хлористый аналог ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) вследствие гидролиза дымит на воздухе. Эти различия обусловлены тем, что фтор, как самый электроотрицательный элемент, образует с неметаллами очень прочные связи.

### 8.5.2. Окислительно-восстановительные реакции серы и ее производных

Окислительно-восстановительными называются реакции, идущие с изменением степеней окисления элементов. При этом окислитель принимает электроны и понижает свою степень окисления, а восстановитель отдает электроны, повышая степень окисления.

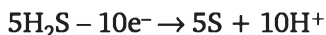
Наиболее устойчивы соединения серы с четными степенями окисления: -2, 0, +2, +4, +6.

Сероводород и сульфиды металлов могут быть окислены в зависимости от условий до элементарной серы,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Так, перманганат калия окисляет сероводород по схеме



С точки зрения электронного баланса эта реакция подобна окислению пероксида водорода. Окисление молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  до свободной серы сопровождается отщеплением от нее молекулы водорода, предоставляющей, в свою очередь, пару электронов окислителю:



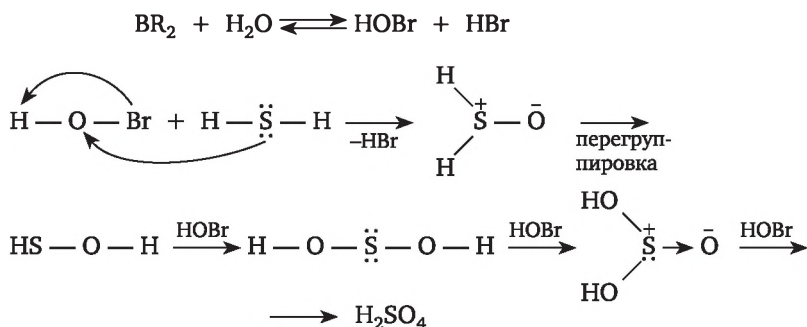
Суммируя правые и левые части уравнений получаем:



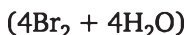
Для связывания катионов калия и марганца, продуцируемых двумя молями  $\text{KMnO}_4$ , требуется 3 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Подобным образом протекает окисление сероводорода дихроматом калия.

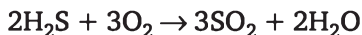
Окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до соединения серы с высшей степенью окисления ( $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ ) можно провести триоксохлоратом (V) водорода ( $\text{HClO}_3$ ) или бромной водой. В последнем случае в качестве окислителя выступает оксобромат (I) водорода (бромноватистая кислота —  $\text{HOBr}$ ):



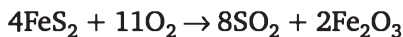
В процессе трансформации  $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+6}$  освобождается восемь электронов, а для превращения молекулы  $\text{Br}_2$  в бромид-анионы требуется два электрона. Таким образом, для окисления одной молекулы сероводорода до серной кислоты требуется четыре молекулы брома:



Как довольно сильный восстановитель, сероводород на воздухе горит:



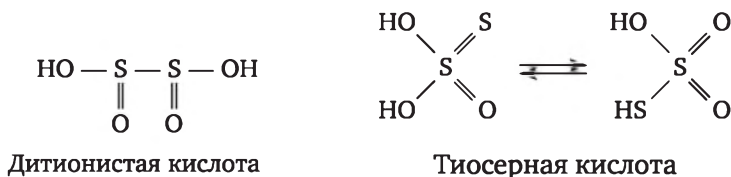
а в водном растворе медленно окисляется кислородом воздуха с выделением серы. Сжиганием серы или обжигом пирита в технике получают сернистый газ:

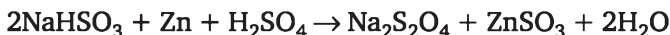


Персульфиды способны диспропорционировать. При этом один атом серы понижает, а второй — повышает степень окисления:

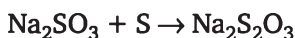


Весьма активными восстановителями являются соли дитионистой и тиосерной кислот:





Дитионит Na

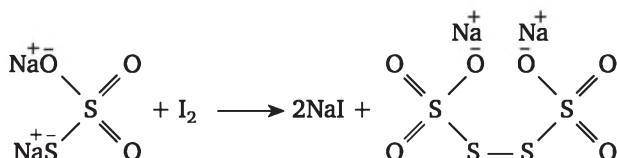


Тиосульфат Na

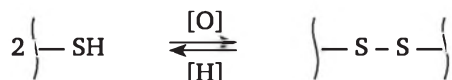
Тиосульфат натрия выделяется и используется в виде кристаллогидрата —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Тиосерная кислота существует в двух таутомерных формах, показанных выше, и при комнатной температуре быстро разлагается:



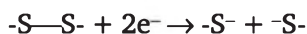
Тиосульфат натрия — сильный восстановитель, в частности, он легко восстанавливает галогены, что используется в одном из количественных титриметрических методов — йодометрии:



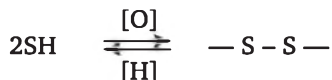
Для групп S—H в неорганических и органических молекулах, в том числе в биологических объектах (например, белках) характерна легкость окисления с образованием дисульфидных мостиков —S—S—:



В то же время связь S—S непрочна и выступает, подобно пероксидной связи (O—O), в качестве окислителя:



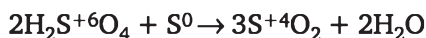
Таким образом, окислительно-восстановительное равновесие

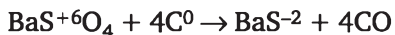


в зависимости от условий легко сдвигается влево или вправо, осуществляя перенос электронов.

Молекула  $\text{SO}_2$  обладает высокой устойчивостью — для окисления ее в  $\text{SO}_3$  кислородом требуется высокая температура ( $450^\circ\text{C}$ ) и катализатор (платина, оксид ванадия (V)).

Соединения серы в высшей степени окисления, например, серная кислота (концентрированная) — сильные окислители:





Концентрированная серная кислота на холоду пассивирует железо (покрывает его непроницаемой, химически устойчивой пленкой), поэтому ее хранят и перевозят в железных емкостях. Разбавленная серная кислота реагирует с активными металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода (см. п. 8.12), с выделением водорода.

### 8.5.3. Нахождение серы в природе, практическое применение и биологическая роль ее соединений

Содержание серы в земной коре составляет 0,03 мол. доли (в процентах). В природе сера встречается в самородном состоянии, а также в виде соединений, как сульфидных ( $\text{FeS}_2$  — пирит,  $\text{PbS}$  — галенит,  $\text{ZnS}$  — сфалерит), так и сульфатных ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — мирабилит,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — гипс).

Один из важнейших продуктов химической промышленности — серная кислота.

Сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) используется в производстве стекла. Тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) применяется как фиксаж в фотографии. Он удаляет с негатива остаточный  $\text{AgBr}$ , переводя его в растворимое в воде координационное соединение  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и продукт обработки его известковым молоком (бордоская жидкость) — ценный фунгицид, который широко используется для борьбы с грибковыми заболеваниями растений.

Сульфамат аммония ( $\text{NH}_4^+ \text{O} \text{SO}_2\text{NH}_2$ ) — гербицид.

Сульфат аммония —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — аммиачное удобрение.

Фтористый сульфурил ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) — фумигант (газообразное средство для уничтожения вредителей и возбудителей болезней растений).

Гидросульфит натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ) применяется как консервант кормов для животных.

Эфиры сернистой кислоты обладают акарицидной, инсектицидной и другими видами биологической активности.

Свободный сернистый газ, получаемый сжиганием серы, раньше применялся в качестве фумиганта в закрытых помещениях, а также для борьбы с грызунами.

Тетратионат кальция ( $\text{CaS}_4\text{O}_6$ ) — средство для борьбы с мучнистой росой огурцов и роз.

Диоксид серы подавляет процессы брожения и окисления. Эта его способность используется в процессах так называемой сульфитации соков и виноградных вин.

Серосодержащие функциональные группы ( $-\text{SH}$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ,  $>\text{C}=\text{S}$ ) являются структурными элементами многих биоактивных веществ (белков, коферментов) и живой материи в целом.

Содержание серы в организме человека 0,16 % (масс.). Большое количество серы в каротине шерсти, волос, в составе нервной ткани

и др. В организме сера окисляется в серную кислоту или же восстанавливается до сероводорода.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  участвует в обезвреживании ядовитых соединений и ксенобиотиков (фенола, скатола, индола, лекарственных препаратов и др.) В лабораторно-клинической практике содержание солей серной кислоты и других ее производных в моче позволяет судить о процессах гнилостного распада белков в кишечнике.

Сера и ее некоторые производные оказывают противомикробное и противопаразитарное действие. Используют ее как для приема внутрь, так и в качестве наружного средства (в дерматологии).

Фармакопейными препаратами являются сера осажденная, 1 %-й раствор серы в персиковом масле (сульфозин), тиосульфат натрия. Дезинфицирующее действие последнего обусловлено образованием оксида серы (IV) и свободной серы под воздействием соляной кислоты:



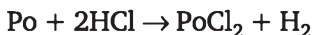
Тиосульфат натрия используется также как противоядие при отравлении тяжелыми металлами, ртутью, мышьяком, галогенами, синильной кислотой, с которыми он взаимодействует, образуя менее вредные соединения.

Радиоактивный изотоп серы  $^{35}\text{S}$  применяется в качестве метки для изучения механизма действия различных лекарственных препаратов (витамина  $\text{B}_1$ , сульфамидов и др.).

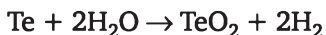
## 8.6. Сравнительная характеристика элементов VIA подгруппы

В ряду  $\text{O}—\text{S}—\text{Se}—\text{Te}—\text{Po}$  усиливаются металлические свойства, и наблюдается переход от типичных неметаллов (O, S) к металлу (Po). Кислород и сера — диэлектрики, селен и теллур — полупроводники, а полоний обладает металлической проводимостью. В этом же ряду уменьшается окислительная способность и возрастает восстановительная активность. В химических соединениях Se, Te и Po проявляют, как и сера, степени окисления  $-2$ ,  $+2$ ,  $+4$ ,  $+6$  (соединения полония в высшей степени окисления неустойчивы).

Как неметаллы, Se и Te окисляются концентрированной  $\text{HNO}_3$  до соответствующих кислот. Металл полоний образует с кислотами соли:



Теллур реагирует с водой при нагревании ( $100—160^\circ\text{C}$ ):

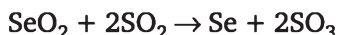




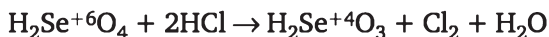
а в щелочных растворах селен и теллур, подобно сере, диспропорционируют:



При нагревании Se, Te, Po окисляются кислородом воздуха и галогенами. В ряду  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2 \rightarrow \text{PoO}_2$  кислотные свойства ослабевают.  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$  более сильные окислители, чем  $\text{SO}_2$  и являются донорами кислорода:



Еще более активны в качестве окислителей кислородсодержащие соединения селена (VI). Так, при нагревании  $\text{SeO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  разлагаются с выделением кислорода.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:



Смесь  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{HCl}$  растворяет золото и платину.

Соединения селена и теллура токсичны, а полоний — радиоактивен. Изотоп  $^{210}\text{Po}$  — источник  $\alpha$ -частиц.

Биологическая роль Se и Te окончательно не выяснена, хотя известно, что они принимают участие в биогенных процессах. Селен концентрируется в сетчатке глаза, печени, почках, гипофизе, сердце, влияет на функцию половых желез. Микродозы препаратов селена находят применение в клинической практике. Содержащее серу и селен сульфеновое мыло применяется в дерматологии. Теллурит натрия является эффективным средством при лечении дистрофии печени, а теллурит калия применяется в микробиологической практике.

## 8.7. Галогены

Галогены — это p-элементы седьмой группы Периодической системы (главная подгруппа).

Электронная конфигурация атомов:

- фтора (F) —  $1s^2 2s^2 2p^5$
- хлора (Cl) —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Валентные электроны атома:

- брома (Br) —  $4s^2 4p^5$
- йода (I) —  $5s^2 5p^5$
- астата (At) —  $6s^2 6p^5$

Отметим, что начиная с хлора в последнем электронном слое атомов галогенов появляются вакантные d-орбитали, способные принимать участие в образовании химических связей.

В ряду  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{At}$  радиус атомов увеличивается, энергия ионизации уменьшается, неметаллические признаки, в частности электроотрицательность, ослабевают, а поляризуемость возрастает.

Фтор — наиболее ярко выраженный неметалл, а у йода и особенно астата проявляются некоторые признаки металлических элементов.

### 8.7.1. Фтор

Фтор — наиболее электроотрицательный элемент (4,0). Все его соединения, в том числе кислородные, содержат фтор в степени окисления –1. Катион  $F^+$  не образуется, поскольку энергия ионизации атома фтора исключительная велика и составляет 1735 кДж/моль.

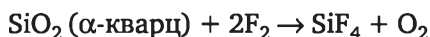
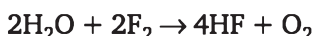
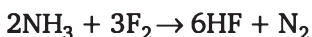
Фтор — газ. Энергия связей в молекуле  $F-F$  довольно низка (151 кДж/моль). В значительной мере это обусловлено малым атомным радиусом фтора и близким расположением в молекуле неподеленных пар электронов, испытывающих взаимное отталкивание. Для сравнения отметим, что энергия диссоциации связей  $Cl-Cl$ ,  $Br-Br$  и  $I-I$  соответственно равны 238, 190 и 149 кДж/моль.

При переходе от фтора к хлору атомный радиус элемента увеличивается, взаимное отталкивание несвязывающих орбиталей ослабевает. Кроме того, становится возможным дополнительное связывание за счет взаимодействия  $3p$ -электронов одного атома с вакантными  $3d$ -орбиталями другого атома хлора (по расчетам порядок связи  $Cl-Cl$  составляет 1,12). При дальнейшем же увеличении атомного радиуса валентные электроны становятся более подвижными (энергия ионизации уменьшается), и прочность связей  $Hal-Hal$  уменьшается.

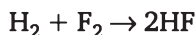
Фтор как высокоэлектроотрицательный элемент образует очень прочные связи с неметаллами:  $H$ ,  $Si$ ,  $C$ ,  $S$  ( $E_{H-F} = 566$ ;  $E_{Si-F} = 582$  кДж/моль).

При образовании соответствующих фтористых соединений освобождается большое количество энергии, что делает их стабильными и малореакционноспособными. Критерием оценки этого качества вещества является энергия Гиббса образования соединения из простых веществ в стандартных условиях ( $\Delta G_f^0$ , кДж/моль; индекс  $f$  от англ. formation — образование). Большие отрицательные значения  $\Delta G_f^0$  являются признаком химической инертности. Например, для  $SF_6$  эта величина равна –1103 кДж/моль.

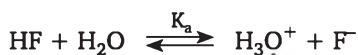
Все изложенное выше предопределяет высокую активность фтора. Как сильнейший окислитель, он реагирует со всеми простыми веществами (за исключением кислорода, азота, и легких инертных газов), дегидрирует аммиак и воду, вытесняет кислород из кварца и стекла:



С водородом фтор взаимодействует даже в темноте при низких температурах со взрывом:

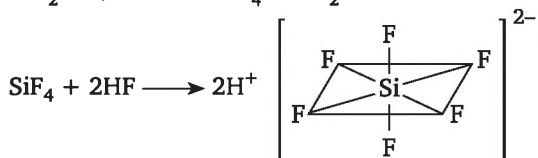


Как жидкий, так и газообразный фтороводород образует прочные водородные связи. С водой HF смешивается в любых соотношениях, образуя азеотроп, содержащий 35,5 % HF. (Азеотроп — это смесь жидкостей, которую нельзя разделить перегонкой.) В воде HF — кислота средней силы (плавиковая кислота), в разбавленных растворах фторид-анион в высокой степени ассоциирован с HF:



$$K_{\text{acc}} = 5,1$$

Фтороводород и его водные растворы (плавиковая кислота) разрушает кварц и стекло:

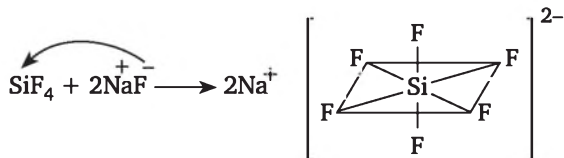


В последней реакции два аниона  $\text{F}^-$  атакуют вакантные 3d-орбитали кремния, образуя донорно-акцепторные связи.

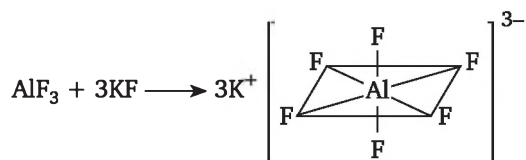
Соли фтористоводородной кислоты (фториды) образуются при взаимодействии HF с оксидами или гидроксидами металлов, причем соли могут координироваться с HF с образованием дифторидов:

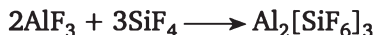


Подобно оксидам кислотные фториды (фториды неметаллов) взаимодействуют с основными фторидами (фторидами металлов), образуя координационные соединения:

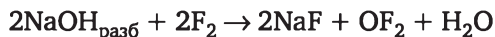


Амфотерные фториды взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами, например,





Фтор образует довольно устойчивое соединение с кислородом — дифторид кислорода:

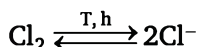


Кислород в  $\text{OF}_2$  является электроположительным центром и степень его окисления равна +2 ( $\text{F}^{\delta-} \leftarrow \text{O}^{\delta+} \rightarrow \text{F}^{\delta-}$ ).

### 8.7.2. Хлор

Хлор — типичный неметалл с довольно высокой электроотрицательностью (3,0). За счет неспаренных электронов атомы хлора образуют неполярную молекулу  $\text{Cl}_2$ , ионные ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) и в различной степени полярные ковалентные связи ( $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ ,  $\text{S} \rightarrow \text{Cl}$ ,  $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$ ). Степень окисления хлора в этих соединениях равна -1.

Молекула хлора легко поляризуется под влиянием внешнего поля (катализатора, растворителя, партнера по реакции), приобретая наведенный (индуцированный) диполь. При нагревании и облучении УФ-светом молекула  $\text{Cl}_2$  диссоциирует на радикалы:

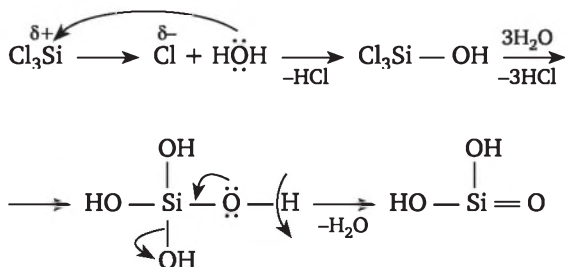


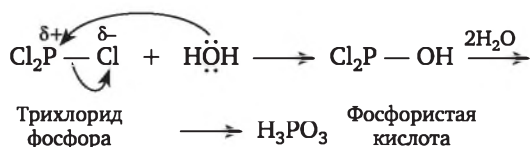
Молекулярный хлор — газ, ограниченно растворимый в воде (2,5 объема в 1 объеме воды при комнатной температуре). При охлаждении водных растворов хлора образуются кристаллогидраты ( $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

Как сильный окислитель  $\text{Cl}_2$  энергично реагирует с водородом, металлами и неметаллами:



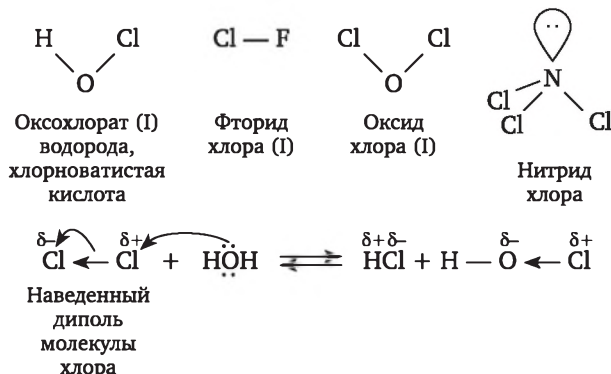
Большинство хлоридов металлов (кроме  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ) хорошо растворимы в воде. Хлориды неметаллов можно рассматривать как хлорангидриды кислот. Вода — типичный нуклеофил — атакует электронодефицитный ( $\delta^+$ ) центральный атом и замещает хлор (реакция гидролиза):





Хлорид водорода хорошо поглощается водой. Водный раствор  $\text{HCl}$  — сильная кислота ( $\text{pK}_a = -7$ , соответственно,  $\text{K}_{\text{дисс}} = 10^7$ ), называемая в практике соляной кислотой.

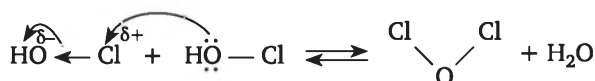
За счет неспаренного электрона атом хлора образует ковалентные связи и с элементами, превосходящими его по электроотрицательности, проявляя при этом степень окисления +1:



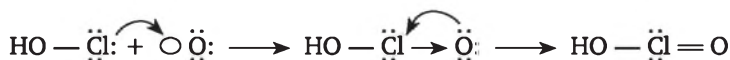
Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) относительно устойчивы и получаются при пропускании хлора в растворы щелочей при охлаждении:



Оксид хлора (I) можно представить как ангидрид  $\text{HOCl}$ :



Наличие у одновалентного хлора трех пар неподеленных электронов делает возможным их вовлечение в образование связей с сильнейшими акцепторами электронов (окислителями) — кислородом и фтором. Формально связь хлора с кислородом можно представить как результат донорно-акцепторного взаимодействия пары Зр-электронов хлора с вакантной АО кислорода ( $\sigma$ -связывание), сопровождающееся дативной подачей неподеленной пары электронов кислорода на вакантную 3d-орбиталь хлора ( $\pi$ -связывание):



К аналогичному результату приводит и другая схема связывания — неподеленная пара электронов атома хлора распаривается (Зр-электрон переходит на 3d-орбиталь) с последующим образованием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей

с триплетным атомом кислорода. Эффективность бокового перекрытия орбиталей типа  $2p-3d$ , как уже отмечалось, невысока, поэтому реальное состояние связи хлора с кислородом занимает промежуточное положение между предельными структурами (а, б):

Исходя из этих представлений, можно объяснить существование наряду с  $\text{HO}-\text{Cl}$  и гипохлоритами металлов кислородных соединений хлора со степенью окисления +3, +5 и +7 (гипервалентные соединения):



Хлористая кислота ( $\text{HClO}_2$ ) даже в водных растворах быстро разлагается. Сравнительно устойчивы ее соли со щелочными металлами (хлориты).

Хлорноватая кислота в водных растворах (до 40 %  $\text{HClO}_3$ ) — сильная кислота. Ее калиевую соль (хлорат калия, бертолетову соль) получают по реакции



Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  известна в свободном виде, при нагревании разлагается:

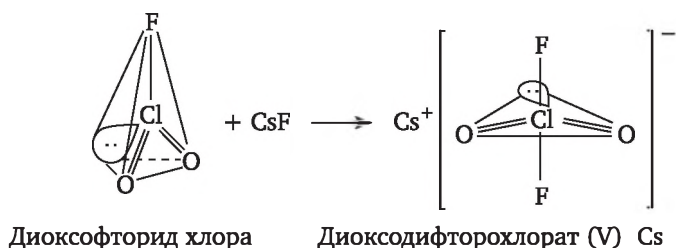


В водном растворе  $\text{HClO}_4$  — сильнейшая кислота.

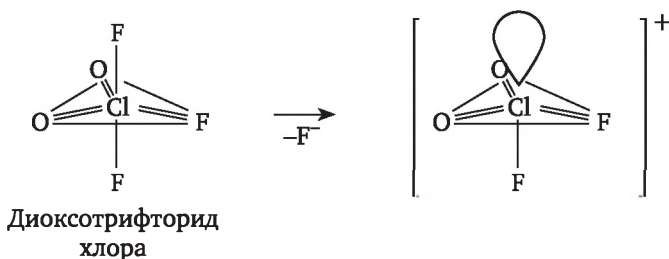
В ряду  $\text{ClO} - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$  устойчивость анионов в растворах возрастает в связи с расселением пар  $3p$ -электронов и вовлечением  $3d$ -орбиталей хлора в образование  $\pi$ -связей.

В отличие от кислорода фтор может образовывать с хлором только одинарные ковалентные связи. Каждая из неподеленных пар электронов хлора может расселиться (один  $3p$ -электрон при этом переходит на вакантную  $3d$ -орбиталь) с последующим связыванием двух атомов фтора. Возможно также комбинированное связывание атома хлора с кислородом и фтором — один атом кислорода эквивалентен двум атомам фтора, а группа  $\text{OH}$  может быть заменена на  $\text{F}$ . Существует большое множество соединений такого типа на основе атомов хлора с различной степенью окисления. В свою очередь эти соединения способны продуцировать анионы и катионы. Анионы образуются при диссоциации  $\text{H}$ -кислот или же в результате присоединения ани-

она (например, F<sup>-</sup>) на вакантную 3d-орбиталь связанного атома хлора в электронейтральной молекуле:



В результате же отщепления от электронейтральных молекул легко уходящих анионов могут образовываться катионы:



Такие катионы существуют в комплексных соединениях, например,  $[\text{ClO}_2\text{F}_2]_2^+ [\text{PtF}_6]^{2-}$ .

Известны соединения хлора с четными степенями окисления, в частности, +4, +6. Эти вещества имеют нечетное число электронов и обнаруживают признаки свободных радикалов. Например,  $\text{ClO}_3\cdot$  — короткоживущий радикал, образование которого фиксируется методом ЭПР.

### 8.7.3. Бром, йод

Бром — красно-бурная, тяжелая жидкость ( $\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$ ). Йод — темно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском ( $\rho = 4,94 \text{ г/см}^3$ ).

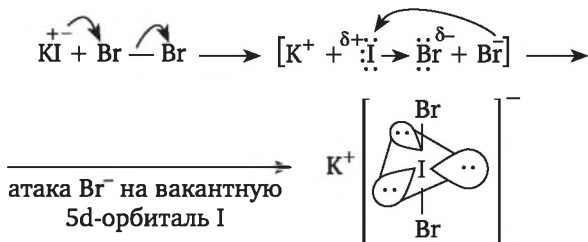
Атомы брома и йода при образовании химических связей с другими элементами и в реакционной способности соединений проявляют большое сходство с хлором. Однако в ряду  $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$  электроотрицательность элементов понижается и составляет соответственно 3,0; 2,8; 2,6, вследствие чего окислительная способность молекул  $\text{Hal}_2$  в этом ряду понижается. Если водород взаимодействует с хлором бурно, то с йодом реакция протекает медленно даже при нагревании и не доходит до конца — устанавливается равновесие.

С увеличением атомного радиуса возрастает подвижность электронов (поляризуемость электронной оболочки) и облегчается их передача окислителям, т. е. усиливаются восстановительные способности. В этом же ряду уменьшается энергия диссоциации связей в двухатомных молекулах  $\text{Hal}-\text{Hal}$ .

Прочность связей в молекулах галогеноводородов уменьшается в ряду:  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ . В этом же направлении увеличивается



поляризуемость галогенид-анионов и сила кислот, получаемых при растворении газообразных  $\text{H}-\text{Hal}$  в воде ( $K_a$  соответственно равны  $6,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^7$ ;  $1 \cdot 10^9$ ;  $1,6 \cdot 10^{11}$ ). Высокая поляризуемость йодид-аниона делает его мягким основанием, способным координироваться с молекулой галогена ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), выступающей в качестве кислоты Льюиса. При этом образуются полигалогенид-анионы:



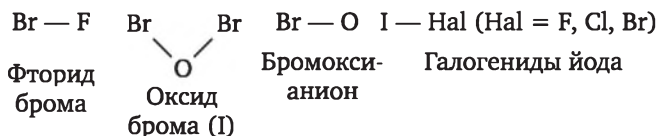
Отрицательный заряд в комплексном анионе  $\text{IBr}_2^-$  локализуется на более электроотрицательных атомах брома, а центральный атом йода несет дробный положительный заряд.

Бромиды и йодиды металлов (за исключением  $\text{AgHal}$ ,  $\text{CuHal}$ ,  $\text{PbHal}_2$ ) хорошо растворимы в воде. Растворимость ионных галогенидов возрастает при переходе от фторидов к йодидам в связи с уменьшением энергии кристаллической решетки.

По аналогии с хлором бром и йод образуют соединения с более электроотрицательными галогенами и кислородом, в том числе гипервалентные.

Примерами могут служить следующие вещества.

1. Соединения со степенью окисления галогена +1:



Электронейтральные молекулы межгалогидных соединений могут принимать на вакантную d-орбиталь (менее электроотрицательного элемента) анион галогена (более электроотрицательного):



2. Соединения со степенью окисления галогена +3:  $\text{BrF}_3$ ,  $[\text{BrF}_4]^-$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $[\text{ICl}_4]^-$ .

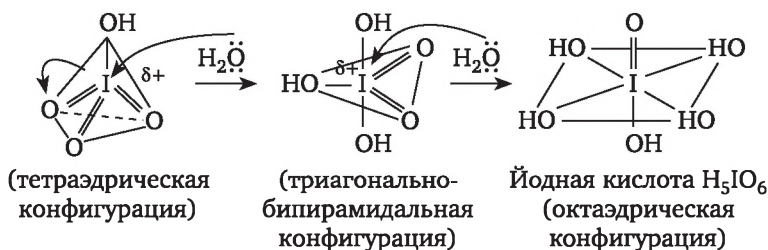
3. Соединения со степенью окисления галогена +5:  $\text{BrF}_5$ ,  $[\text{BrF}_6]^-$ ,  $\text{BrO}_2\text{F}$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IO}_2\text{F}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

Водные растворы  $\text{HBrO}_3$  и  $\text{HIO}_3$  называются соответственно бромноватой и йодноватой кислотами, а их соли — броматами и йодатами.

Если анион йода в сравнении с другими галогенид-анионами является наиболее поляризуемым, слабо сольватированным (в водной среде) и неустойчивым (окисляется до  $\text{I}_2$  даже кислородом воздуха),

то в ряду  $\text{HClO}_3 \text{ — HBrO}_3 \text{ — HIO}_3$  устойчивость триоксопроизводных возрастает. Кислотные свойства в этом направлении несколько понижаются симбатно (т. е. параллельно) понижению электроотрицательности центрального атома галогена.

Высшая степень окисления (+7) для брома менее характерна, чем для йода. Известны бромная кислота ( $\text{HBrO}_4$  в водных растворах) и ее соли (броматы), а также йодная кислота ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) — кристаллическая и в виде водных растворов. Вследствие большого атомного радиуса йода и слабого перекрывания его 5d-орбиталей с 2p-орбиталями кислорода координационная насыщенность галогена за счет образования связей  $\text{I—OH}$  обеспечивает молекуле большую стабильность, чем при наличии связей  $\text{I=O}$ :



Соли йодной кислоты называются периодатами.

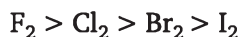
#### 8.7.4. Окислительно-восстановительные реакции галогенов

Широкий спектр соединений галогенов с различной степенью окисления обуславливает возможность их взаимопревращений, что и составляет сущность множества окислительно-восстановительных реакций. Как известно, окисление связано с передачей субстратом одного, двух или нескольких электронов окислителю. Степень окисления атома, теряющего электроны, при этом увеличивается. Восстановление, наоборот, связано с приемом субстратом электронов от некоего восстановителя. Таким образом, окисление и восстановление всегда сопутствуют друг другу.

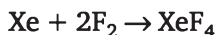
Молекулы галогенов ( $\text{Hal}_2$ ) — окислители. Атом галогена, принимающий один электрон, превращается в анион:



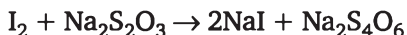
Окислительная способность веществ сильно понижается в ряду



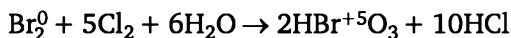
«Всепоглощающий» фтор окисляет даже кислород и инертный газ ксенон:



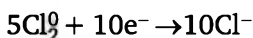
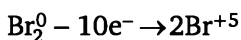
Йод же способен окислить только очень сильные восстановители, такие, например, как тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ):



Молекула галогена под воздействием окислителя, превосходящего его по силе, отдает электроны, приобретая положительную степень окисления:



Для того чтобы расставить в уравнении коэффициенты, необходимо составить электронный баланс:



Для образования двух молекул  $\text{HBrO}_3$  требуется шесть атомов кислорода, т. е. шесть молекул воды. При более детальном рассмотрении реакции можно отметить, что окислению подвергаются  $\text{HBr}$  и  $\text{HOBr}$ , образующиеся по схеме

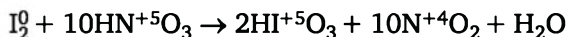


В качестве окислителя выступает хлорноватистая кислота ( $\text{HOCl}$ ). Для окисления  $\text{HBr}$  и  $\text{HOBr}$  в  $\text{HBrO}_3$  требуется соответственно три и два активных кислорода, донорами которых являются пять молекул воды:



Следовательно, всего для протекания реакции необходимо шесть молекул воды.

Другим примером окисления молекулы галогена является реакция



Концентрированная азотная кислота обычно восстанавливается до  $\text{NO}_2$  (более глубокие формы восстановления не накапливаются, так как они окисляются избытком  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}_2$ ). Стехиометрия реакции определяется электронным балансом:

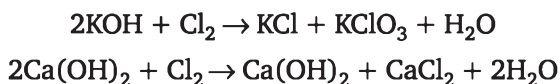


Для галогенов характерны реакции диспропорционирования, в ходе которых одни атомы галогена понижают, а другие повышают степень окисления:

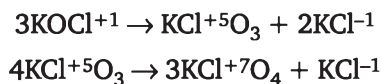


При переходе от хлора к йоду указанное равновесие все более смещается влево. Константа гидролиза в случае йода очень мала ( $2 \cdot 10^{-13}$ ).

В присутствии оснований, связывающих Н-кислоты, равновесие сильно смещается вправо:

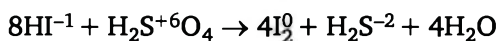


Легко диспропорционируют при нагревании гипохлориты и хлораты металлов:

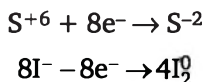


Галогенид-анионы — гораздо более сильные восстановители (доноры электронов), чем молекулярные галогены. Восстановительная способность растет в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

Показательно, что HF и HCl с концентрированной серной кислотой не реагируют, HBr восстанавливает ее до  $\text{SO}_2$ , а HI — до  $\text{SO}_2$ , S и даже  $\text{H}_2\text{S}$ :

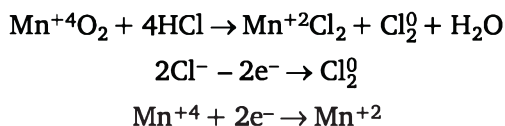


Стехиометрические коэффициенты определяет баланс электронов:

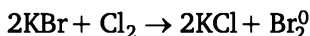


Четыре атома кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  трансформируются в четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Анион галогена можно окислить оксидом марганца (IV):



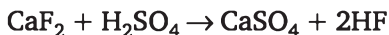
Бромид-анион окисляется хлором:



#### 8.7.5. Нахождение в природе, способы получения, биологическая роль галогенов и их производных

Содержание галогенов в земной коре составляет величину порядка  $10^{-2} \div 10^{-4}$  мол. доли (в процентах).

Важнейшие фторсодержащие минералы: плавиновый шпат (флюорит)  $\text{CaF}_2$  и фторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . В технике фтор получают электролизом расплава  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  или  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  в медных или никелевых аппаратах. Фтороводород получают по реакции



Фториды металлов (соли) и неметаллов получают действием HF на оксиды или окислением простых веществ молекулярным фтором.

Фтор используется для создания фторсодержащих углеродных полимерных материалов (тефлона и других фторопластов). Некоторые из них используются как заменители кровеносных сосудов и клапанов. HF используется для травления стекла, производства  $\text{UF}_4$  в атомной промышленности.  $\text{OF}_2$ ,  $\text{ClF}_3$  и другие фториды — окислители ракетного топлива.

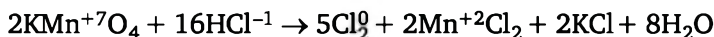
Фторапатит — сырье для производства удобрений. Различные фторсодержащие соединения применяются в качестве пестицидов.

Хлор входит в состав многих минералов: каменная соль  $\text{NaCl}$ , сильвин  $\text{KCl}$ , карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В большом количестве хлориды содержатся в морской воде.

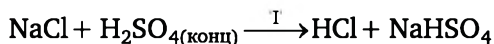
Для технологических целей хлор получают электролизом водного раствора хлорида натрия:

- на катоде  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- на аноде  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

У катода накапливается ценный продукт —  $\text{NaOH}$ . В лабораторных условиях хлор получают окислением  $\text{HCl}$  перманганатом калия или оксидом марганца (IV):



$\text{HCl}$  получают прямым взаимодействием хлора с водородом или по реакции замещения:



$\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  данным методом не синтезируют, так как анионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  окисляются серной кислотой.

Хлор и хлористый водород широко используются в химической технологии, в частности, для получения хлорсодержащих полимеров (например, поливинилхлорида), растворителей, пестицидов (ядохимикатов), красителей.

$\text{KClO}_3$  (бертолетова соль) используется в производстве спичек и взрывчатых веществ.

В качестве отбеливающего ткани и бумагу средства и для обеззараживания воды используют гипохлорит кальция:



Получаемый технический продукт — хлорная (белильная) известь — представляет собой смесь солей  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  и  $\text{CaCl}_2$ . Формально брутто-формула хлорной извести  $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$  или  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ .

При гидролизе  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  образуется хлорноватистая кислота, способная окислять химические вещества и биологические субстраты за счет передачи им активного кислорода.

Кроме того,  $\text{HO}^{\delta-} \leftarrow \text{Cl}^{\delta+}$  и, соответственно,  $\text{Ca}(\text{O}—\text{Cl})\text{Cl}$  как носители электроположительного хлора ( $\text{Cl}^{\delta+}$ ) окисляют  $\text{HCl}$  с образованием  $\text{Cl}_2$ :

Соединения брома и йода имеются в морской воде. Йод концентрируется в некоторых морских организмах, содержится в водорослях, например, в ламинарии или «морской капусте». Источником брома и йода служат воды ряда соленых озер и нефтеносных скважин. Сначала выделяют соли, содержащие бромиды и йодиды, а затем обрабатывают их хлором. Как сильный окислитель, хлор окисляет бромид- и йодид-анионы, превращая их, соответственно, в свободный бром или йод.

Фтор содержится во многих органах и тканях организмов человека и животных, больше всего в зубах, костях и волосах. Избыток фтора в организме угнетает ряд ферментов, тормозит тканевое дыхание и функцию щитовидной железы, вызывает заболевание зубов (флюороз). Препараты  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  применяются в стоматологической практике и для лечения некоторых заболеваний (эндемического зоба, тиреотоксикоза). Монофторфосфат натрия ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) — средство для борьбы с кариесом зубов.

Содержание хлора в организме человека на три порядка больше ( $1 \cdot 10^{-2}$  % по массе) чем фтора. Находится он преимущественно в межклеточной жидкости. Хлорид натрия входит в состав плазмы крови и других физиологических жидкостей. Хлористый водород — важнейший компонент желудочного сока (0,5 %  $\text{HCl}$ ). Ион хлора присутствует во многих ферментных системах, участвует в отложении гликогена в печени, в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена.

В медицине применяется соляная кислота (8,2—8,4 %), и некоторые соли —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{CaOCl}_2$ . 0,86 %-й раствор хлорида натрия (изотонический раствор) используется как основа для растворения и введения в организм человека медицинских препаратов, а гипертонический раствор — в качестве плазмозамещающей жидкости. Хлорная известь — дезинфицирующее средство. Водные растворы последней подавляют микрофлору как активным кислородом  $\text{HOCl}$ , так и молекулярным хлором.

Общее содержание в организме человека брома, как и йода, составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  % (масс.). В основном бром локализуется в почках, щитовидной железе, крови, моче. Бром в виде препаратов  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  усиливает торможение центральной нервной системы. Бром регулирует функцию половых желез, участвует в синтезе половых гормонов.

Большая часть йода находится в щитовидной железе. Постоянная концентрация йода в крови составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Йод участвует в синтезе тироксина и других гормонов щитовидной железы, в водно-солевом обмене, влияет на иммуногенез, повышает активность некоторых половых гормонов. Содержание брома и йода в моче имеет диагностическое значение. Растворы йода в этиловом спирте и глице-

рине — дезинфицирующие средства. Меченный  $\text{Na}^{131}\text{I}$  используется для исследования щитовидной железы.

Все галогены и многие соли галогенсодержащих кислот ядовиты.

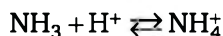
## 8.8. Азот и фосфор. Общая характеристика

Азот и фосфор — типические элементы главной подгруппы пятой группы (p-элементы). Общим их признаком является количество и тип внешних (валентных) электронов (рис. 8.2).

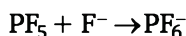
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">E ↑</div> <div style="border-left: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px; margin-left: 10px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">L</div> <div style="padding-bottom: 5px;">2p ↑↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">2s ↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">K</div> <div style="padding-bottom: 5px;">1s ↑↑</div> </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">E ↑</div> <div style="margin-right: 10px;">3d — — —</div> <div style="border-left: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px; margin-left: 10px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">L</div> <div style="padding-bottom: 5px;">3p ↑↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">3s ↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">2p ↑↑↑↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">2s ↑↑</div> <div style="padding-bottom: 5px;">K</div> <div style="padding-bottom: 5px;">1s ↑↑</div> </div> </div>
--	---

Рис. 8.2. Электронная конфигурация атомов азота в фосфоре

Как азот, так и фосфор могут вовлекать в образование  $\sigma$ -связей три одноэлектронные орбитали ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ). Четвертая орбиталь, содержащая неподеленную электронную пару, может участвовать в образовании  $\sigma$ -связи по донорно-акцепторному механизму:



Вместе с тем, как и в случае пары аналогов по VI группе «кислород — сера», фосфор существенно отличается от азота. Валентные электроны фосфора находятся в третьем слое, где наряду с высшими занятыми орбиталями (ВЗО) имеются близкие им по энергии вакантные 3d-орбитали (НВО — низшие вакантные орбитали). Вследствие этого один из спаренных 3s-электронов может перейти на 3d-орбиталь и в образовании  $\sigma$ -связей примут участие пять орбиталей ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Более того, пятивалентный фосфор способен присоединить неподеленную электронную пару аниона на шестую, вакантную орбиталь:



Таким образом, если максимальная валентность азота равна 4, то фосфора — 6. Степень же окисления, как формальная величина, определяется числом электронов, условно переданных или принятых данным элементом в процессе химического превращения. Поэтому и у азота, и у фосфора она изменяется от  $-3$  ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ) до  $+5$  ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Валентные электроны атома фосфора дальше удалены от ядра и поэтому более подвижны (поляризуемы), чем у азота. Фосфор и его восстановленные формы легче отдают свои электроны окислителям (галогенным элементам).

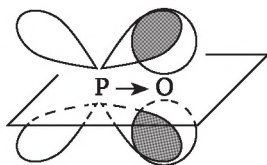


генам, кислороду), образуя с ними более прочные связи. Так, энергия связей P—O и N—O составляет соответственно 380 и 222 кДж/моль. Высокая энергоёмкость связей P—O определяет их роль «биоаккумуляторов» энергии в виде эфиров ди- и трифосфорной кислот в процессах биосинтеза живой материи. Ещё выше энергия связи P—F (489 кДж/моль против 272 кДж/моль для связи N—F). В то же время связь P—H значительно слабее (322 кДж/моль), чем связь N—H (389 кДж/моль).

Валентные 3р-электроны фосфора в значительно меньшей степени склонны к образованию π-связей, чем 2р-электроны азота, поскольку боковое перекрывание АО типа 2р—3р и 3р—3р малоэффективно. По этой причине гибридизация типа sp и sp<sup>2</sup> для фосфора, в отличие от азота, нехарактерна. Однако сравнивая семиполярные связи,



можно отметить, что в случае фосфора, наряду с типичным донорно-акцепторным взаимодействием (σ-связывание) реализуется дативное взаимодействие (π-связывание) р-электронов кислорода и вакантной 3d-орбитали фосфора:

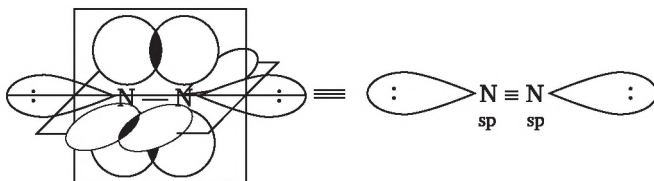


Это повышает порядок связывания, упрочняет связь P=O и уменьшает эффективный положительный заряд на фосфоре. Если бы не было дативного взаимодействия, то эффективный заряд на фосфоре был бы большим, чем на азоте, так как фосфор менее электроотрицателен (2,1).

## 8.9. Азот

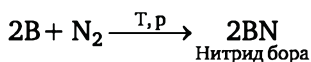
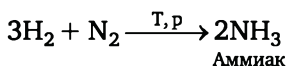
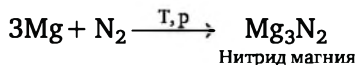
### 8.9.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений азота

Азот — типичный неметалл. У атома азота на внешнем слое четыре орбитали, и он может находиться в состояниях sp<sup>3</sup> (NH<sub>3</sub>), sp<sup>2</sup> (-N=N-, -C=N-) или sp- (N≡N, -C≡N) гибридизации. Молекула азота содержит в себе тройную связь, образованную sp-гибридизованными атомами:

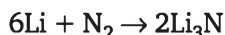


Вследствие высокой электроотрицательности  $sp$ -гибридизованного атома азота и кратности связи, молекула  $N_2$  исключительно прочна ( $E_{\text{дисс}} = 941 \text{ кДж/моль}$ ), слабо поляризуема и устойчива к окислению, что объясняет распространенность молекулярного азота в природе в свободном состоянии.

В реакциях требуется активация молекулы  $N_2$  (высокие температуры, катализатор, ионизирующее излучение или электрический разряд), хотя по электроотрицательности азот (3,0) уступает только фтору (4,0) и кислороду (3,5), проявляя при взаимодействии с неметаллами и металлами свойства окислителя.

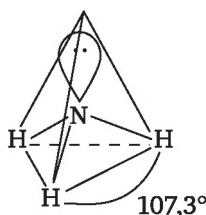


В обычных условиях азот реагирует лишь с литием:

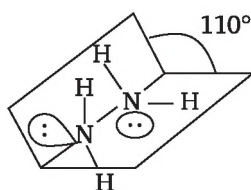


В то же время, молекулярный азот легко ассимилируется некоторыми микроорганизмами почвы, содержащими фермент нитрогеназу.

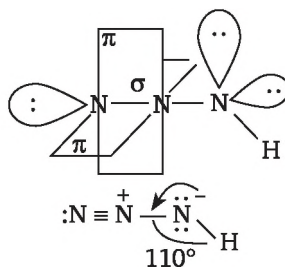
Из водородных соединений наиболее важными являются:



Аммиак  
( $sp^3$ -гибридизация)



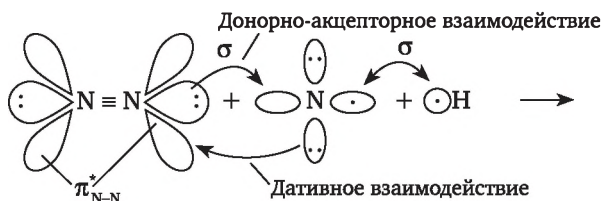
Гидразин

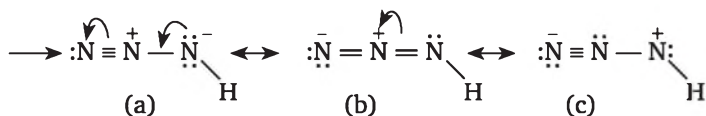


Азидоводород,  
динитродонитрат (V) водорода

В гидразине неподеленные пары электронов испытывают взаимное отталкивание и выходят из одной плоскости (гош-эффект).

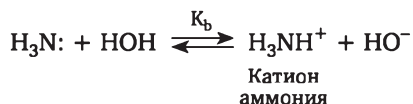
Молекулу азидоводорода можно формально представить как сочетание возбужденного атома азота с молекулой азота и атомом водорода:





Структуры (а), (b) и (с) (резонансные, предельные) характеризуются одинаковым расположением атомов, но различным распределением электронной плотности. Истинная структура молекулы занимает промежуточное положение между резонансными структурами.

Аммиак — газ (температура кипения  $-33^\circ\text{C}$ ) с резким характерным запахом, хорошо растворим в воде (700 объемов аммиака в 1 объеме воды при комнатной температуре). За счет неподеленной пары электронов  $\text{NH}_3$  в водных растворах проявляет свойства слабого основания:

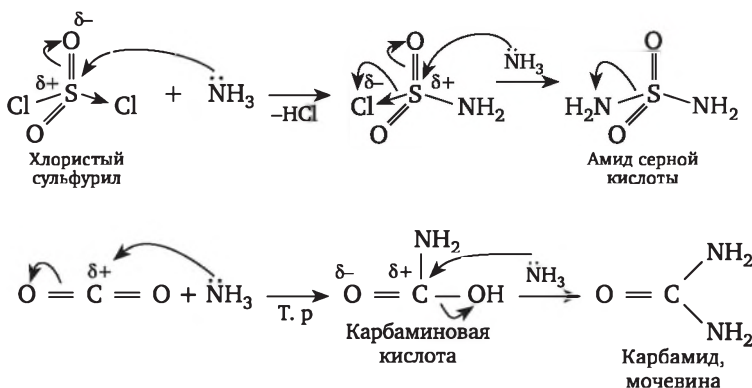


Константа основности (константа равновесия процесса ионизации)

Значительно легче катионы аммония образуются при взаимодействии аммиака с сильными кислотами ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.):



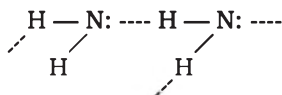
Аммиак — типичный нуклеофильный реагент, способный атаковать в молекулах электронодефицитные центры ( $\delta^+$ ):



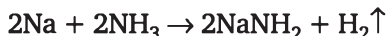
Полярность связи  $\text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$  обуславливает слабо выраженные кислотные свойства аммиака. Собственная ионизация аммиака в жидком состоянии очень мала:



Константа автопротолиза при  $-50^\circ\text{C}$  составляет  $2 \cdot 10^{-33}$ . Однако жидкий аммиак — полярный, сильно ионизирующий растворитель, в котором молекулы  $\text{NH}_3$  ассоциированы за счет водородных связей:



В жидком аммиаке растворяются активные металлы: Li, Na, Cs, Mg, Al и др. Растворенный металл постепенно реагирует с аммиаком, образуя соответствующий амид:



Металлоаммиачные растворы — сильнейшие восстановители; донорами электронов являются как атомы металла, так и молекулы  $\text{H}_2$  in situ.

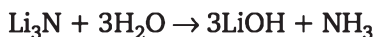
В качестве производных аммиака можно рассматривать гидразин ( $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ ) и гидроксиламин ( $\text{NH}_2\text{—OH}$ ). Благодаря наличию неподеленных электронных пар у атомов азота, они способны образовывать водородные связи, принимать протоны, продуцируя соли кислот типа аммонийных, выступать в качестве нуклеофильных реагентов.

Константы основности  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$  и  $\text{NH}_2\text{—OH}$  составляют соответственно  $8,5 \cdot 10^{-7}$  и  $6,6 \cdot 10^{-9}$ . Как видно, в этом качестве они уступают аммиаку, так как введение в молекулу  $\text{NH}_3$  вместо атома водорода электроноакцепторных групп ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ) понижает подвижность неподеленной пары электронов азота. Протонирование одного атома азота в гидразине ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ ) делает его очень сильным акцептором электронов, вследствие чего основность второго атома азота резко понижается.

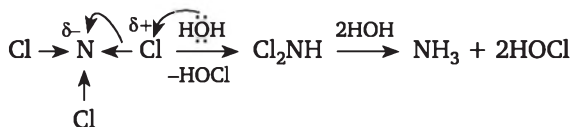
Как основания Льюиса (доноры электронов) аммиак, гидразин и гидроксиламин входят в качестве лигандов во многие координационные соединения.

Азидоводород ( $\text{HN}_3$ ) в водном растворе — слабая кислота ( $\text{pK}_a = 5$ ). Соли азидоводородной кислоты (азиды) обычно взрывчаты.

Нитриды элементов разделяют на основные (нитриды металлов), амфотерные ( $\text{AlN}$ ) и кислотные (нитриды неметаллов). Нитриды s-элементов I и II групп в химическом отношении довольно активны, при гидролизе образуют щелочь и аммиак:

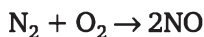


Нитрид хлора ( $\text{NCl}_3$ ) неустойчив, разлагается со взрывом. При его гидролизе образуется хлорноватистая кислота и аммиак:

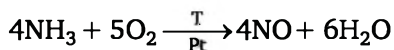


В то же время нитрид фтора (точнее трифторид азота) очень устойчив и практически лишен основных свойств в связи с электроноакцепторным влиянием атомов фтора.

Ввиду химической инертности молекулярного азота пути синтеза его кислородсодержащих соединений реализуются в основном косвенным образом. Прямое взаимодействие азота и кислорода происходит только при температурах выше 3000°C, в частности в грозовых разрядах:



Аммиак подвергается каталитическому окислению в жестких условиях:

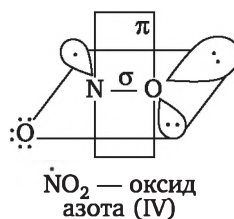
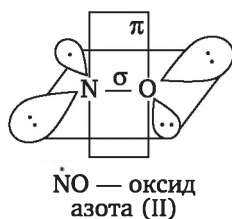
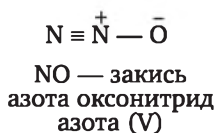


Окисление же NO до NO<sub>2</sub> протекает легко уже при условиях, близких к нормальным. В качестве вероятного интермедиата-окислителя может выступать нитрозоокисильный радикал:

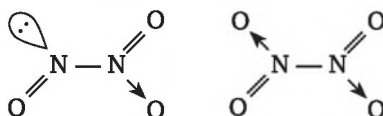


Диоксид азота является источником обширного ряда производных азота.

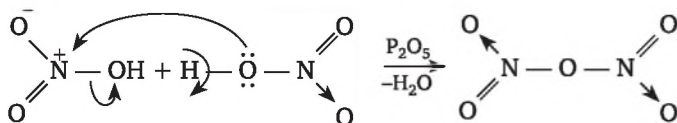
Известно шесть оксидов азота, из которых важнейшими являются:



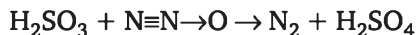
Рекомбинация (соединение) радикалов  $\cdot\text{NO}$  и  $\cdot\text{NO}_2$  за счет неспаренных электронов), а также рекомбинация двух молекул NO<sub>2</sub>, дает соответственно N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Известен также оксид азота (V) — N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> являющийся ангидридом азотной кислоты — продуктом ее дегидратации в присутствии сильного водоотнимающего средства (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):

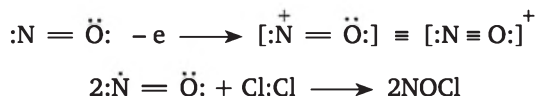


Свойства оксидов азота определяются их электронным и пространственным строением. Закись азота  $N_2O$  при комнатной температуре довольно стабильное соединение, мало растворимое в воде, слабый окислитель:



Оксид азота (II)  $\cdot N=O$  — парамагнетик, радикал, стабилизированный за счет взаимодействия неподеленной пары р-электронов кислорода с неспаренным электроном азота подобно тому, что наблюдается в молекуле кислорода. Эффект сопряжения повышает порядок связи азот-кислород до 2,5.

Энергия ионизации  $NO$  заметно ниже таковой для  $N_2$  и  $O_2$ . Молекула  $NO$  может терять электрон, превращаясь в нитрозил-ион (нитрозо-катион), в частности, при окислении галогенами:



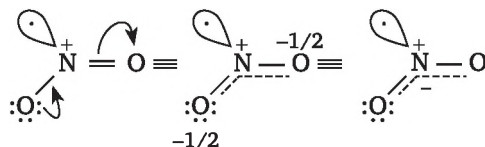
Принимая же электрон, например, при взаимодействии с активными металлами в жидком аммиаке,  $NO$  превращается в анион:



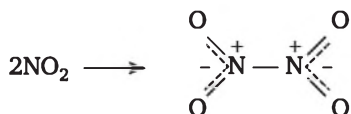
Молекулы  $NO$  способны димеризоваться, но образующаяся при этом связь  $N-N$  слабая, что объясняется вовлеченностью неспаренного электрона в сопряжение. Тем не менее  $NO$  сочетается с другими радикалами и является ингибитором цепных радикальных процессов.

$NO$  — плохо растворимый в воде газ, являющийся несолеобразующим оксидом.

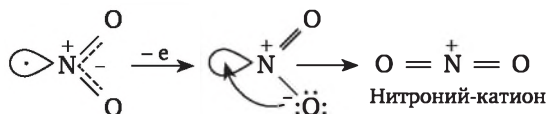
В диоксиде азота связи  $N-O$  выравниваются за счет сопряжения  $\pi$ - и р-электронов азота и кислорода:



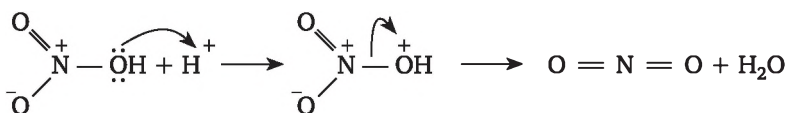
$\cdot NO_2$  как радикал значительно активнее  $\cdot NO$ , так как неспаренный электрон  $NO_2$  (в отличие от  $NO$ ) значительно слабее стабилизирован в связи с сильными электроноакцепторными свойствами атома азота, несущего положительный заряд, и введением в молекулу второго атома кислорода. Поэтому в твердом и жидком состоянии  $NO_2$  практически нацело (в парах частично) димеризован:



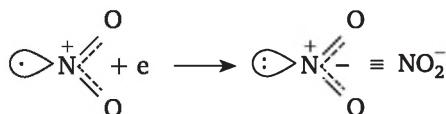
Теряя неспаренный электрон,  $\text{NO}_2$  превращается в нитроний-катион:



Этот же катион (сильный электрофил) — продуцируется из азотной кислоты вследствие протонирования групп  $\text{OH}$  и отщепления воды:

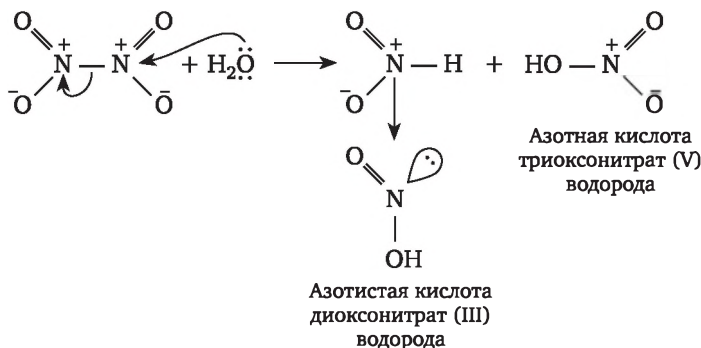


Диоксид азота способен также принимать электрон с образованием нитрит-аниона:



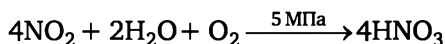
Самоионизация  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию обеих частиц:

Димер диоксида азота ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) при взаимодействии с водой образует азотную и азотистую кислоту:



Особенно легко протекает реакция  $\text{N}_2\text{O}_4$  со щелочами, так как гидроксид-анион ( $\text{OH}^-$ ), как нуклеофил, значительно сильнее, чем электронейтральная молекула воды. В качестве продуктов реакции в этом случае образуются соли соответствующих кислот — нитраты и нитриты.

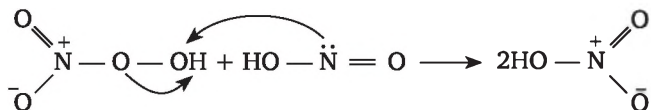
В присутствии избытка кислорода воздуха (под давлением) реакция гидролиза  $\text{N}_2\text{O}_4$  протекает с окислением азотистой кислоты в азотную



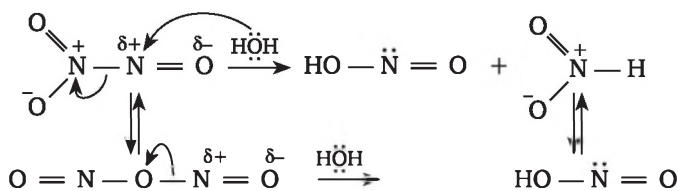


Видимо, в процессе реакции происходят следующие превращения:

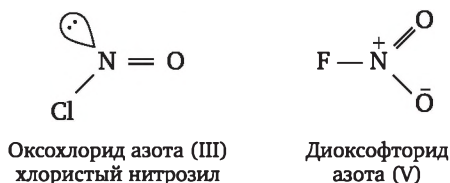
Пероксиазотная кислота — очень сильный окислитель — окисляет молекулу азотистой кислоты (передает активный кислород азоту):



Аддукт NO и NO<sub>2</sub> — азотистый ангидрид — N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, существующий в виде двух таутомеров, при растворении в воде и гидролизе образует азотистую кислоту:



HNO<sub>2</sub> — кислота средней силы (K<sub>a</sub> = 5·10<sup>-4</sup>), а HNO<sub>3</sub> — сильная кислота. Замена в молекулах азотистой и азотной кислоты группы OH на галоген приводят к образованию галогенангидридов:

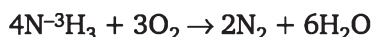


### 8.9.2. Окислительно-восстановительные реакции соединений азота

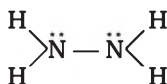
Степень окисления азота в соединениях изменяется от -3 до +5. Соединения с низшей степенью окисления (-3): нитриды (Li<sub>3</sub>N), имиды (Li<sub>2</sub>NH), амиды (LiNH<sub>2</sub>), аммиак — восстановители, а с высшей степенью окисления (+5): HNO<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), оксид азота (V)- N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, диоксофторид азота NO<sub>2</sub>F, нитроний-катион NO<sub>2</sub><sup>+</sup> и др. — окислители. Соединения с промежуточными степенями окисления в зависимости от условий могут быть как восстановителями, так и окислителями.

В дополнение к описанным выше рассмотрим некоторые другие окислительно-восстановительные реакции соединений азота.

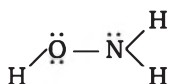
Аммиак может быть окислен не только до NO, но и до N<sub>2</sub>:



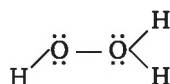
Интересно сравнение окислительно-восстановительных способностей следующих соединений:



Пернитрид  
водорода,  
гидразин

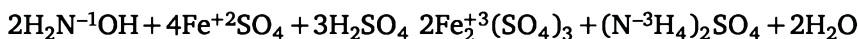


Гидроксиламин

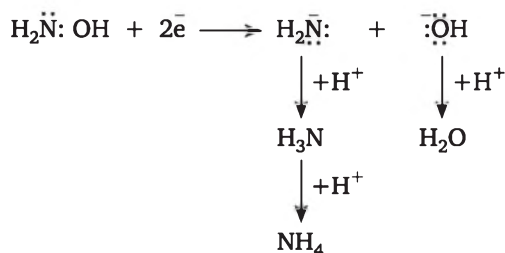


Пероксид  
водорода

Связи N—N, N—O и O—O, образуемые атомами элементов с высокой электроотрицательностью, непрочны. С увеличением электроотрицательности элементов в ряду данных соединений (слева направо) окислительная способность повышается, а восстановительная понижается. Если для  $\text{H}_2\text{O}_2$  наиболее характерны окислительные свойства, то  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  — типичный восстановитель.  $\text{NH}_2\text{OH}$  в кислой среде проявляет свойства окислителя, а в щелочной — восстановителя:



Формально в окислителе  $\text{H}_2\text{N}—\text{OH}$  разрывается связь N—O и фрагменты молекулы (как и в случае  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) принимают по одному электрону:



Железо ( $\text{Fe}^{+2}$ ) — восстановитель — отдает электроны:

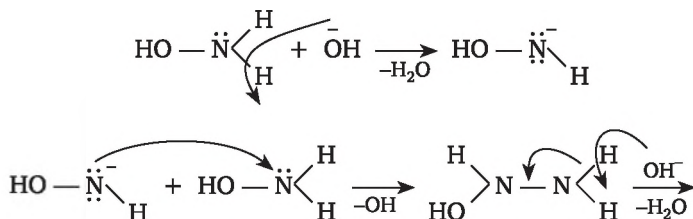


На основании электронного баланса определяем стехиометрические коэффициенты: для восстановления 1 моля  $\text{NH}_2\text{OH}$  требуется 2 моля  $\text{FeSO}_4$  и 3 моля протонов (1,5 моля серной кислоты).

В щелочной среде  $\text{NH}_2\text{OH}$  окисляется йодом:



Образование молекулярного азота предполагает сочетание двух молекул гидроксиламина в условиях щелочного катализа:



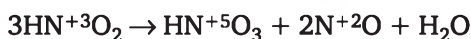
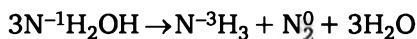


Фактически окислителем в данной реакции является калиевая соль йодноватистой кислоты (HOI):



а восстановителем — интермедиат  $\text{HN}=\text{NH}$ , формально теряющий молекулу  $\text{H}_2$ .

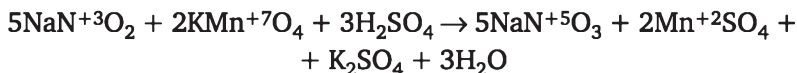
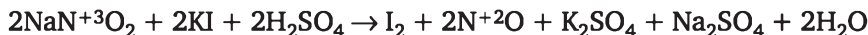
Ряд соединений с промежуточной степенью окисления азота способен к диспропорционированию (самоокислению — самовосстановлению):



Электронный баланс последней реакции:



Способность производных азота (III) выступать в качестве окислителей и восстановителей демонстрируют следующие реакции:



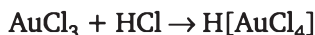
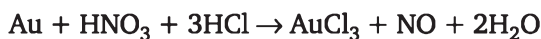
Нитриты в растворах постепенно окисляются кислородом воздуха в нитраты.

Очень сильными окислителями являются азотная кислота и нитрат-анион.

Окислительное действие  $\text{HNO}_3$  усиливается хлором, образующимся в смеси концентрированной азотной и соляной кислот (1:3 по объему) — «царской водке»:



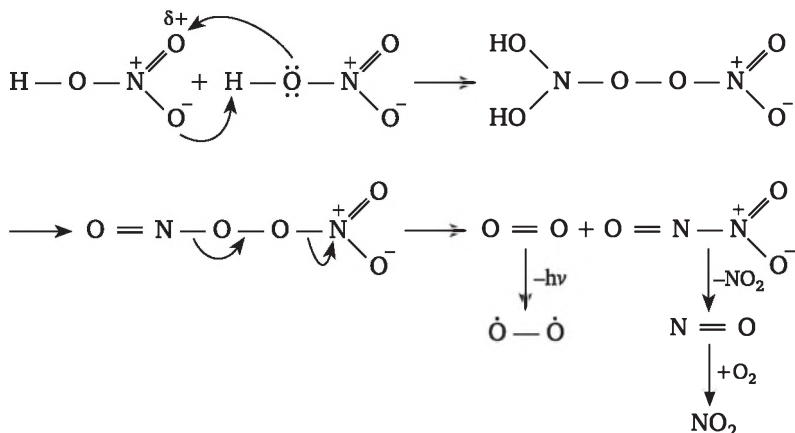
«Царская водка» растворяет платину и золото, превращая их в комплексные хлориды:



Азотная кислота при нагревании разлагается с образованием молекулярного кислорода:



Обычно при разложении кислородсодержащего окислителя предполагается участие в реакции одной молекулы в качестве электрофильного, а второй — в качестве нуклеофильного реагентов (см. пероксидные соединения):



Азотная кислота (триоксонитрат (V) водорода) окисляет почти все металлы и неметаллы. Глубина ее восстановления зависит от активности восстановителя, концентрации  $\text{HNO}_3$  и температуры. На примере окисления железа установлено, что разбавленная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{NH}_3$ , который связывается кислотой в нитрат аммония. С повышением концентрации азотной кислоты доминирующим продуктом ее восстановления становится  $\text{NO}$ , а концентрированная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{NO}_2$ . Более глубокие формы ее восстановления в последнем случае окислились бы избытком  $\text{HNO}_3$ :



Суммируем правые и левые части равенств:

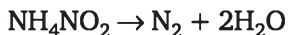


Три молекулы  $\text{HNO}_3$  восстанавливаются до трех молекул  $\text{NH}_3$ . Кроме того, для связывания восьми ионов  $\text{Fe}^{+3}$  и трех молекул аммиака требуется 27 молекул  $\text{HNO}_3$ . Итого — расходуется 30 молекул  $\text{HNO}_3$ .

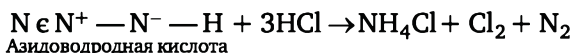
Растворы нитратов как окислители гораздо слабее  $\text{HNO}_3$ . Тем не менее цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты и нитриты до  $\text{NH}_3$ :



Из других окислительно-восстановительных реакций с участием соединений азота отметим следующие:



(контрдиспропорционирование)



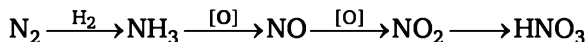
Азидоводородная кислота

Смесь  $\text{HN}_3$  и  $\text{HCl}$  — сильный окислитель за счет образующегося хлора (подобно царской водке).

### 8.9.3. Нахождение в природе, способы получения, применение и биологическая роль соединений азота

Содержание азота на Земле составляет 0,03 мол. доли %. Земная атмосфера содержит (по объему) 78 % азота, 20,95 % кислорода, 0,93 % аргона, а также примеси  $\text{CO}_2$ , благородных газов и воды. Известно два устойчивых изотопа азота  $^{14}\text{N}$  (99,635 %) и  $^{15}\text{N}$ . Промышленное значение имеют минералы — чилийская ( $\text{NaNO}_3$ ) и индийская ( $\text{KNO}_3$ ) селитры.

Основной источник азотных соединений — молекулярный азот, получаемый ректификацией жидкого воздуха при глубоком охлаждении ( $-196^\circ\text{C}$ ). Принципиальная технологическая схема его дальнейших превращений:



Некоторое количество аммиака образуется при пиролизе каменных углей.

Наряду с использованием в производстве азотной кислоты, аммиак в больших количествах расходуется на производство удобрений: карбамида (мочевины), аммиачной воды, нитратов, аммонийных солей, а также аминов и амидов — исходного сырья для полиамидов (конструкционных материалов).

Важнейший промышленный продукт — азотная кислота — используется для производства взрывчатых веществ, красителей, в лабораторной практике.

Гидразин и его производные — компоненты топлива для ракет и топливных элементов, антикоррозионные добавки к воде.

Азот — один из важнейших элементов-органогенов, входящих в состав носителей жизни: аминокислот, белков, нуклеиновых кислот и ряда других биомолекул. Содержание азота в организме человека составляет 3,1 % (масс.).

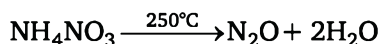
Клубеньковые бактерии (азотобактерии) ассимилируют атмосферный азот, превращая его в азотные соединения. Последние в свою очередь трансформируются растениями в белки и другие органические вещества. Существуют и денитрифицирующие бактерии, продуциру-

ющие  $N_2$ . Источником накопления азота в почве, наряду с минеральными удобрениями, являются оксиды азота, образующиеся в грозových разрядах, и аммиак — продукт разложения органических веществ. Нитрифицирующие бактерии окисляют аммиак до азотной кислоты, которая в реакции с карбонатами переходит в нитраты.

Накопление нитратов и особенно нитритов в почве и растениях выше допустимых норм опасно для здоровья животных и человека. Избыточное содержание нитратов в организме приводит к их восстановлению в нитриты. Продуцируемые в организме оксиды азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) отравляют кровь, вызывая тяжелое заболевание — метагеммоглобанимию. А продукты более глубоких превращений оксидов азота — нитрозоамины — являются сильнейшими канцерогенами, поражающими наследственный механизм.

Азот, как и кислород, хорошо растворим в биологических жидкостях, в частности в крови. Избыточное его содержание в крови и быстрое падение давления (например, при подъеме водолаза) может привести к развитию кессонной болезни (быстрое выделение из крови пузырьков азота).

Все оксиды, за исключением  $N_2O$ , чрезвычайно ядовиты и обладают скрытым периодом действия.  $N_2O$  — бесцветный газ со сладким приятным запахом (веселящий газ), оказывает на человека наркотическое действие. В больших концентрациях обладает анестезирующим действием. Его смесь с кислородом применяется в медицине для общего наркоза. В этом качестве он менее вреден, чем обычно используемые в медицинской практике хлороформ и диэтиловый (серный) эфир. Получают  $N_2O$  разложением нитрата аммония:



Нитрит натрия (фармакопейный препарат) — спазмолитическое средство, используется при лечении коронарной недостаточности и в качестве антидота при отравлении цианидами, оксидом углерода (II).

Хлорид аммония применяется как мочегонное средство при отеках, связанных с сердечной недостаточностью.

Нашатырный спирт (9,5—10,5 %-й водный раствор аммиака) возбуждает центральную нервную систему, оказывает раздражающее и дезинфицирующее действие на кожу.

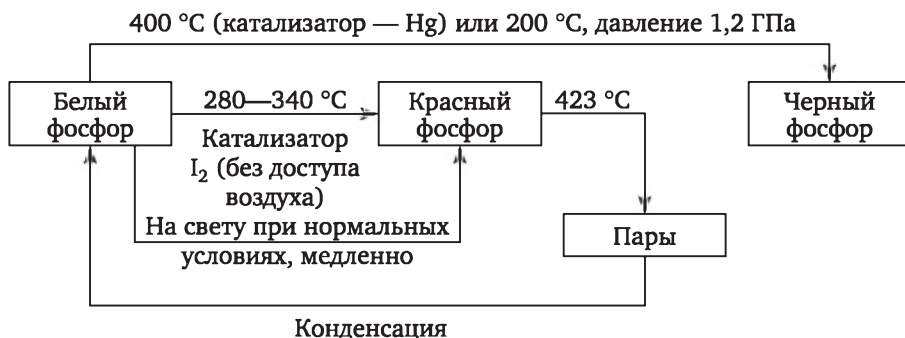
Соли роданистоводородной кислоты ( $KSCN$ ,  $NaSCN$ ) применяются при лечении гипертонии. Роданид-анион  $SCN^-$  угнетает функцию щитовидной железы и снижает желудочную секрецию.

## 8.10. Фосфор

### 8.10.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений фосфора

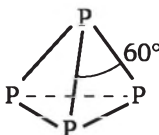
Известно 11 аллотропных модификаций фосфора. Наиболее изучены белый, красный и черный фосфор.

Общая схема их взаимопревращений:



Пары всех форм фосфора состоят из тетраэдрических молекул  $P_4$ . При температуре выше  $800^\circ\text{C}$  они распадаются на  $P_2$ .

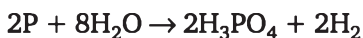
Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдров  $P_4$ :



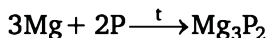
Этим объясняется его низкая температура плавления, летучесть, растворимость в ряде неполярных органических растворителей, в частности, в сероуглероде ( $CS_2$ ). Связи в молекуле  $P_4$  непрочны ( $E_{P-P} = 200 \text{ кДж/моль}$ ), поэтому при хранении он переходит в более устойчивые формы.

Структура красного фосфора окончательно не установлена, а черный фосфор имеет, подобно графиту, атомную слоистую решетку.

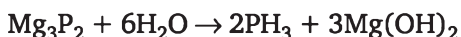
Наиболее активным является белый фосфор. Хранят его под слоем воды в темноте. Белый фосфор — сильный восстановитель, легко окисляется кислородом, галогенами, серой. При недостатке окислителя образуется соединения трехвалентного фосфора ( $PCl_3$ ,  $P_2O_3$ ,  $P_2S_3$ ), а при избытке — соединения фосфора (V) ( $PCl_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $P_2S_5$ ). Фосфор окисляется также азотной кислотой, а в жестких условиях — и водой:



Окислительная способность фосфора проявляется в реакциях с металлами:



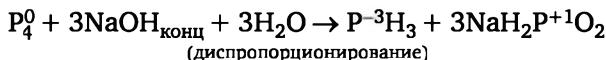
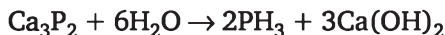
Фосфиды s-элементов солеподобны, содержат ионно-ковалентные связи и легко разрушаются водой:





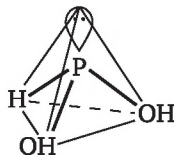
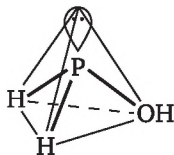
Фосфиды d-элементов обладают электрической проводимостью, химически малоактивны.

С водородом фосфор не взаимодействует, и типичный ковалентный фосфид —  $\text{PH}_3$  (фосфин) — получают косвенным путем:

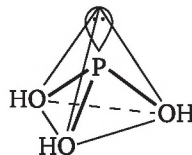


Фосфин — газ с запахом гнилой рыбы, в отличие от аммиака мало-растворим в воде и не реагирует с ней. С сильными кислотами образует непрочные соли фосфония ( $\text{PH}_4\text{Cl}$ ), аналогичные солям аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Однако в воде соли фосфония полностью гидролизуются, что указывает на непрочность связи, образованной в результате слабого взаимодействия мягкого основания Льюиса ( $:\text{PH}_3$ ) с жесткой кислотой ( $\text{H}^+$ ). Известен также дифосфин  $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$  — аналог гидразина ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ).  $\text{PH}_3$  и  $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$  — сильнейшие восстановители, окисляются на воздухе, последний самовоспламеняется.

Обширный ряд соединений фосфора можно представить как продукты последовательного внедрения кислорода по связям  $\text{P}-\text{H}$  в фосфине:

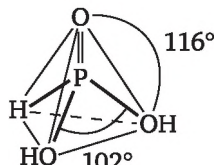
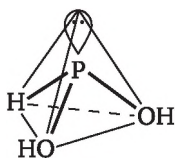
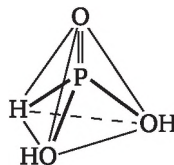
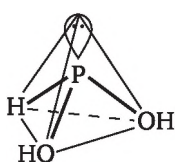


Фосфорноватистая  
(гипофосфористая)  
кислота —  $\text{H}_3\text{PO}_2$



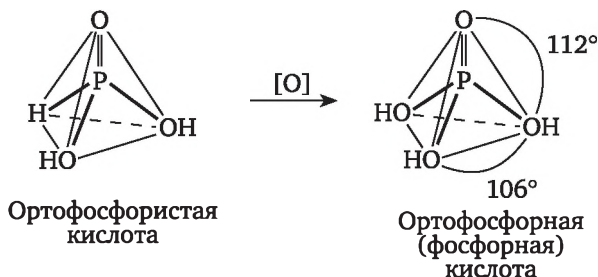
Фосфористая  
(ортофосфористая)  
кислота —  $\text{H}_3\text{PO}_3$

Соединения пятивалентного фосфора более стабильны, поэтому  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  претерпевают перегруппировку:

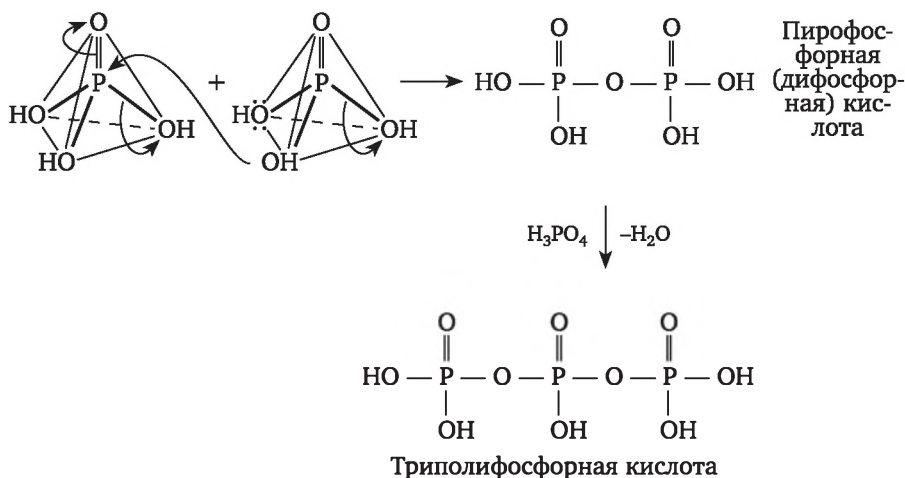
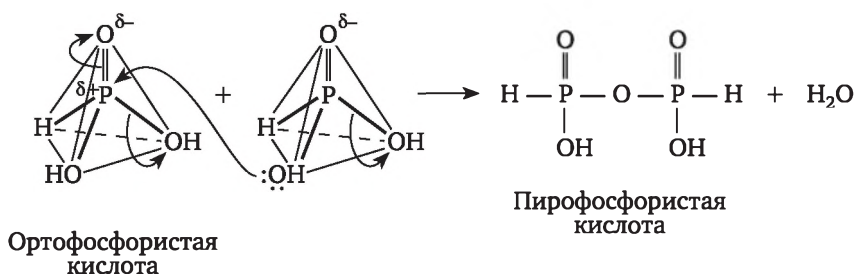


В водной среде указанные равновесия смещены вправо.

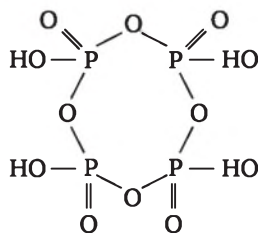
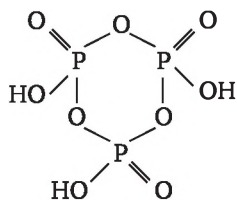
По мере наращивания числа атомов кислорода в окисленных формах  $\text{PH}_3$  их восстановительные способности снижаются, однако даже  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , обладающая одной связью P-H, не лишена восстановительных свойств и способна окисляться до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



Дегидратация двух молекул фосфорной кислоты по механизму нуклеофильного замещения ведет к образованию соединений, относящихся к типу пирокислот:

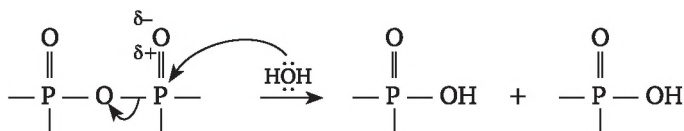


Конденсация по такому механизму трех- и большего числа молекул фосфорной кислоты может приводить к образованию полифосфорных кислот не только с открытой цепью, но и с циклической структурой:



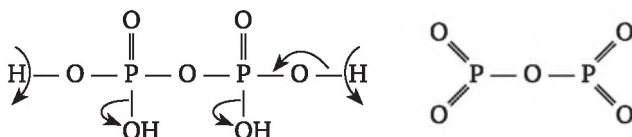
Чаще всего полифосфорные кислоты используются в виде солей щелочных металлов. Оксофосфаты (V) с открытой цепью (2—10 атомов P) называются полифосфатами, а соли циклического строения — метафосфатами.

В водных растворах полифосфорные кислоты и их соли гидролизуются по механизму нуклеофильного замещения:



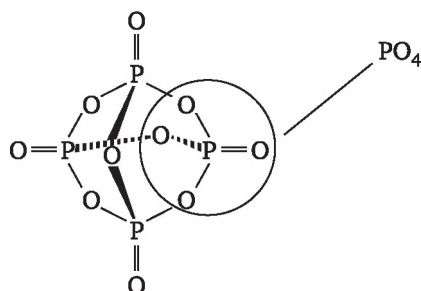
Повышение концентрации полимерных форм в растворе способствует их сохранению.

Более глубокая дегидратация пирофосфорной кислоты, связанная с отщеплением воды от двух соседних гидроксильных групп привела бы к образованию полного ангидрида — оксида фосфора (V):



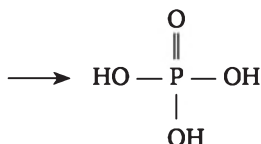
На практике, однако,  $P_2O_5$  получают сжиганием фосфора. В связи с невысокой прочностью кратных связей  $P=O$ ,  $P_2O_5$  существует в димерном состоянии ( $P_4O_{10}$ ), либо в полимерных модификациях. В  $P_4O_{10}$  можно выделить четыре тетраэдра  $PO_4$ .

Летучая  $\alpha$ -модификация  $P_2O_5$  состоит из отдельных молекул  $P_4O_{10}$ , располагающихся в узлах молекулярной кристаллической решетки:

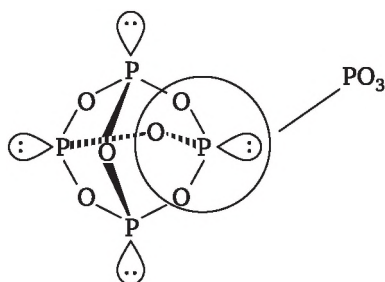


При температурной обработке  $\alpha$ -модификация уплотняется с образованием  $\beta$ -модификации, состоящей из слоев тетраэдров  $PO_4$ , и далее —  $\gamma$ -модификации с трехмерной структурой на основе  $PO_4$ .

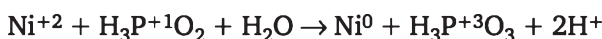
$P_2O_5$  — исключительно гигроскопичный порошок, расплывающийся на воздухе. По эффективности осушающего действия он превосходит все вещества. Механизм гидролиза  $P_2O_5$  формально можно представить следующей схемой:



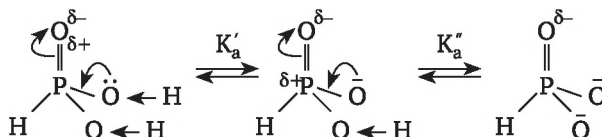
Известно также несколько модификаций оксида фосфора (III)  $P_2O_3$ . Как и в случае  $P_2O_5$  образование димерного соединения  $P_4O_6$  приводит к более выгодной в энергетическом отношении структуре, состоящей из четырех пирамид  $PO_3$  с мостиковыми атомами кислорода в их вершинах:



Фосфорноватистая или гипофосфористая кислота  $H_3PO_2$  довольно сильная одноосновная кислота. Ее соли (гипофосфиты) и сама кислота — энергичные восстановители, способные восстанавливать некоторые переходные металлы из их солей:



Фосфористая кислота  $H_3PO_3$  — двухосновная кислота средней силы ( $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ ):



Вторая константа диссоциации ( $K_{a''}$ ) гораздо меньше первой ( $K_{a'}$ ), поскольку возникший в  $H_2PO_3^-$  на атоме кислорода отрицательный заряд делокализуется за счет сопряжения p- и  $\pi$ -электронов (показано кривыми стрелками), понижая тем самым эффективность акцепторного влияния группы  $P=O$  на вторую группу  $OH$  и ее поляризацию.

Соли фосфористой кислоты (фосфиты), как правило, мало растворимы в воде.

$H_3PO_3$  и ее соли — довольно сильные восстановители, а в отношении активных металлов она выступает в качестве окислителя и восстанавливается до  $PH_3$ .

Ортофосфорная (фосфорная) кислота или  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — трехосновная кислота средней силы ( $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 1,23 \cdot 10^{-12}$ ). Обычно применяют сиропообразные 80—85 %-е растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Фосфорная кислота образует одно-, двух и трехзамещенные соли, называемые соответственно дигидрофосфатами ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), гидрофосфатами ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) и фосфатами ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Дигидрофосфаты содержат два кислых протона и создают в водном растворе кислую среду, двухзамещенные фосфаты — слабощелочную, а трехзамещенные — щелочную среду.

Во всех кислотах фосфора, как и в других неорганических и органических кислотах одна или несколько гидроксильных групп могут быть замещены на галоген (галогенангидриды), аминогруппу (амиды), гидропероксидную группу (перокси кислоты) или алкоксильный радикал —  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  (эфиры). Возможно образование соединений со смешанными функциями. Двоесвязный кислород в группе  $\text{P}=\text{O}$  может быть также замещен двумя атомами галогена.

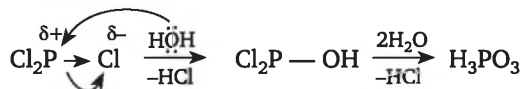
Из галогенпроизводных фосфора, которые можно рассматривать как галогенангидриды кислот, наиболее важное значение имеют  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ .



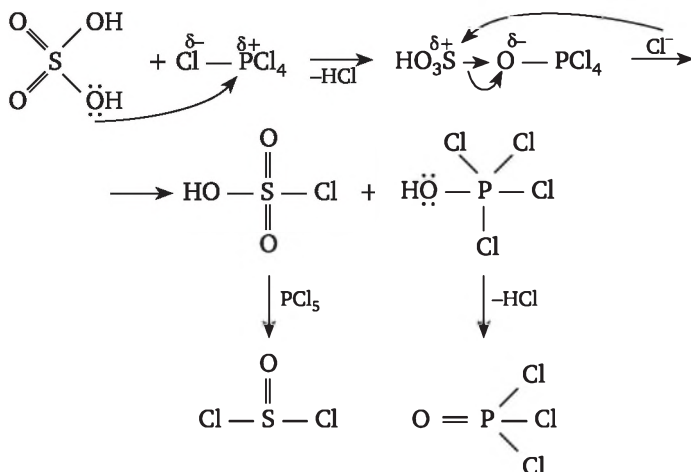
$\text{PCl}_3$  — основание Льюиса, способное предоставлять неподеленную пару электронов на вакантную орбиталь кислоты Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.):



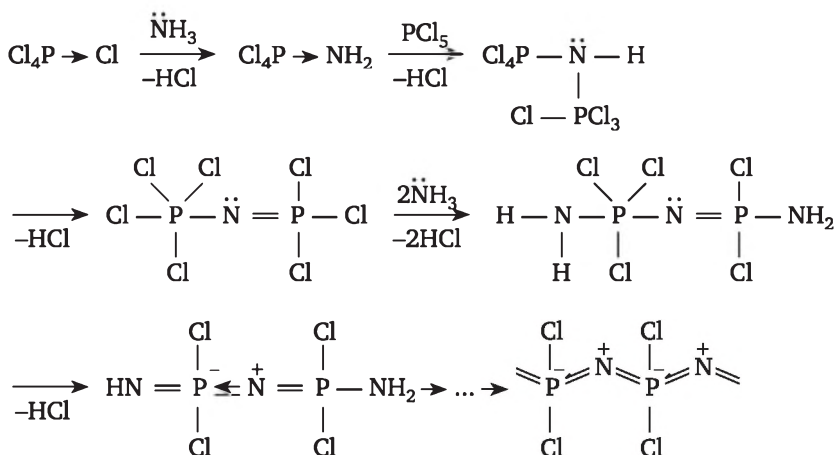
Вместе с тем связи  $\text{P}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$  в  $\text{PCl}_3$ , как и во всех других галогенопроизводных фосфора, полярны и галоген может легко подвергаться нуклеофильному замещению:



Фосфор обладает высоким сродством к кислороду, поэтому  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  легко взаимодействуют с гидроксилсодержащими субстратами (водой, спиртами,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , карбоновыми кислотами), выступая таким образом в качестве галогенирующих агентов, способных замещать группу  $\text{OH}$  на галоген:

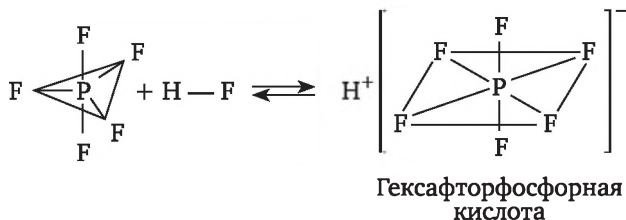


В качестве нуклеофила в реакции замещения галогена в  $\text{PCl}_5$  может выступать и аммиак (используемый в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):



В образовавшемся продукте поликонденсации — фосфонитрилхлориде  $(\text{PNCl}_2)_n$ , который может состоять как из цепей, так и из циклов, связь азота и фосфора упрочняется за счет донорно-акцепторного взаимодействия (p-орбиталь с неподеленной парой электронов атома азота перекрывается с 3d-орбиталью фосфора). Каучукоподобное, довольно термостойкое вещество  $(\text{PNCl}_2)_n$  сравнительно легко гидролизуется.

Пентафторид фосфора — сильная кислота Льюиса — взаимодействует с фторидами щелочных металлов и жидким HF:



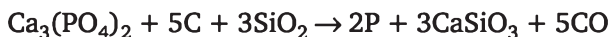
Известно большое количество производных фосфора, в которых один или несколько атомов кислорода групп  $P=O$  и  $P-OH$  замещены на атомы серы ( $P=S$ ,  $P-SH$  и др.).

Одним из наиболее важных предшественников таких соединений является серосодержащий аналог  $P_2O_5$  сульфид фосфора (V) ( $P_2S_5$ ).

### 8.10.2. Нахождение в природе, методы получения, применение и биологическая роль соединений фосфора

Общее содержание фосфора в земной коре 0,05 мол. доли (%), где он встречается в основном в виде минеральных фосфатов: апатит  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$  ( $X=F, Cl, OH$ ); фосфорит  $Ca_3(PO_4)_2$ .

В промышленности фосфор получают при нагревании фосфата кальция с углеродом (коксом) и оксидом кремния (песком):



Элементарный фосфор используется для получения  $P_4O_{10}$ ,  $H_3PO_4$ , ряда металлических сплавов. Большое количество фосфора используется в производстве фосфорных удобрений:

- $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$  — обесфторенный фосфат;
- $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$  — простой суперфосфат;
- $Ca(H_2PO_4)_2$  — двойной суперфосфат;
- $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  — преципитат;
- $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  — аммофосы.

Продукт сплавления  $(NH_4)_2HPO_4$  и  $NH_4NO_3$  с  $KCl$  или  $K_2SO_4$  называется нитрофоской.

Фосфаты, полифосфаты и пероксофосфаты щелочных металлов — ингредиенты моющих композиций. Полифосфаты — умягчители воды (связывают растворимые в ней катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ), ингибиторы коррозии.

Самостоятельную область химии составляют фосфоорганические соединения (ФОС), среди которых находятся многочисленные биологически активные вещества: лекарственные препараты, пестициды, боевые нервно-паралитические отравляющие вещества (зарин, зоман, V-газы).

Фосфор играет важную роль в живых организмах. Содержание фосфора в человеческом организме составляет около 1 % его массы. Минеральную часть костей составляет в основном гидроксилапатит  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ . В эмаль зубов включен также фторапатит  $Ca_5(PO_4)_3F$ . Остатки фосфорной, ди- и трифосфорных кислот являются структурными элементами ряда биообъектов живой материи (нуклеиновых кислот, биоаккумуляторов энергии — АТФ, АДФ, коферментов, фосфолипидов и др.). Нервная ткань богата креатинфосфатом и фосфорилированной формой кофермента НАД. Обмен фосфора с организмом тесно связан с обменом кальция.

Фосфорная кислота и ее соли ( $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ) образуют буферные системы, поддерживающие оптимальное значение pH крови и тканей.



Количественное определение солей фосфорной кислоты в моче имеет клиническое значение. Аденозинтрифосфат натрия применяется для лечения стенокардии, дистрофии мышц, миокардиодистрофии.

Глицерофосфат кальция стимулирует анаболические процессы, используется при лечении неврастении, дистрофии.

Фосфат аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  входит в состав композиций для зубо-протезных изделий.

Белый фосфор исключительно ядовит, опасными в обращении являются оксиды и галогениды фосфора.

### 8.10.3. Сравнительная характеристика фосфора и других элементов подгруппы VA

Мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi) (элементы подгруппы мышьяка) — электронные аналоги фосфора с конфигурацией валентных электронов  $ns^2np^3$  ( $n$  — номер периода). Степени окисления:  $-3$ ,  $+3$ ,  $+5$ . Для висмута наиболее характерна степень окисления  $+3$  вследствие особой устойчивости конфигурации  $6s^2$ .

В ряду  $\text{N} — \text{P} — \text{As} — \text{Sb} — \text{Bi}$  устойчивость неметаллических форм падает, а металлические признаки простых веществ усиливаются.

Мышьяк, как и фосфор, имеет несколько аллотропных модификаций (желтый и серый мышьяк представляют собой соответственно неметаллическую и металлическую модификации).

$\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  в обычных условиях, очень неустойчивые газы, сильные восстановители. С  $s$ -элементами I и II групп образуются арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды ( $\text{K}_3\text{Э}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Э}_2$  и др.). Степень окисления  $+3$  у элементов подгруппы мышьяка проявляется в галогенидах ( $\text{ЭHal}_3$ ), оксидах ( $\text{Э}_2\text{O}_3$ ) и сульфидах ( $\text{Э}_2\text{S}_3$ ).

В ряду  $\text{As(III)} — \text{Sb(III)} — \text{Bi(III)}$  ослабевают кислотные признаки и нарастают основные. В отличие от  $\text{H}_3\text{PO}_3$  или  $\text{P(OH)}_3$  гидроксиды  $\text{As(OH)}_3$  и  $\text{Sb(OH)}_3$  амфотерны. В водном растворе  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  слабая кислота (мышьяковистая), в то время как  $\text{H}_3\text{PO}_3$  — кислота средней силы (фосфор более электроотрицателен, чем мышьяк).

Соли  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$  в воде энергично гидролизуются. Соли же  $\text{Bi(III)}$  разнообразны и устойчивы.

В ряду  $\text{As(V)} — \text{Sb(V)} — \text{Bi(V)}$  устойчивость соединений падает. Соединения  $\text{Bi(V)}$  сильные окислители, способные перевести  $\text{Mn(II)}$  в  $\text{Mn(VII)}$ .

Известны оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_5$ , сульфиды  $\text{Э}_2\text{S}_5$  и пентагалогениды  $\text{ЭHal}_5$ . Из мономерных гидратированных форм  $\text{Э}_2\text{O}_5$  получен лишь оксоарсенат (V) водорода  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (мышьяковая кислота).

Соединения мышьяка и сурьмы используют в полупроводниковой технике.

Сурьма и висмут входят в состав многих сплавов, в частности, используемых для изготовления подшипников и пластин свинцовых аккумуляторов. Типографский сплав на основе свинца содержит около 15 % сурьмы.

Соединения сурьмы, висмута и особенно мышьяка ядовиты, обладают высокой биологической активностью. Соединения мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KAsO}_2$  и некоторые неорганические производные) находят применение в медицине, в частности в стоматологии.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$  — инсектициды (средства борьбы с вредными насекомыми).

Мышьяк накапливается в мозговой ткани, мышцах, печени, селезенке, легких, почках. В волосах и костях он задерживается на многие годы, что используется в судебной экспертизе.

Мышьяк участвует в процессах кроветворения, в частности — в синтезе гемоглобина, через непосредственное воздействие на костный мозг. Мышьяк влияет также на обмен нуклеиновых кислот.

Белый мышьяк (оксид мышьяка (III)) — фармакопейный препарат — некротизирует ткани (кожу, пульпу зуба), стимулирует кроветворение, нормализует функцию нервной системы и трофические процессы в кожных покровах.

Арсенат натрия и динатриевая соль мышьяковистой кислоты применяются при лечении анемии, неврозов, истощения и лейкозов.

Препарат неосальварсан-914 применяется при лечении сифилиса и возвратного тифа.

Основной нитрат висмута —  $(\text{BiO})\text{NO}_3$  используется в дерматологии, а также при лечении язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, колитов и энтеритов.

## 8.11. Углерод и кремний

Углерод и кремний являются р-элементами, аналогами по 4-й группе, атомы которых содержат во внешнем слое четыре электрона (рис. 8.3).

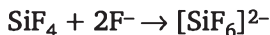
E ↑	возбуж- дение		E ↑	L		E ↑	3d — — — —	
L	2p	↑ ↑ —	L	2p	↑ ↑ ↑	L	3p	↑ ↑ —
	2s	↑↑		2s	↑		3s	↑↑
K	1s	↑↑	K	1s	↑↑	K	2p	↑↑ ↑↑ ↑↑
							2s	↑↑
							1s	↑↑

Рис. 8.3. Электронная структура атомов углерода (а) и кремния (б)

Валентные электроны кремния находятся в третьем слое, т. е. дальше удалены от ядра, что придает им большую подвижность (поляризуемость) и уязвимость при действии окислителей, например,  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Энергия ионизации атома кремния значительно ниже по сравнению с атомом углерода (соответственно 8,15 и 11,26 эВ). Кроме того, в третьем (валентном) слое атома кремния находятся вакантные 3d-орбитали, способные принимать неподеленные пары электронов как связанных с кремнием атомов



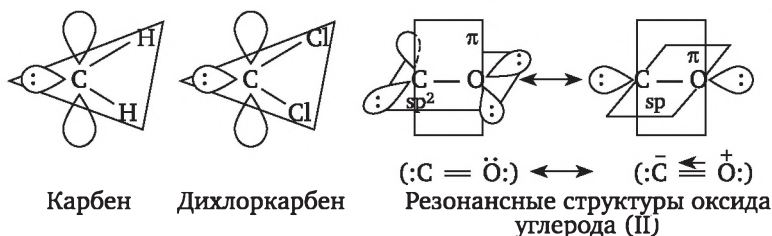
так и оснований Льюиса или анионов



Эти особенности электронного строения кремния существенно влияют на валентные возможности элемента и реакционную способность его соединений. Кремний, в отличие от углерода, не способен образовывать устойчивые двойные и тройные связи, поскольку боковое перекрывание 3d-орбиталей неэффективно.

### 8.11.1. Строение и реакционная способность наиболее важных неорганических соединений углерода

Как показано на рис. 8.3, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, способных образовывать две  $\sigma$ -связи:



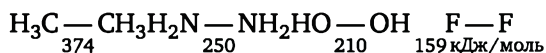
Соединения двухвалентного углерода (карбены) чрезвычайно реакционноспособны. Обычно они функционируют в реакциях в качестве короткоживущих интермедиатов и в свободном состоянии не выделены.

В стабильной молекуле оксида CO углерод трехвалентен за счет дополнительного донорно-акцепторного  $\pi$ -связывания.

При возбуждении атома углерода пара 2s-электронов расселяется и возникает уникальная атомная структура, в которой число валентных электронов совпадает с числом валентных атомных орбиталей. Такой атом углерода в соединениях четырехвалентен. Он обладает исключительной способностью образовывать длинные гомоцепи с одинарными, двойными и тройными связями.

Электронная конфигурация (состояние гибридизации) атома углерода в соответствующих соединениях показана на рис. 3.2—3.4.

Связи C—C превосходят по прочности гомосвязи других элементов:



Связи Si—Si почти в 2 раза слабее по прочности связей C—C.

Характерно также, что связи углерод-углерод в отличие от других элементов (бор, кремний, фосфор) остаются прочными и в тех случаях, когда атомы углерода связаны дополнительно с другими элементами. По этой причине соединения углерода очень многочисленны и составляют самостоятельную область химии — органическую химию.

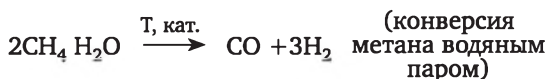
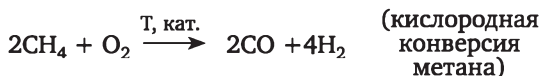
Об аллотропных формах углерода: алмазе, графите и карбине говорилось ранее (см. параграф 4.1).  $sp^3$ -Гибридизованные атомы углерода образуют очень прочный полимер с атомной кристаллической решеткой (алмаз). Слоистое кристаллическое вещество — графит — построено на основе  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, образующих конденсированные шестичленные циклы типа бензола. И, наконец,  $sp$ -гибридизованные атомы углерода могут объединяться в длинные цепи содержащие звенья  $C\equiv C$ - и  $C=C=C$ , в которых каждый атом образует по две  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи (карбин).

К разновидностям графита относят сажу и древесный уголь. Известен также аморфный углерод (стеклоуглерод), заключающий в себе структурные фрагменты алмаза, графита и карбина. Он обладает высокой механической прочностью, термостойкостью и устойчивостью в агрессивных средах (кислотах, щелочах, солях и т. д.).

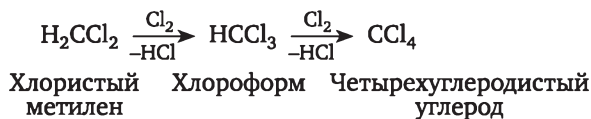
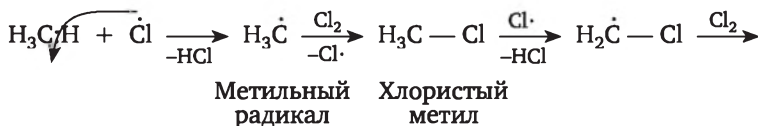
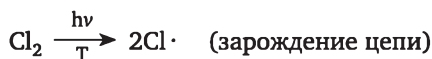
Углерод образует с элементами, менее электроотрицательными, чем он сам, карбиды, которые по типу связей разделяются на ковалентные, ионно-ковалентные (солеподобные) и карбиды внедрения (металлоподобные).

Углеводороды — типичные ковалентные карбиды — изучаются в курсе органической химии. Простейший из них — метан ( $CH_4$ ) — горючий газ, образующий при температуре  $0^\circ C$  и ниже клатрат (соединение включения) со льдом в стехиометрическом соотношении  $CH_4 \cdot 5,75H_2O$ .

Метан легко окисляется кислородом и даже водой при высокой температуре:

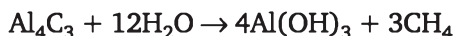
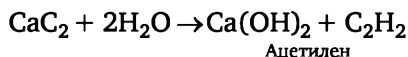


При нагревании и облучении метан окисляется хлором — идет последовательное радикальное замещение атомов водорода хлором:



К ковалентным карбидам относятся карбид кремния (SiC) и карбид бора (B<sub>4</sub>C).

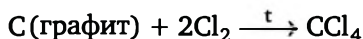
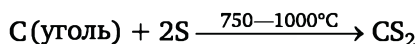
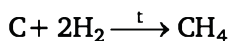
К солеподобным карбидам, содержащим связи, близкие к ионным, относятся соединения ряда металлов, в том числе активных (CaC<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>C и др.) Они легко разлагаются водой подобно солям очень слабых кислот:



Разновидностью карбидов являются ацетилениды металлов. Кроме карбида кальция к ним относятся CuC<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub> и др. Все они легко разлагаются водой (со взрывом).

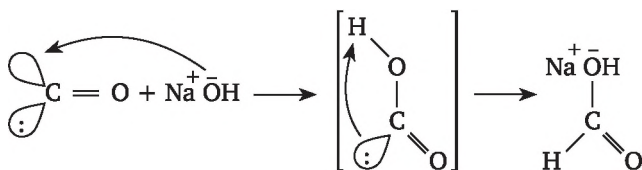
Карбиды внедрения (металлоподобные) представляют собой продукты внедрения атомов углерода в кристаллические решетки металлов (Ti, V, Mo, Nb, Zr и др.). Такие соединения отличаются высокой температурой плавления (3100—3400°C) и твердостью.

В жестких условиях углерод взаимодействует как с водородом, так и с более электроотрицательными элементами:

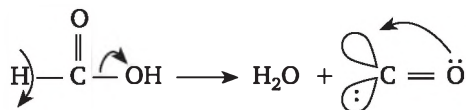


Из кислородсодержащих соединений важное значение имеют оксид углерода (II) — CO (угарный газ) и оксид углерода (IV) — CO<sub>2</sub>.

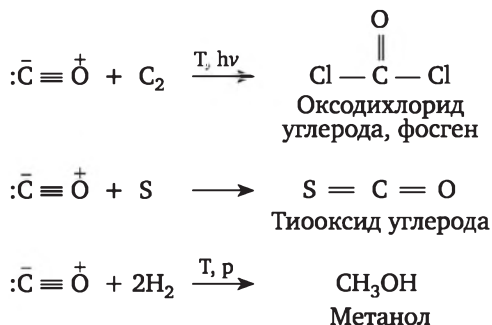
CO в силу своей стабильности при нормальных условиях не реагирует ни с кислотами, ни с основаниями. Однако в жестких условиях (высокое давление и температура) CO проявляет свойства ангидрида муравьиной кислоты, образуя со щелочами ее соли — формиаты:



CO образуется при дегидратации муравьиной кислоты в присутствии водоотнимающих средств:

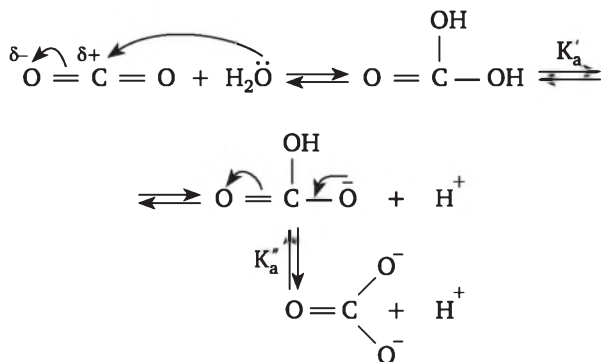


СО при высокой температуре — сильный восстановитель. В частности, он восстанавливает металлы из оксидов. В связи с ненасыщенностью молекула СО склонна к реакциям присоединения, в результате которых трехвалентный углерод переходит в четырехвалентное состояние:



Оксид углерода (II) образует обширный ряд комплексов с металлами (около 1000 соединений) — карбонилы. Обладая подвижной парой электронов на атоме углерода, молекула :СО, как основание Льюиса, внедряется на вакантную орбиталь металла (донорно-акцепторная связь — σ-связывание, см. пример карбонила железа, рис. 3.5). В свою очередь, заполненная d-орбиталь центрального атома перекрывается с разрыхляющей орбиталью (π\*) СО дативное связывание). Согласно правилу Сиджвика стехиометрия карбонилы такова, что неподеленные электронные пары лигандов :СО дополняют электронную оболочку центрального атома до оболочки ближайшего инертного газа.

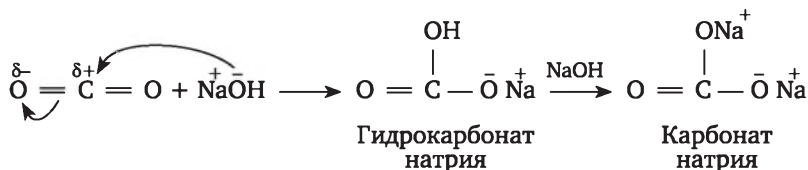
Диоксид углерода СО<sub>2</sub> — газ. В твердом состоянии (сухой лед) он испаряется при -78°C, минуя жидкое состояние. СО<sub>2</sub> — кислотный оксид, ограниченно растворимый в воде (при 0°C 1,7 л СО<sub>2</sub> на 1 л воды). При этом лишь незначительная часть растворенного вещества присоединяет воду, превращаясь в угольную кислоту:



Основная же часть СО<sub>2</sub> существует в растворе в гидратированном виде (СО<sub>2</sub>·nН<sub>2</sub>О). Н<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> по первой ступени диссоциации относится к кислотам средней силы (K<sub>a</sub>' = 1,3·10<sup>-4</sup>). В гидрокарбонат-анионе (НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>) кислород, несущий отрицательный заряд — донор электронов,

в связи с чем поляризация второй связи O—H, а значит и константа диссоциации резко уменьшается ( $K_a'' = 5,0 \cdot 10^{-11}$ ).

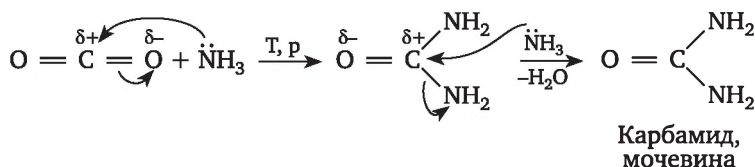
Как кислотный оксид,  $\text{CO}_2$  хорошо поглощается растворами щелочей:



При избытке щелочи образуются карбонаты, а при избытке  $\text{CO}_2$  — гидрокарбонаты. Большинство карбонатов плохо растворимо в воде (кроме карбонатов Na, K, Rb, Cs и аммония). При нагревании они разлагаются на оксид металла и  $\text{CO}_2$ . Гидрокарбонаты металлов хорошо растворимы в воде и разлагаются еще легче, чем карбонаты — при слабом нагревании:



Диоксид углерода, как ангидрид угольной кислоты, способен присоединять по карбонильной группе наряду с упомянутыми выше  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  целый ряд других нуклеофильных реагентов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  и др.):

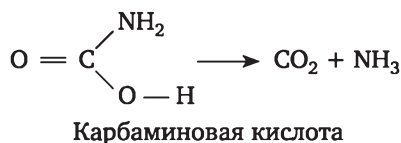


Угольная кислота существует только в разбавленном растворе, образует два ряда продуктов замещения гидроксильных групп на другие функциональные группировки — монозамещенные и дизамещенные:



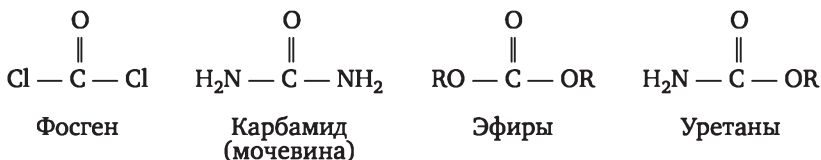
где X =  $\text{NH}_2$  (амиды); Hal (галогенангидриды); OR (сложные эфиры) и др.

Монозамещенные производные неустойчивы и легко декарбоксилируются:

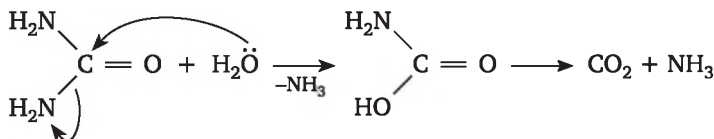


Сравнительно устойчива аммонийная соль карбаминовой кислоты — карбамат аммония —  $\text{NH}_4^+ \text{O} - \text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ . Из дизамещенных производных важное значение имеют:



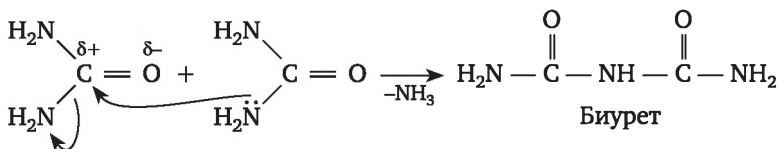


Все монозамещенные и дизамещенные производные угольной кислоты содержат полярную карбонильную группу ( $>\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ ), которая может подвергаться атаке нуклеофильного реагента ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$  и др.) с последующим замещением группы X, уходящей в виде аниона ( $\text{X}^-$ ). Так мочеви́на в почве легко подвергается гидролизу:

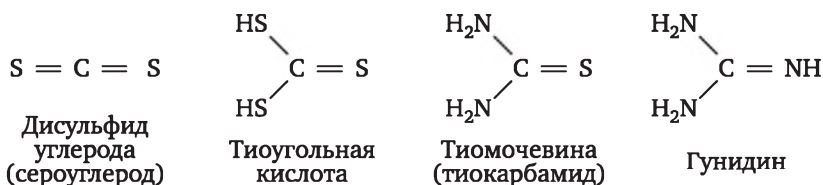


Значительно легче взаимодействует с водой и другими нуклеофилами фосген ( $\text{COCl}_2$ ).

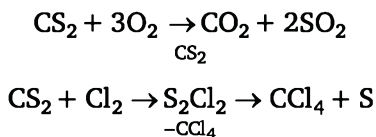
Две, три и более молекулы мочевины могут вступать в реакции конденсации по механизму нуклеофильного замещения:



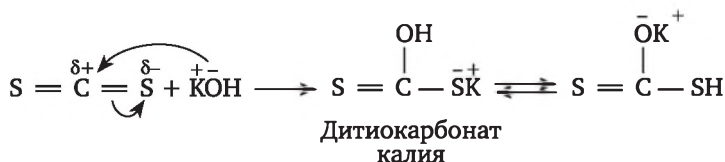
В молекулах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и ее производных кислород может быть замещен на серу или двухвалентную группу  $=\text{NH}$ :



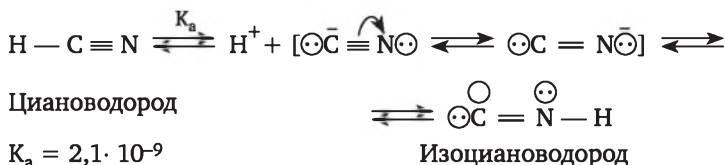
$\pi$ -Связь  $>\text{C}=\text{S}$  непрочна, так как боковое перекрывание типа  $2p\text{—}3p$  неэффективно. Поэтому  $\text{CS}_2$  термодинамически нестабилен и реакционноспособен, легко окисляется, а при нагревании воспламеняется (температура вспышки ниже  $100^\circ\text{C}$ ):



Полярные группы  $>\text{C}^{\delta+}=\text{S}^{\delta-}$ ,  $>\text{C}^{\delta+}=\text{N}^{\delta-}\text{—H}$  в реакциях соответствующих соединений с нуклеофильными реагентами ведут себя подобно группе  $>\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ :

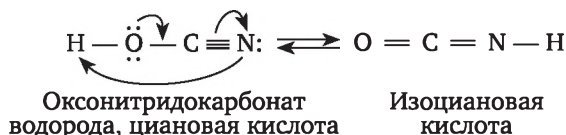


К ряду вышеназванных гетероаналогов карбонильной группы можно отнести нитрильную группу ( $-\text{C}^{\delta+} \equiv \text{N}^{\delta-}$ ), связанную обычно с водородом или группой атомов (R, -OH, -SH, Cl):



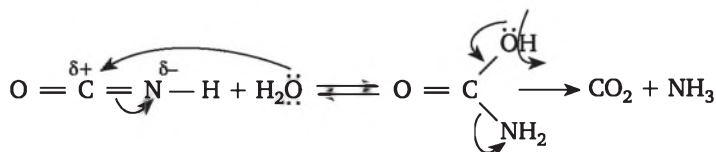
При комнатной температуре указанное равновесие смещено влево.

Из других представителей ряда соединений, содержащих ковалентно связанную нитрильную группу, следует отметить циановую кислоту и тиоцианат (роданид) водорода:

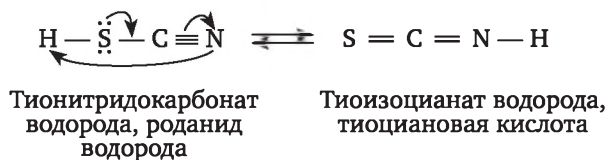


Данное равновесие смещено вправо.

Изоциановая кислота сравнительно легко гидролизуется. Поскольку  $\pi$ -электроны азометиновой группы ( $>\text{C}^{\delta+} = \text{N}^{\delta-}$ ) более подвижны, чем электроны группы  $>\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ , гидролиз протекает по схеме

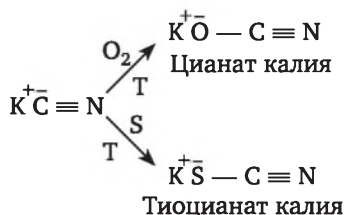


Тиоцианат водорода — бесцветная, летучая и легко разлагающаяся жидкость:

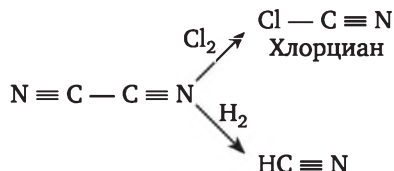
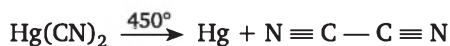


В водном растворе  $\text{HS}-\text{C} \equiv \text{N}$  — сильная кислота ( $K_a = 0,14$ ), поэтому тиоцианаты щелочных металлов подобно NaCl не подвергаются гидролизу.

Цианаты и тиоцианаты (роданиды) металлов являются производными цианидов, полученными при их окислении кислородом или серой:



Дициан ( $\text{:N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N:}$ ) — очень реакционноспособный газ, который можно получить разложением цианида ртути:



### 8.11.2. Нахождение в природе, способы получения, применение и биологическая роль неорганических соединений углерода

В природе углерод находится в виде двух стабильных изотопов  $^{12}\text{C}$  (98,892 %) и  $^{13}\text{C}$ . В атмосфере под действием космических лучей образуется некоторое количество нестабильного  $\beta$ -радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$ :



Поскольку изотоп  $^{14}\text{C}$  включается в имеющийся в атмосфере  $\text{CO}_2$  (0,03 %), а последний, в свою очередь, ассимилируется растениями и далее с пищей попадает в организмы животных, по содержанию  $^{14}\text{C}$  можно судить о возрасте той или иной археологической находки из растительного или животного мира. Для его вычисления необходимо знать период полураспада изотопа  $^{14}\text{C}$  ( $5,71 \cdot 10^3$  лет), а также его доли в общем содержании углерода в атмосфере и в найденном образце.

В земной коре углерод находится в виде карбонатов металлов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), в составе каменного угля, сланцев, нефти, газа.

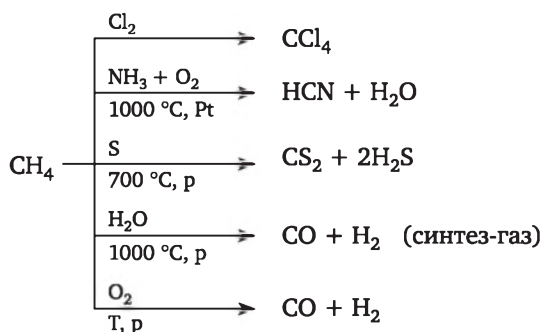
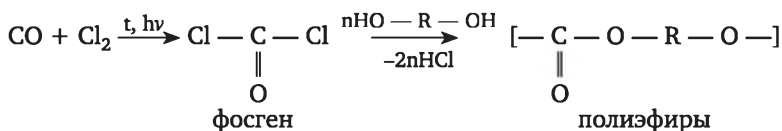
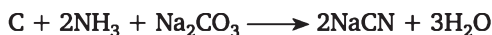
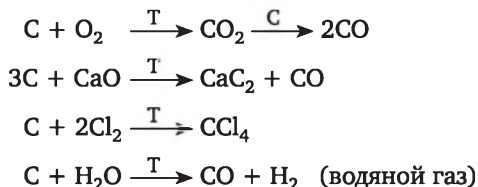
Основная часть природного газа — метан (более 90 %). Большие запасы  $\text{CH}_4$  находятся в зоне вечной мерзлоты в виде газогидратов, в которых газ заполняет пустоты кристаллической решетки льда, а также на дне мирового океана.

В природе встречаются также графит и алмаз. На практике используют искусственный графит (углеграфитовые материалы различного назначения). В частности, графитовое волокно, скрепленное полимерным связующим — ценный конструкционный материал для изготовления деталей самолетов и ракет.

Кокс (продукт высокотемпературной обработки коксующихся углей) применяют в металлургии.

Искусственный алмаз используется при обработке твердых материалов и при бурении горных пород.

В промышленности реализованы следующие реакции углерода и его простейших соединений:



Синтез-газ — сырьевой источник для «химии  $\text{C}_1$ » (соединений, молекулы которых содержат один атом углерода —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$  и др.)

Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) — материал для изготовления высокотемпературных нагревательных элементов и абразивов. Металлические карбиды входят в состав чугунов и сталей. Самый тугоплавкий сплав (температура плавления  $4400^\circ\text{C}$ ) состоит из  $\text{HfC}$  (20 %) и  $\text{TaC}$  (80 %).

$\text{CS}_2$  и  $\text{CCl}_4$  — растворители.

Анионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$  и  $\text{CNS}^-$  выступают в качестве лигандов в координационных соединениях.

Цианиды используют для извлечения золота из руд и в гальванотехнике.

Синильная кислота  $\text{HCN}$  и ее соли сильнее яды. Моноксид углерода  $\text{CO}$  — яд крови. Блокируя двухвалентное железо гемоглобина, угарный газ лишает его способности переносить кислород.  $\text{CO}$  содержится в выхлопных газах автомобилей и продуктах сгорания углеводородного топлива, что загрязняет атмосферу.

Воздух, содержащий 10 %  $\text{CO}_2$  также опасен — вызывает паралич органов дыхания.

Техногенная деятельность человека приводит к возрастанию содержания в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Это может привести к так называемому «парниковому эффекту» — повышению среднегодовой температуры Земли, таянию полярных льдов и повышению уровня мирового океана, что в конечном счете грозит человечеству экологическими катаклизмами.

Система « $\text{CO}_2 + \text{NaHCO}_3$ » — один из компонентов буферной защиты крови (поддерживает постоянным pH среды).

Гидрокарбонат натрия (фармакопейный препарат) обладает антацидными свойствами — нейтрализует соляную кислоту желудочного сока и снимает проявления acidоза. Применяется при гастрите, язвенных болезнях. Наружно  $\text{NaHCO}_3$  применяется для полоскания ротовой полости, промывки участков тела и глаз при попадании на них кислот.

Активированный уголь (фармакопейный препарат) обладает большой адсорбционной способностью, назначается при пищевых отравлениях, а также при отравлениях алкалоидами, тяжелыми металлами и различными токсинами.

Углерод — основа белково-нуклеиновой формы жизни (общее содержание углерода в организме человека — 21,15 % по массе).

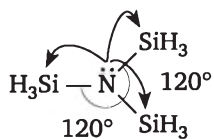
### 8.11.3. Строение и свойства наиболее важных соединений кремния

Конфигурация внешнего электронного слоя кремния в основном состоянии  $3s^2 3p^2$  (см. рис. 8.3), а в возбужденном состоянии  $3s^2 3p_x 1^3 p_y 1^3 p_z 1^1$ . Кремний подобно углероду пребывает, в основном, в четырехвалентном состоянии ( $sp^3$ -гибридизация). Однако, в отличие от углерода, гомосвязи Si-Si слабее, а  $\pi$ -связи не образуются вообще, так как боковое перекрывание 3p-орбиталей неэффективно. В то же время кремний имеет во внешнем слое вакантные 3d-орбитали, способные принимать по донорно-акцепторному механизму пары электронов, связанных с ним атомов:

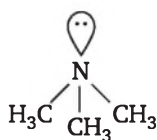


Связи Si—O и Si—N при этом упрочняются, основность атомов кислорода и азота понижается, а полярность связей  $\text{O} \leftarrow \text{H}$ ,  $\text{N} \leftarrow \text{H}$  и, следовательно, подвижность (кислотность) протонов возрастает.

В частности, делокализация неподеленной электронной пары атома кремния в трисилиамине настолько сильна, что он приобретает плоское строение и практически лишен основных свойств (не взаимодействует с  $\text{BF}_3$  и др. кислотами Льюиса), в то время как его углеродный аналог — триметиламин имеет тетраэдрическое строение и проявляет основные свойства:

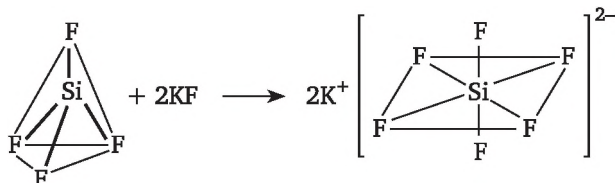


Трисилиламин



Триметиламин

Четырехвалентный кремний способен принимать на вакантные 3d-орбитали анионы, приобретая октаэдрическое строение.

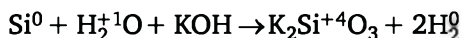
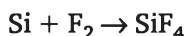


В этом случае координационное число атома кремния равно шести.

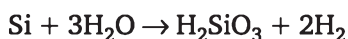
Обычной формой элементарного кремния является алмазоподобная, т.е. тетраэдрическая структура — темно-серое, очень твердое вещество с металлическим блеском.

Кремний обладает высокой температурой плавления (1415°C), полупроводник, химически инертен.

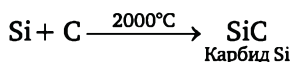
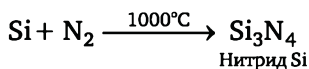
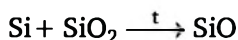
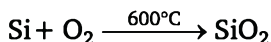
При нормальных условиях реагирует только со фтором и щелочью:



При высоких температурах кремний реагирует с водой:

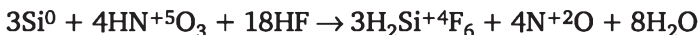


Высокие температуры требуются для взаимодействия кремния с хлором (400°C), кислородом (600°C), азотом (1000°C) и углеродом (2000°C):



С водородом кремний не реагирует.

В кислотах-окислителях кремний пассивируется (образуется химически инертная пленка  $\text{SiO}_2$ ), но растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот:

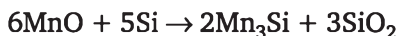


Как видно, в этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  — комплекссообразователя.

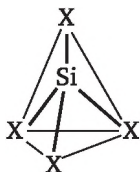
В реакциях с некоторыми металлами кремний — окислитель:



Силициды металлов образуются также из соответствующих оксидов:



Соединения четырехвалентного кремния имеют тетраэдрическое строение:



$\text{X} = \text{Hal}, \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{C}, \text{H}$

$\text{SiH}_4, \text{SiHal}_4, \text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4,$

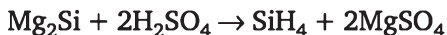
$\text{SiS}_2, \text{SiC}$

$\text{SiHal}_4$  и  $\text{SiH}_4$  являются мономерами, а остальные соединения кремния — полимеры. Кремниевые анионы ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiS}_3^{2-}$ ,  $\text{SiN}_2^{2-}$ ), в отличие от подобных анионов углерода (IV) также полимерны.

Из восстановленных форм кремния следует отметить наряду с силицидами металлов гидриды кремния (силаны) гомологического ряда  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . По составу и физическим свойствам силаны ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  и т. д.) подобны углеводородам насыщенного ряда ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Однако связи  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{Si}-\text{Si}$  значительно слабее связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ , поэтому кремнийводороды неустойчивы и более реакционноспособны. Большинство из них самовоспламеняются на воздухе и легко (со взрывом) взаимодействуют с галогенами. О кислотном характере силанов свидетельствует их реакция со щелочами:



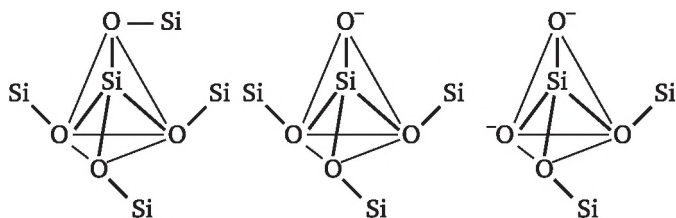
а также вытеснение  $\text{SiH}_4$  из силицидов металлов сильными кислотами:



Диоксид кремния (кремнезем)  $\text{SiO}_2$  существует в виде нескольких модификаций, отличающихся типами «упаковки» кремнекислородных тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ), в которых каждый атом  $\text{Si}$  окружен четырьмя атомами кислорода.

В кристаллах чистого  $\text{SiO}_2$ , имеющих высокоупорядоченную решетку, каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  отдает на связь с другими атомами  $\text{Si}$  все четыре атома кислорода, а в оксосиликатах в связях с кремнием могут участвовать три, две или одна вершина с атомом кислорода:



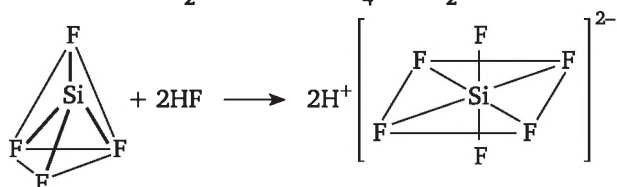
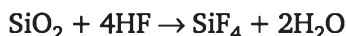


Отрицательно заряженный кислород связан с водородом или катионом металла. При очень высоком давлении ( $1,2 \cdot 10^{10}$  Па) и  $T = 1300^\circ\text{C}$  была получена особая модификация  $\text{SiO}_2$  (стишовит) с координационным числом кремния равным шести. Она обладает большей плотностью по сравнению с кварцем и химической устойчивостью даже в концентрированной плавиковой кислоте.

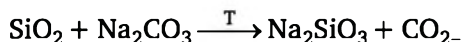
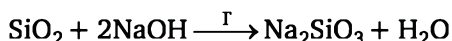
Наиболее распространенной формой  $\text{SiO}_2$  является  $\alpha$ -кварц. При охлаждении расплава образуется кварцевое стекло. В отличие от кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$ , в кварцевом стекле тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно.

$\text{SiO}_2$  при комнатной температуре практически не растворяется в воде. Растворение становится заметным под давлением при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , что используется для выращивания больших монокристаллов кварца.

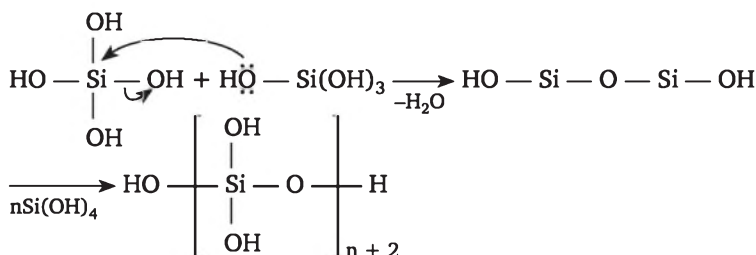
Из кислот на кварц действует лишь фтористоводородная кислота:



Как кислотный оксид  $\text{SiO}_2$  реагирует с  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Сплавление  $\text{SiO}_2$  с оксидами металлов приводит к образованию соответствующих силикатов. Обычно они представляют собой смеси солей различных кремниевых кислот — продуктов конденсации двух, трех и более молекул гипотетической ортокремниевой кислоты:



Известны как циклические, так и цепные силикат-полианионы.

В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов. Стекловидная масса, получаемая сплавлением соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с  $\text{SiO}_2$ , называется растворимым стеклом, а его раствор — «жидким стеклом». Свойства жидкого стекла сильно зависят от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (модуля).

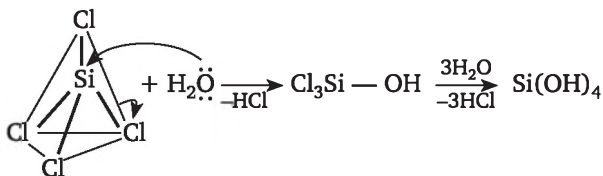
При обработке раствора силиката натрия кислотой образуется гель кремниевой кислоты сложного состава  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Если этот осадок промыть от примесей солей и высушить при нагревании, то получится силикагель, обладающий большой пористостью и очень развитой поверхностью.

Кремниевые кислоты слабее угольной и вытесняются  $\text{CO}_2$  из силикатов.

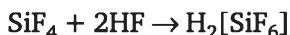
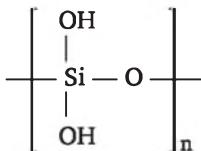
Силикаты, в которых атомы Si частично заменены на атомы Al, называются алюмосиликатами. Характерно, что в них каждый атом Al, как и Si, окружен четырьмя атомами кислорода. Разновидностью алюмосиликатов являются цеолиты. Обезвоженные цеолиты имеют сетчатую структуру с размерами каналов, зависящими от состава исходного материала.

Галогениды кремния можно рассматривать как галогенангидриды кремниевой кислоты в предельно гидратированной форме (ортокремниевой кислоты) —  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

$\text{SiF}_4$  (газ) и  $\text{SiCl}_4$  (жидкость) легко подвергаются гидролизу по механизму нуклеофильного замещения. Реакция облегчается тем, что атом кремния обладает вакантными d-орбиталями и выступает в качестве кислоты Льюиса:



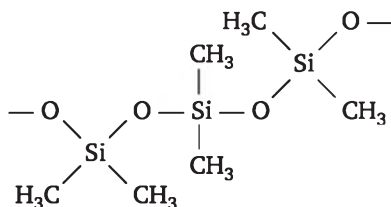
$\text{Si}(\text{OH})_4$  далее вступает в поликонденсацию с образованием цепей с элементарным звеном  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ :



Гексафторосиликат водорода  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в водном растворе — гексафторкремниевая кислота, относится к ряду сильных кислот.

Сульфид кремния  $\text{SiS}_2$  значительно активнее  $\text{SiO}_2$ , разлагается водой. Карбид кремния  $\text{SiC}$  и нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обладают высокой твердостью, жаропрочностью и химической устойчивостью.

Особый раздел химии кремния составляют кремнийорганические соединения, в частности, кремнийорганические полимеры (силоксаны или силиконы), например,

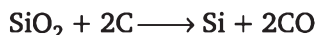


Полимеры этого типа обладают более высокой термической и химической стойкостью, чем углеводородные макромолекулы.

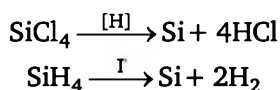
#### 8.11.4. Нахождение в природе, способы получения и биологическая активность соединений кремния

По распространенности на Земле (20 мол. долей, %) кремний занимает второе место после кислорода. Земная кора состоит из кремнезема  $\text{SiO}_2$ , силикатных и алюмосиликатных минералов. Природные формы  $\text{SiO}_2$ : песок, горный хрусталь, кизельгур (инфузорная земля). Гранит состоит из кварца, полевого шпата и слюды.

В промышленности кремний получают восстановлением  $\text{SiO}_2$  углеродом в электропечах:



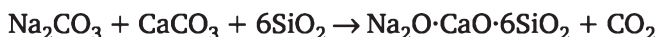
Чистый полупроводниковый кремний получают по следующим схемам:



При восстановлении железной руды получают сплав Fe и Si — ферросилиций. Элементарный кремний входит в состав сталей и чугунов.

Кварцевое стекло (плавленый кварц), в отличие от обычного стекла, пропускает ультрафиолетовое излучение и используется как конструкционный материал при производстве оптической аппаратуры, ультразвуковых вибраторов.

Обычное стекло получают сплавлением соды, известняка и кварцевого песка:



Замена в рецептуре стекла  $\text{CaO}$  на  $\text{PbO}$  превращает его в хрусталь. Тугоплавкое стекло (пирекс) получают заменяя часть  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Добавки к стеклу соединений кобальта придают ему синюю окраску, марганца — фиолетовую, хрома — изумрудно-зеленую и т. д. Стекло с мелкокристаллической структурой (ситаллы) в несколько раз превосходит по прочности обычные стекла. Стекловолокно и стеклоткань выдерживают нагревание до 1000°C, химически стойки.

Жидкое стекло используется для водоотталкивающей, негорючей пропитки тканей, древесины и в качестве клея.

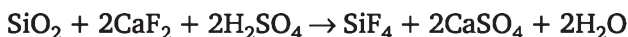
Природные алюмосиликаты используются для производства цемента, кирпича, керамики, фарфора, асбоцементных изделий и др.

Цеолиты используют в качестве «молекулярных сит», способных разделять молекулы разных размеров.

Фторсиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  используется в производстве кислотоупорных цементов, эмалей, а также в качестве инсектицида. Фторсиликаты металлов получают по реакциям

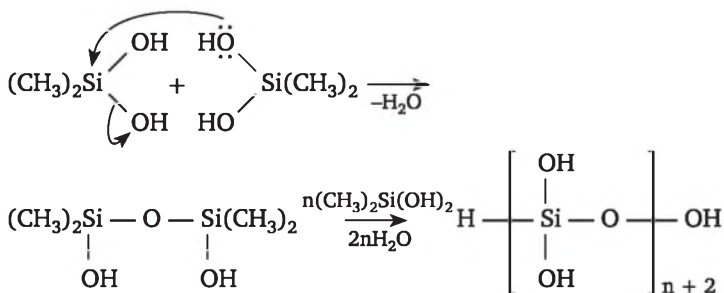


Галогениды кремния получают по следующим схемам:



Галогениды кремния и продукты, продуцирующие галогеноводороды (например, фторсиликаты), ядовиты.

Примером способа получения кремнийорганических полимеров могут служить следующие превращения:



Из кремнийорганических соединений производят каучуки, пластмассы, лаки, протезы, работающие в органах человеческого организма, например, искусственные сердечные клапаны.

Общее содержание кремния в организме человека —  $1 \cdot 10^{-3} \%$  (масс.). В основном он локализуется в печени, надпочечниках, хрусталике глаза, волосах. Влияет на формирование и функционирование эпителия соединительных тканей. Соединения кремния препятствуют

проникновению липидов в плазму крови и отложению их на стенках сосудов. При инфекционном гепатите увеличивается содержание кремния в плазме крови.

#### 8.11.5. Сравнительная характеристика элементов подгруппы германия

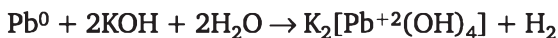
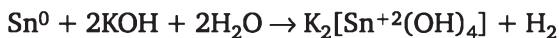
Германий Ge, олово Sn и свинец Pb составляют подгруппу германия. Как и у типических элементов (C, Si) валентными у них являются  $ns^2np^2$  электроны. Однако устойчивость внешней пары s-электронов в ряду Ge — Sn — Pb увеличивается, и если для германия все еще наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца наиболее устойчива степень окисления +2.

В ряду Ge — Sn — Pb наблюдается усиление металлических свойств простых веществ. Германий имеет алмазоподобную решетку. Олово существует в двух модификациях  $\alpha$ -модификация (серое олово) и  $\beta$ -модификация (белое олово). Германий и  $\alpha$ -олово — полупроводники,  $\beta$ -олово и свинец — металлы. Тип химической связи в этом ряду изменяется от близкой к ковалентной к металлической. Параллельно понижается твердость простых веществ.

В ряду напряжений Ge стоит после водорода, а Sn и Pb — перед ним. Свинец устойчив к разбавленным соляной и серной кислоте, потому что на его поверхности образуются нерастворимые соли —  $PbCl_2$  и  $PbSO_4$ , а в реакции с азотной кислотой любой концентрации образует нитрат свинца —  $Pb(NO_3)_2$ . При действии кислоты-окислителя  $HNO_3$  Ge превращается в германиевую кислоту  $H_2GeO_3$  ( $GeO_2 \cdot nH_2O$ ), а олово — в оловянную кислоту  $H_2SnO_3$  ( $SnO_2 \cdot nH_2O$ ). Однако в разбавленной азотной кислоте олово ведет себя как металл:



Олово и свинец взаимодействуют со щелочами при нагревании:



Диоксиды  $GeO_2$  —  $SnO_2$  —  $PbO_2$  химически инертны, в воде не растворяются. В указанном ряду несколько усиливаются основные свойства.

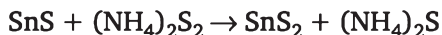
Молекулы тетрагалогенидов  $ЭHal_4$  имеют тетраэдрическую структуру. С увеличением размеров атомов в ряду  $Ge < Sn < Pb$  устойчивость галогенидов падает.

Тетрахлорид олова —  $SnCl_4$  — жидкость, дымящаяся на воздухе вследствие гидролиза.

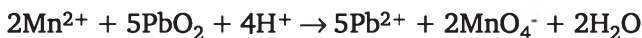
Соединения подгруппы германия в степени окисления +2 более разнообразны, чем в степени окисления +4, особенно для свинца. Оксиды

ЭО и гидроксиды  $\text{Э}(\text{OH})_2$  амфотерны — взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами.

Производные  $\text{Ge}(\text{II})$  и  $\text{Sn}(\text{II})$  в отличие от  $\text{Pb}(\text{II})$  — сильные восстановители, окисляются хлором и полисульфидами аммония:



Соединения  $\text{Pb}(\text{IV})$  — сильные окислители, особенно в кислой среде:



Перевести  $\text{Pb}(\text{II})$  в  $\text{Pb}(\text{IV})$  можно только действием сильного окислителя ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ , пероксидными соединениями).

Широкое применение находят сплавы олова и свинца (типографские, подшипниковые, паяльные и др.).

Бронза — сплав меди и олова (10—20 %). Лужением железа оловом получают «белую жечь» для консервной промышленности.

Германий — полупроводник. Свинец применяется для изготовления пластин аккумуляторов и кабелей, защиты от радиации, в качестве коррозионностойкого материала.

$\text{SnO}_2$  — добавка к стеклу и эмалям. Соединения  $\text{Sn}(\text{II})$  используется в процессах крашения тканей.

Тетраэтилсвинец  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  — добавка к моторному топливу, повышающая октановое число (антидетонатор).

$\text{SnCl}_2$  используется в синтетической химии как восстановитель, а  $\text{SnCl}_4$  — как кислота Льюиса.

Свинец и его соединения ядовиты, вызывают хронические отравления. Олово входит в состав композиций (в частности амальгамы серебряной — сплава  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ), применяемых в стоматологии. В качестве фармакопейных препаратов известны оксид свинца (II), ацетат свинца (II) (свинцовый сахар), свинцовая вода (2 %-й раствор основного ацетата свинца —  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$ ). Их используют в дерматологии для примочек и спринцеваний как противовоспалительные и противомикробные средства.

## 8.12. Щелочные металлы (подгруппа IA)

Подгруппу IA составляют s-элементы: литий  $\text{Li}$ , натрий  $\text{Na}$ , калий  $\text{K}$ , рубидий  $\text{Rb}$ , цезий  $\text{Cs}$  и франций  $\text{Fr}$ . Атомы этих элементов имеют в последнем слое один электрон (рис. 8.4), характеризуются низкой энергией ионизации, явно выраженными металлическими свойствами и высокой химической активностью. Причем, с увеличением атомного номера атомный и ионный радиус элемента увеличиваются, энергия ионизации уменьшается, а металлические признаки усиливаются.

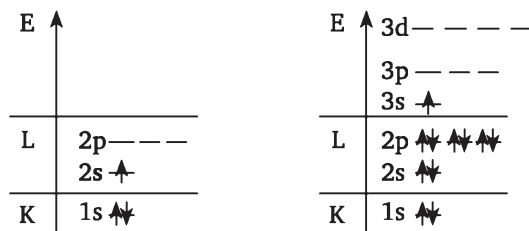


Рис. 8.4. Электронная конфигурация атомов Li (а) и Na (б)

Щелочные металлы легко отдают валентный электрон акцептору (окислителю), приобретая при этом очень устойчивую электронную структуру инертного газа. По этой причине они проявляют, как правило, степень окисления +1. Особое место в ряду металлов подгруппы IA занимает литий, характеризующийся наименьшим радиусом атома и катиона. Наивысшая энергия ионизации делает его сравнительно пассивным в химическом отношении. В то же время катион  $\text{Li}^+$  обладает наиболее сильным электростатическим полем, и это находит выражение в самой высокой для него в ряду катионов  $\text{M}^+$  энергии сольватации, что, в свою очередь, обуславливает высокий потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{Li}^+/\text{Li}$  в водном растворе (табл. 8.1). В расплавах же потенциал этой пары ( $\varphi^0$ ) в ряду щелочных металлов, как и следовало ожидать, минимален.

Таблица 8.1

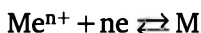
Ряд стандартных электродных потенциалов

Электродная пара	Потенциал, В	Электродная пара	Потенциал, В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,045	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0,250
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	-2,925	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0,136
$\text{K}^+/\text{K}$	-2,924	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,126
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	-2,923	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	-0,036
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2,90	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,00
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,153
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2,714	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0,337
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2,363	$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	0,521
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,70	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	0,850
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	1,19
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,44	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	1,50
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^+/\text{Au}$	1,69
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	-0,277		



Знак «минус» указывает на то, что стандартный электродный потенциал металла меньше потенциала водородного электрода. Такой металл будет вытеснять водород из кислот в водных растворах. Металл с положительным значением потенциала менее активен, чем водород, и не будет замещать его в кислотах.

По знаку потенциала можно судить о направлении смещения равновесия:



Если он отрицателен, то равновесие смещено влево — металл является восстановителем и легко теряет электроны.

Сильное поле  $\text{Li}^+$  оказывает влияние и на другие физико-химические характеристики соединений лития. Так, координационное число лития в ионных соединениях, в отличие от соединений других элементов второго периода, может быть больше 4. Связь  $\text{Li}-\text{C}$  (перекрывание АО  $2s-2p$ ) в литийорганических соединениях в значительной степени ковалентна (менее полярна, чем, например, связь  $\text{Na}-\text{C}$  типа  $3s-2p$ ). Соли лития, в отличие от солей других щелочных металлов, хорошо растворимы в органических растворителях.

$\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  (франций не имеет долгоживущих изотопов) — легкоплавкие металлы, кристаллическая решетка которых построена из положительно заряженных ионов, связанных между собой обобществленными электронами (электронным газом). Валентные электроны легко перемещаются по кристаллу, поскольку на каждый электрон приходится несколько вакантных орбиталей. Пары щелочных металлов, в основном, состоят из атомов с небольшим содержанием молекул  $\text{M}_2$ . Энергия связей в  $\text{M}_2$  невелика (105 кДж/моль для  $\text{Li}_2$ , 42 кДж/моль для  $\text{Cs}_2$ ).

### 8.12.1. Электронное строение и свойства наиболее важных соединений щелочных металлов

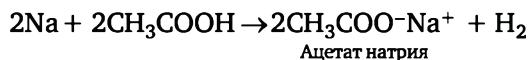
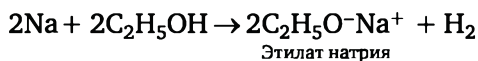
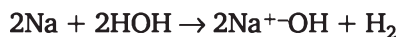
В химическом отношении щелочные металлы исключительно активны. Критерием сравнительной оценки активности металлов является их положение в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 8.1). Как видно из таблицы, восстановительная способность металлов в водной среде не находится в прямой зависимости от их последовательности в Периодической системе, так как электродный процесс состоит, по меньшей мере, из трех стадий, энергетика которых зависит от природы металла:

- а) атомизация металла;
- б) ионизация атомов:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne$
- в) гидратация ионов:  $\text{M}^{n+} + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$

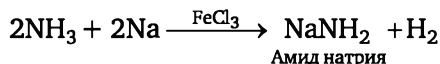
Процесс растворения лития на первых двух стадиях требует больших затрат энергии, чем растворение натрия и калия, но энергия гидратации его ионов очень велика (533 кДж/моль) и по суммарной энергии растворения литий опережает все металлы (см. табл. 8.1).

Связи в соединениях щелочных металлов близки к ионным, причем, приближение эффективного заряда металла к единице возрастает в ряду  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ .

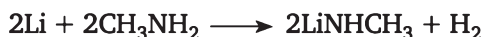
Щелочные металлы активно вытесняют водород из всех его соединений, в которых связь  $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Э}^{\delta-}$  в той или иной мере поляризована:



Щелочные металлы хорошо растворяются в жидком аммиаке. Полученные растворы содержат сольватированные электроны, катионы металла и в незначительном количестве амид-анионы —  $\text{NH}_2^-$ , в связи с чем обладают металлической проводимостью и являются сильнейшими восстановителями. В присутствии катализатора — солей железа (III) — реакция замещения одного атома водорода в молекуле аммиака протекает весьма эффективно и осуществляется в промышленном масштабе:

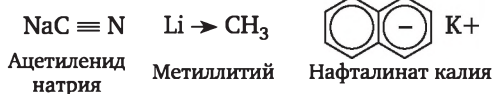
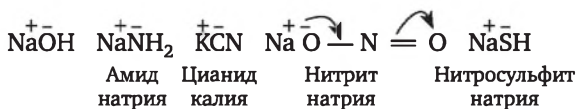


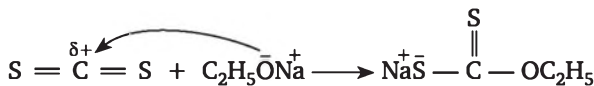
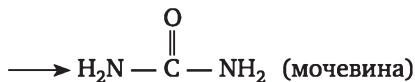
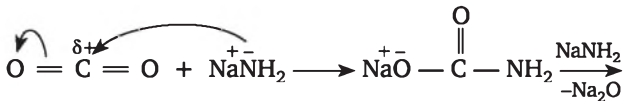
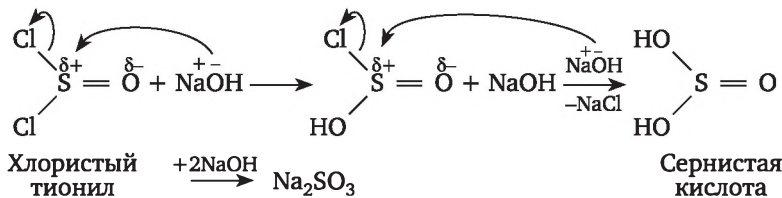
Аналогично реагируют амины:



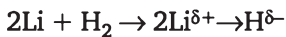
Для проведения реакций аминов с Li и Na широко используются основные, апротонные растворители, способные сольватировать катионы (тетрагидрофуран, эфиры этиленгликоля и др.).

Для соединений щелочных металлов характерна общая особенность строения и химического поведения, суть которой заключается в том, что атом или группа атомов, связанная с металлом, обладает электроноизбыточным центром ( $\delta^-$ ), т. е. локализованным или делокализованным отрицательным зарядом и проявляет себя в реакциях как нуклеофильная частица, способная атаковать электронодефицитные ( $\delta^+$ ) центры других молекул:

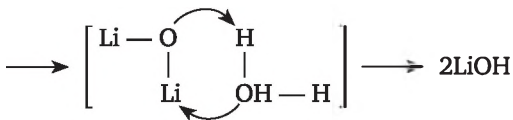
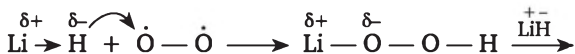
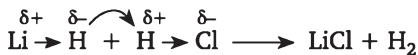




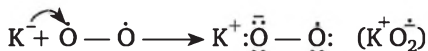
Щелочные металлы реагируют с водородом при нагревании, образуя соответствующие гидриды:



В расплавах гидриды ионизованы и проводят электрический ток. Гидриды металлов — очень сильные восстановители (доноры аниона  $H^-$ ), легко разлагаются протогенными реагентами (водой, аммиаком, спиртами, минеральными и карбоновыми кислотами):



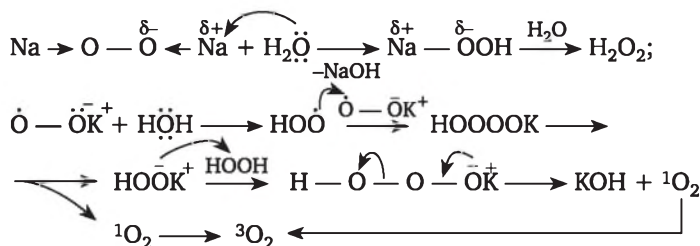
Щелочные металлы легко взаимодействуют с типичными окислителями:  $O_2$ ,  $Hal_2$ ,  $S_8$  и др. С литием при комнатной температуре взаимодействует даже азот. Окисление кислородом воздуха протекает очень энергично с выделением большого количества теплоты. Рубидий и цезий на воздухе самовоспламеняются. При избытке кислорода литий образует оксид  $Li_2O$ , натрий — пероксид  $Na_2O_2$ , а калий, рубидий и цезий — супероксиды —  $MO_2$ :



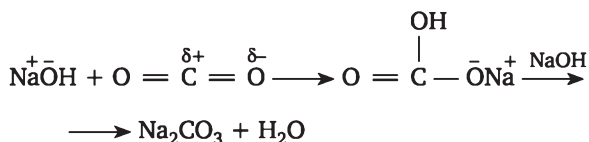
Натрий образует супероксид лишь в жестких условиях ( $t = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 30 \text{ МПа}$ ).

Пероксиды  $M_2O_2$  содержат диамагнитный ион  $O_2^{2-}$ , а супероксиды  $MO_2$  — парамагнитный ион  $O_2^{\cdot -}$ .

Пероксиды и супероксиды являются сильнейшими окислителями, разлагаются водой.  $M_2O_2$  по сути являются солями слабой кислоты — пероксида водорода — и поэтому гидролизуются практически до конца. Образующийся при этом  $H_2O_2$  в щелочной среде разлагается с образованием кислорода:



Оксиды щелочных металлов энергично взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (менее растворим в воде гидроксид лития). Сильные основания, хорошо растворимые в воде, называют щелочами. Они очень гигроскопичны, поглощают из воздуха влагу и  $CO_2$ :



Гидроксиды щелочных металлов образуются, как уже отмечалось, при прямом воздействии воды на металлы. Реакция очень экзотермична и сопряжена с опасностью возгорания и взрыва образующегося  $H_2$  в смеси с воздухом:



Обращение со щелочными металлами, а также их оксидами и гидроксидами требует большой осторожности. Металлы хранятся в герметически закрытых емкостях под слоем вазелина или вазелинового масла. Калий при длительном хранении под слоем вазелина покрывается пленкой  $KO_2$ , который при разрезании кусков ножом бурно реагирует с калием и может вызвать его возгорание. Остатки щелочных металлов уничтожают, растворяя небольшими порциями в безводном метаноле или этаноле (натрий), а также третичном бутиловом спирте (калий).

Щелочные металлы, а также их гидриды, оксиды и гидроксиды образуют с кислотами, кислотными оксидами и амфотерными гидроксидами соли — ионные или ковалентно-полярные соединения, состоящие из катионов металла и анионов кислот. В частности, щелочи при плавлении или длительном хранении разрушают стекло или фарфор, за счет реакции с диоксидом кремния:

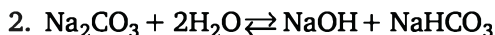
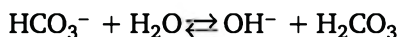
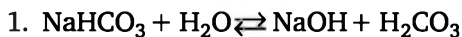


Поэтому щелочи и их растворы хранят в полиэтиленовой посуде.

Известны соли средние ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и кислые ( $\text{NaHCO}_3$ ), двойные ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ) и комплексные ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Соли щелочных металлов (за исключением некоторых солей лития), как правило, хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из нее с образованием кристаллогидратов, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При использовании других растворителей образуются кристаллосольваты, например,  $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ .

Рентгеноструктурный анализ показывает, что в квасцах содержатся комплексные катионы типа  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ . Однако образование устойчивых комплексов для катионов щелочных металлов нехарактерно, в связи с их сравнительно большими ионными радиусами, малым зарядом ядра и высокой энергией орбиталей внешнего слоя, в частности d-подуровня.

Соли щелочных металлов и слабых кислот частично гидролизуются, создавая в растворе щелочную среду:



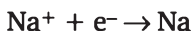
Суммарное ионное уравнение:  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$

В случае гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  среда более щелочная.

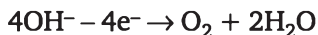
### 8.12.2. Нахождение в природе, получение, практическое применение и биологическая роль соединений щелочных металлов

Наиболее распространены в природе соединения натрия и калия. В земной коре содержится соответственно 2,6 и 2,5 мольных % этих металлов. Литий, рубидий и цезий — редкие элементы. Натрий и калий находятся в основном в виде алюмосиликатов:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (натриевый полевой шпат),  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (калиевый полевой шпат), а также следующих минералов:  $\text{NaCl}$  — каменная соль,  $\text{KCl}$  — сильвин,  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  — сильвинит,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — мирабилит,  $\text{NaNO}_3$  — чилийская селитра и др. Большое количество соединений натрия и калия растворены в воде морей и океанов. В золе растений содержится  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ), а в золе водорослей —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Металлические литий и натрий получают электролизом расплавов их хлоридов. Натрий получают также электролизом расплава  $\text{NaOH}$ . Металл выделяется на катоде (железо):



На никелевом аноде окисляются гидроксид-анионы:



Эти методы непригодны для производства калия, так как он более реакционноспособен и легко окисляется растворенным в расплавах кислородом. Получают калий восстанавливая KCl натрием, алюминием или кремнием с последующей отгонкой калия в вакууме:



Гидроксид натрия получают электролизом водного раствора NaCl:

На аноде:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

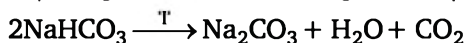
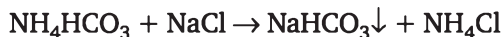
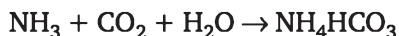
На катоде:  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- (\text{NaOH})$

Формально:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

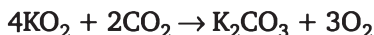
На катоде восстанавливаются протоны, а не катионы натрия, поскольку потенциал ( $\varphi^0$ ) первого процесса более положителен (у протона большее сродство к электрону, чем у натрия).

NaOH — полупродукт для химической промышленности, применяется в производстве искусственного волокна, красителей и т. д.

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кальцинированная сода) получают из хлорида натрия по сложной технологии, включающей ряд стадий:



$\text{Na}_2\text{CO}_3$  используется при получении стекла, в производстве алюминия и мыла.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  используются как удобрения.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  — компонент отбеливателей тканей и дезинфицирующее средство. Супероксид калия и пероксид натрия используются для поглощения  $\text{CO}_2$  и регенерации кислорода в подводных лодках и космических кораблях:



Металлический натрий применяется как осушитель растворителей,  $\text{LiAlH}_4$  — восстановитель, используемый в органическом синтезе.

Натрий, калий и литий являются биогенными элементами. Концентрация катионов  $\text{Na}^+$  в межклеточной жидкости ткани животного составляет около 0,15 моль/л, а в клетке — 0,01 моль/л. Катионы  $\text{K}^+$ , наоборот, концентрируются, в основном, в клетке ( $[\text{K}^+] = 0,12\text{—}0,16$  моль/л), в межклеточной жидкости  $[\text{K}^+] = 0,004$  моль/л. Соотношение концентраций ионов  $[\text{Na}^+]$  и  $[\text{K}^+]$  в клетке и межклеточном пространстве обеспечивается с помощью специальной белковой системы — «натрий-калиевого насоса», который локализован в клеточ-



ной мембране. Система ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  поддерживает кислотно-основное равновесие в организме и нормальную работу мышечной ткани, принимает участие в передаче нервных импульсов.

Натрий способствует удержанию белками воды (набуханию). При отклонениях содержания  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  от нормы в организме нарушаются функции нервной, сердечно-сосудистой и мышечной систем.

Гидрокарбонат натрия —  $\text{NaHCO}_3$  — является компонентом карбонатного буфера крови, составляет ее щелочные резервы.

Калий активирует многие ферменты (пируваткиназу, фруктокиназу и др.) участвует в функционировании гемоглобинового буфера (гемоглобин — калиевая соль гемоглобина). Калиевая соль гемоглобина связывает  $\text{CO}_2$ , превращая его в  $\text{KHCO}_3$ . Последний разлагается в альвеолах легких оксигемоглобином, представляющим собой более сильную кислоту, чем угольная. В свою очередь калиевая соль оксигемоглобина переносится кровью в капилляры ткани и, отдавая кислород, вновь превращается в калиевую соль гемоглобина.

Ионы  $\text{K}^+$  стимулируют скорость аэробного и тормозят анаэробное окисление углеводов.

В медицине используют хлорид натрия в виде изотонического (~ 0,9 %) и гипертонического растворов. Последний вводится внутривенно при внутренних кровотечениях и применяется наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

Питьевая сода —  $\text{NaHCO}_3$  — при приеме внутрь снимает явление ацидоза.

Хлорид калия и другие калиевые препараты используются в медицине для регуляции уровня калия в организме, при нарушении сердечного ритма и мышечной дистрофии.

Бромид и йодид калия в качестве лекарственных средств регулируют деятельность нервной системы.

Литий — антагонист натрия и калия, вытесняет их из метаболических процессов. Катионы  $\text{Li}^+$  влияют на транспорт катионов  $\text{Na}^+$  в нервных и мышечных клетках. Соли лития обладают антистрессорным действием, подавляют возбуждение и агрессивность при психических расстройствах. Для этих целей в медицине используется карбонат лития. Цезий стимулирует активность гормонов коркового слоя надпочечников и половых органов.

Неустойчивые радиоактивные изотопы рубидия и цезия ( $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) — заменители радия при лечении раковых заболеваний. Радиоактивный франций избирательно накапливается в опухолях, что может быть использовано при диагностике онкозаболеваний.

Для развития высших растений значение калия значительно больше, чем натрия, хотя последний находится в тканях в значительных количествах. Калий составляет основную часть катионов клеточного сока, регулирует активность ряда ферментов, является промотором функции железа в синтезе хлорофилла, участвует в обмене фосфора, синтезе белков и углеводов, способствует усвоению ионов аммония. При исполь-



зовании аммонийных удобрений резко возрастает необходимость в калии, поскольку избыток ионов  $\text{NH}_4^+$  вызывает отравление растений. В развитии свеклы важную роль играет  $\text{Na}^+$ .

Недостаток калия в почве снижает устойчивость растений к неблагоприятным условиям и урожай в целом. Большая часть добываемых солей калия используется в качестве удобрения. Хлорат калия  $\text{KClO}_3$  — гербицид, который восстанавливается в естественных условиях до  $\text{KCl}$ .

## 8.13. Металлы подгруппы IIA. Щелочноземельные металлы

### 8.13.1. Электронное строение и реакционная способность соединений металлов подгруппы IIA

Подгруппу IIA составляют бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Исторически сложившееся название подгруппы кальция (Ca-Ba) — щелочноземельные металлы.

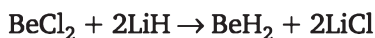
Указанный ряд металлов относится к s-элементам — на внешнем слое у них имеется по два s-электрона (см. рис. 2.2), что обуславливает проявление ими степени окисления +2. При движении по подгруппе сверху вниз энергия ионизации элементов от Be до Ra уменьшается и реакционная способность, соответственно, повышается. По химическим свойствам металлы подгруппы IIA близки к щелочным металлам, но менее активны. Это связано, во-первых, с тем, что прочность кристаллической решетки металлов подгруппы бериллия выше чем у лития и его аналогов. Во-вторых, энергия ионизации элементов подгруппы IIA выше, поскольку заряд ядер их атомов на единицу больше, чем у щелочных металлов тех же периодов.

Металлы подгруппы II—A — сильные восстановители (доноры электронов), хотя в этом качестве они уступают щелочным металлам. Характерно, однако, что значения стандартного электродного потенциала ( $\varphi^0$ ) металлов подгрупп IА и IIA близки (табл.8.1), так как различия в энергии ионизации компенсируются более высокими энергиями гидратации катионов двухвалентных металлов. Особенно сильны электромагнитное поле и способность к образованию координационных связей у наименьшего по размерам катиона  $\text{Be}^{2+}$ . При переходе от  $\text{Be}^{2+}$  к  $\text{Ba}^{2+}$  ионный радиус возрастает и напряженность поля, естественно, ослабевает, что проявляется в понижении прочности образуемых ими кристаллогидратов (в общем случае — кристаллосольватов).

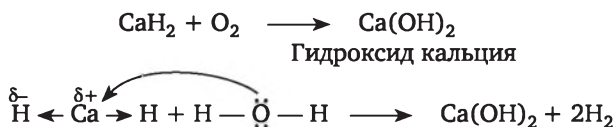
Химические связи металлов подгруппы Be характеризуются большей долей ковалентности (менее выраженной полярностью), чем в соединениях щелочных металлов. Наиболее значительна степень ковалентности в галогенидах бериллия. Например, электропроводность расплава  $\text{BeCl}_2$  в 1000 раз ниже чем у  $\text{NaCl}$ . По свойствам магний обнаруживает диагональное сходство с литием, а бериллий — с алюминием.

С водородом при нагревании легко взаимодействуют только наиболее активные металлы указанного ряда — Ca, Sr, Ba. Магний взаимо-

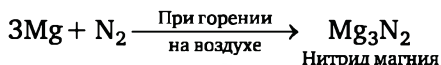
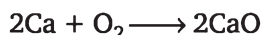
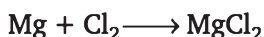
действует с  $\text{H}_2$  при высоком давлении в присутствии катализатора ( $\text{I}_2$ ), а гидрид бериллия получают косвенным путем:



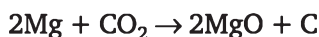
Гидриды металлов — сильные восстановители, окисляются кислородом воздуха, гидролизуются водой:



Элементы подгруппы IIA активно окисляются галогенами, кислородом, азотом, а при нагревании — и серой:



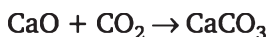
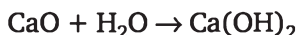
В частности, металлы этой подгруппы обладают высоким сродством к кислороду. Энергия Гиббса образования —  $\Delta G_f^0$  оксидов  $\text{M}^{+2}\text{O}$  выражается большими отрицательными значениями (более 500 кДж/моль). Магниева лента горит на воздухе ярким пламенем. Более того, Mg горит в атмосфере  $\text{CO}_2$ :



На практике оксиды предпочитают получать термическим разложением карбонатов или нитратов:

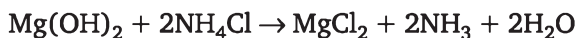


В ряду оксидов BeO сравнительно пассивен и обладает амфотерными свойствами. Другие же оксиды проявляют основной характер и легко взаимодействуют с водой, кислотами и кислотными оксидами, в частности, поглощают  $\text{CO}_2$ :

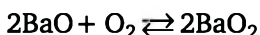


Активность оксидов возрастает при переходе от MgO к BaO. В той же последовательности растет и сила гидроксидов  $\text{M(OH)}_2$ , как оснований, а также их растворимость в воде.  $\text{Be(OH)}_2$  и  $\text{Mg(OH)}_2$  — слабые

основания, а  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  относится к щелочам (сильным основаниям). Тем не менее  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  вытесняет аммиак из  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в водном растворе:



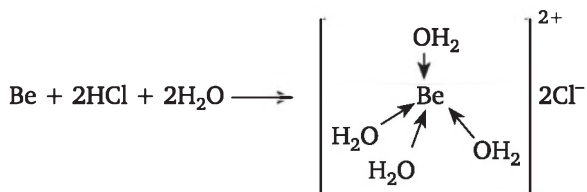
Наиболее активный из доступных оксидов —  $\text{BaO}$  — окисляется кислородом в пероксид бария, который, в свою очередь, может термически разлагаться на исходные компоненты:



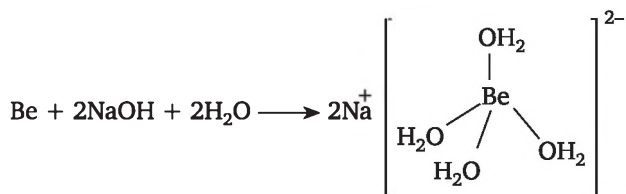
Пероксиды других металлов (кроме  $\text{Be}$ ) получают по обменной реакции типа

Металлы подгруппы кальция могут образовывать как пероксиды, так и супероксиды  $\text{M}(\text{O}_2^-)_2$ . В воде пероксиды металлов, как и соли других слабых кислот, например, сульфиды ( $\text{MeS}$ ), гидролизуются. Образующийся  $\text{H}_2\text{O}_2$  в основной среде разлагается на  $\text{O}_2$  и воду.

С водой энергично взаимодействуют  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ .  $\text{Mg}$  реагирует только с кипящей водой. Оксидная пленка на поверхности бериллия препятствует его взаимодействию с водой, но подобно алюминию он легко взаимодействует со щелочами и кислотами:

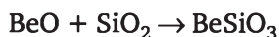


Дихлорид тетрааквабериллия

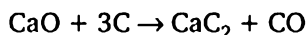


Тетрагидробериллат натрия

Такие же продукты образуются при обработке щелочами и кислотами  $\text{BeO}$  и гидроксида бериллия.  $\text{BeO}$ , как амфотерный оксид, взаимодействует также с кислотными и основными оксидами (при сплавлении):



При сплавлении оксидов  $\text{MO}$  с углеродом образуются карбиды соответствующих металлов:



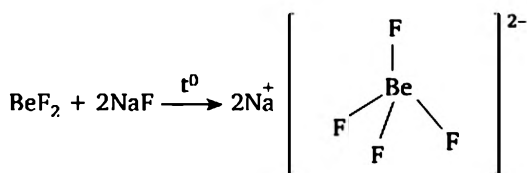
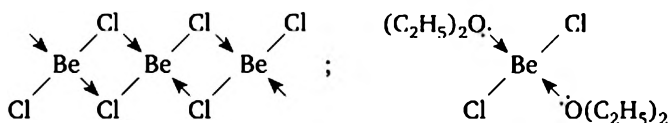
Щелочноземельные металлы, подобно щелочным металлам, растворяются в жидком аммиаке, образуя растворы, обладающие металлической проводимостью.

Металлы подгруппы бериллия активно реагируют с кислотами, вытесняя водород и образуя соли. При взаимодействии с кислотами-окислителями выделение водорода не наблюдается, а образуются продукты глубокого восстановления аниона кислоты. Например, азотная кислота восстанавливается до аммиака, образующего соль аммония —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Соли щелочноземельных металлов образуются также при взаимодействии кислот с их гидридами, оксидами и гидроксидами. Из солей хорошо растворимы в воде перхлораты  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$  и ацетаты  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Плохо растворимы в воде сульфаты (кроме бериллия и магния), карбонаты, оксалаты (соли щавелевой кислоты —  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ), силикаты и фосфаты щелочноземельных металлов. С ростом порядкового номера металла растворимость и устойчивость кристаллогидратов его солей, как правило, снижаются. Галогениды  $\text{MHal}_2$  (кроме фторидов) хорошо растворимы в воде и образуют кристаллогидраты. При попытке обезвоживания последних нагреванием на воздухе,  $\text{MHal}_2$  гидролизуются, образуя оксогалогениды, например:



$\text{CaCl}_2$  — очень гигроскопичное вещество, что позволяет использовать его для осушки газов и органических растворителей.

Соединения бериллия проявляют явно выраженную склонность к комплексообразованию, в том числе и с органическими лигандами. Это можно объяснить малым радиусом его катиона и близостью вакантных орбиталей к ядру. Так,  $\text{BeCl}_2$  в зависимости от условий димеризуется или полимеризуется за счет образования мостиковых связей, а при взаимодействии с электронодонорными растворителями, например, с диэтиловым эфиром, образует кристаллические сольваты:



Тетрафторобериллат натрия

В кристаллах и комплексах Be имеет координационное число четыре. Катион магния в координационных соединениях гексакоординирован.

С увеличением радиуса катиона  $M^{2+}$ , начиная с кальция, значения координационных чисел могут увеличиваться до 7 и 8.

### 8.13.2. Нахождение в природе, получение, применение и биологическая активность металлов подгруппы IIA

Элементы кальция и магния широко распространены в природе. Их содержание в земной коре составляет соответственно 2,1 и 2,96 %. Барий и стронций мало распространены, бериллий — редкий элемент. Радий является одним из продуктов распада урана и устойчивых изотопов не имеет.

Магний и кальций входит в состав силикатов, алюмосиликатов и карбонатов:  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (кальцевый полевой шпат);  $CaCO_3$  — мел, известняк, мрамор;  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  — тальк;  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  — гипс;  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  — бишофит;  $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$  — апатиты;  $SrSO_4$  — целестин;  $BaSO_4$  — барит и др. Бериллий входит в состав некоторых драгоценных камней — изумруда, аквамарина и др. Соединения кальция и магния входят в твердый состав почвы (содержание Ca, K, Mg, Na составляет соответственно 1,3; 1,3; 0,6; 0,6 %), а катионы этих металлов присутствуют в почвенном растворе. Однако если Ca и Mg способствуют поддержанию прочной структуры почвы (вызывают коагуляцию минеральных и органических коллоидов), то K и, особенно, Na пептизируют (разжижают) почвенные коллоиды, способствуют вымыванию гумуса и ценных минеральных компонентов с образованием в конечном итоге солонцов и солончаков. В результате деструктивных природных процессов (гидролиза, карбонизации), а также действия живой материи биосферы, в частности микроорганизмов, соединения магния и кальция попадают в водоемы и Мировой океан, где участвуют в формировании донных отложений. Карбонатные породы — кальциевые ( $CaCO_3$ ) и доломитовые ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) наряду с кремнеземными и фосфатными породами, являются продуктами биогенной деятельности как планктонных, так и донных форм жизни водных экосистем Земли.

Наличие в природной воде катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  обуславливает ее жесткость. Временная жесткость связана с присутствием в воде гидрокарбонатов, которые при кипячении разрушаются:

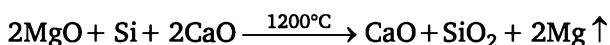


Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Устраняют постоянную жесткость добавлением в воду расчетного количества соды ( $Na_2CO_3$ ) или известкового молока (раствора  $Ca(OH)_2$ ). Для смягчения воды используют также комплексообразующие реагенты, например, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), триполифосфат натрия, катионообменные смолы, обменивающие катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$

на катионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{H}^+$ ; магнитную обработку, препятствующую образованию в технологических коммуникациях трудноудаляемых отложений накипи.

Обычное мыло (натриевые соли высших карбоновых кислот) плохо пенится в жесткой воде, так как образующиеся по обменной реакции соли кальция и магния выпадают в осадок.

Бериллий, магний и кальций получают электролизом хлоридов, либо восстановлением алюминием (алюмотермия). Магний получают также восстановлением его оксида с отгонкой металла:



Бериллий — легкий, твердый и коррозионностойкий металл — используется в космической технике и в атомной промышленности (замедлитель нейтронов). Добавка бериллия (2 %) к меди обеспечивает ей очень высокую химическую стойкость и механическую прочность. Бериллиевые бронзы используют для изготовления инструментов, не искрящих при ударе.

Оксиды бериллия и магния — огнеупорные материалы. Соединения кальция — основа многих вяжущих материалов. Строительный известковый раствор представляет собой смесь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гашенная известь), песка ( $\text{SiO}_2$ ) и воды. Образующиеся при высыхании извести карбонат и силикаты кальция обуславливают прочность композиции. В строительном деле используются также алебастр ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), образующий при поглощении воды гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), магнезиальный цемент ( $\text{Mg}_2\text{OCl}_2$ ), силикатный и алюминатный цементы ( $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Гашенная известь —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — применяется для производства  $\text{NaOH}$ , соды и других продуктов.

Соединения бериллия токсичны для человека и животных, вызывают ряд заболеваний (бериллоз, рахит). Фосфаты бериллия хорошо растворимы в воде, что приводит к выведению бериллием из организма фосфора и в конечном счете — заболеванию бериллиевым рахитом.

Тонкие пластинки бериллия пропускают рентгеновские лучи и используются в рентгеновских аппаратах.

Содержание в человеческом организме  $\text{Ca}$  составляет 1,4 % (масс.), суточная потребность — 0,8—0,9 г. Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в крови человека составляет 2,2—2,8 ммоль/л. Кальций — главный компонент костей, зубов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). От содержания кальция зависит степень минерализации и твердость костей. Кальций содержится практически во всех клетках тела, его концентрация регулируется гормонами паращитовидных желез. Примерно половина кальция в крови находится в виде аквакомплексов, способных проходить сквозь мембраны. Другая часть  $\text{Ca}$  связана с белками (альбуминами) и мембранными структурами.

Усвоение и обмен кальция зависят от наличия в организме витамина D и связаны с обменом фосфора и углеводов. Оптимальное соотноше-



ние между кальцием и фосфором в кормах для животных составляет 2:1, а Na:K:Ca — 100:1:1,5.

Содержание магния в организме человека составляет 0,04 % (масс.). В органах и тканях магний находится, в основном, во внутриклеточном веществе, входит в состав зубов, костей, мозговой ткани, печени, мышц, поджелудочной железы. Магний является активирующим компонентом ряда ферментов (холинэстеразы, карбоксипептидазы и др.), влияет на углеводно-фосфорный обмен, синтез белка, способствует выведению из организма холестерина, стимулирует желчевыделение и перистальтику кишечника. Ионы  $Mg^{2+}$  — антагонисты катионов  $Ca^{2+}$ .

Сульфат магния применяется при обезболивании родов, при судорогах, заболеваниях желчных путей. При приеме внутрь оказывает слабительный, желчегонный и мочегонный эффект.

В качестве присыпок, мазей и паст в дерматологии используется белая глина (смесь силикатов аммония, кальция и магния), обладающая обволакивающим и адсорбирующим действием. При гастритах и язвенных болезнях желудка для тех же целей используется трисиликат магния  $Mg_2Si_3O_8 \cdot H_2O$ , оксид магния  $MgO$  (жженная магнезия), основной карбонат магния  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  (белая магнезия).

Пероксид магния (смесь  $MgO_2$  и  $MgO$ ) — противомикробное и вяжущее средство.

Кальций и магний играют важную роль в жизни растений.

Кальций активирует ряд ферментов (дегидрогеназу, АТФ-азу и др.), стабилизирует мембраны, определяет физико-химическое состояние протоплазмы растительных клеток и влияет на поступление в растения бора, марганца, молибдена и других микроэлементов. Кальций способствует устранению токсического действия избыточных концентраций ионов аммония, алюминия, железа, магния, а также снижает кислотность грунтов и повышает устойчивость растений к засолению. Кальций плохо реутилизируется и накапливается в старых клетках в виде солей щавелевой и лимонной кислот.

Магний активирует ряд ферментов, связанных с переносом фосфатных групп, синтезом нуклеиновых кислот, циклом Кребса, молочнокислого и спиртового брожения. При недостатке магния в растениях тормозится синтез фосфорорганических веществ, полисахаридов и белков, накапливаются моносахариды и свободные аминокислоты, что вызывает нарушение структуры и функции пластид.

Хлорофилл, ответственный за синтез углеводов на основе  $CO_2$  и  $H_2O$ , является комплексным соединением — порфирином  $Mg(II)$ . Магний входит в состав фитина семян. В качестве удобрения обычно используется хлорид магния.

Стронций в организме локализуется главным образом в костях, являясь заместителем Ca, хотя общее его содержание в организме незначительно ( $1 \cdot 10^{-3}$  %). Установлено, что при лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах — увеличивается.

Накопление в биосфере нуклида стронция  $^{90}Sr$  — продукта ядерного расщепления урана — несет в себе большую опасность для челове-



ка и животных. Радиоактивное излучение  $^{90}\text{Sr}$  вызывает лучевую болезнь, лейкоз крови, саркому костей.  $^{89}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Sr}$  применяются в лучевой терапии.

Биологическая роль бария пока неясна. Ва концентрируется в глазных яблоках, в сетчатке его содержание составляет  $\sim 1,5\%$ . При лейкозах в плазме крови и эритроцитах содержание Ва увеличивается.

Хорошо очищенный сульфат бария применяется в рентгеноскопической диагностике желудка и пищевого тракта.

Растворимые соединения бария очень токсичны. При отравлении солями бария внутрь принимают раствор сульфата натрия или магния, осаждающие малорастворимый сульфат бария.

Баритовая вода — раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — реактив для обнаружения  $\text{CO}_2$  (реакция сопровождается осаждением белого осадка  $\text{BaCO}_3$ , растворимого в избытке  $\text{CO}_2$ ).

## 8.14. Бор и алюминий

Бор и алюминий — типические элементы III группы Периодической системы. К этой группе относятся также элементы подгруппы галлия (галлий, индий, таллий). Конфигурация последнего электронного слоя элементов данной подгруппы  $ns^2np^1$  (рис. 8.5).



Рис. 8.5. Электронная структура атомов бора (а) и алюминия (б)

В ряду элементов  $\text{B} - \text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$  валентные электроны все дальше располагаются от ядра, энергия ионизации уменьшается, металлические свойства усиливаются. Бор — типичный неметалл, проявляющий диагональное сходство с кремнием, а таллий — типичный металлический элемент. Сравнивая бор и алюминий, следует отметить, что в связи с появлением в последнем слое атома алюминия вакантных 3d-орбиталей его валентные возможности значительно расширяются.

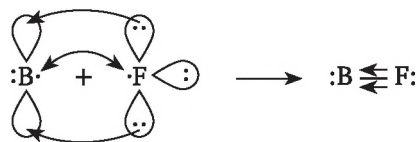
Алюминий — элемент с явно выраженными металлическими свойствами, образующий амфотерный оксид и гидроксид.

### 8.14.1. Электронное строение и реакционная способность соединений бора

Бор является первым p-элементом Периодической системы, существует преимущественно в двух модификациях — аморфной (корич-

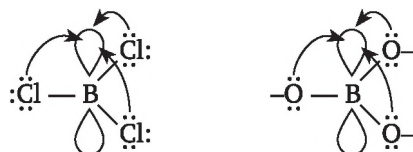
невой) и кристаллической (черной, температура плавления 2075°C). В основе всех модификаций бора лежат связанные друг с другом группировки  $B_{12}$ , имеющие форму икосаэдра (правильного двадцатигранника). Бор — диамагнетик, полупроводник (ширина запрещенной зоны 1,42 эВ).

В невозбужденном состоянии атом бора может задействовать в образовании связей один р-электрон и две вакантные 2р-орбитали:



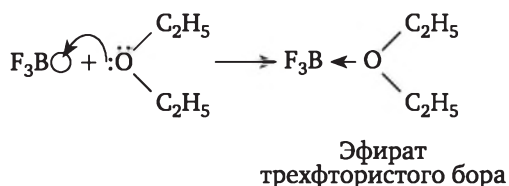
Такое соединение, имеющее строение, аналогичное молекулам  $:C \equiv O^+$  и  $:N \equiv N:$ , существует в вакууме и характеризуется очень высокой энергией связи (778 кДж/моль).

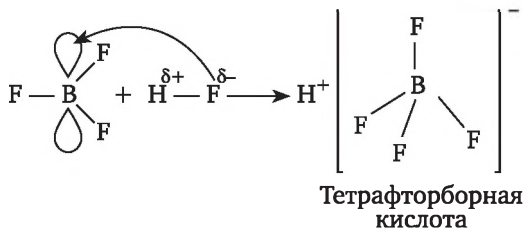
При возбуждении атома В электронная пара 2s-электронов рассеивается (см. рис. 8.5.), что позволяет ему образовывать три ковалентные связи по обменному механизму ( $BF_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $B_2S_3$  и т. д.). Наличие вакантной р-орбитали у центрального атома делает выгодным плоскостное (тригональное) строение соединений трехвалентного бора ( $sp^2$ -гибридизация) (см. рис. 3.3). Этому способствует перекрывание вакантной орбитали бора с неподеленными электронными парами связанных с ним атомов (дативное взаимодействие):



В результате дативного взаимодействия возникает частичная двоевязанность, связи бора укорачиваются и упрочняются. Особенно стабилен  $BF_3$  (до 2000°C). С увеличением атомного радиуса галогена эффективность дативного взаимодействия ослабевает.

Как видно, в соединениях трехвалентного бора может проявляться четвертая (вакантная) орбиталь. Ввиду малого размера атома бора и близости вакантной орбитали к ядру, в трехвалентном состоянии он является сильным акцептором пары электронов. Соединения  $BF_3$ ,  $B(OR)_3$  и др. — типичные кислоты Льюиса:

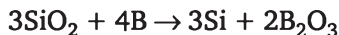




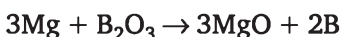
В соответствии с электроотрицательностью бора (два против одного у лития и 3,5 у кислорода) он может быть как окислителем, так и восстановителем. Бор в большинстве соединений проявляет степень окисления +3 ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), но может иметь и отрицательную степень окисления. Однако с металлами бор образует во многих случаях не истинные химические соединения в соответствии с характерной валентностью элементов, а соединения включения (твердые растворы) с различной стехиометрией ( $\text{MgB}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ).

В обычных условиях бор, как и кремний, малоактивен, но при высоких температурах (400—700°C) он энергично окисляется кислородом, хлором, серой и азотом (при 1200°C). С водородом бор не взаимодействует.

Особенно высоким сродством обладает бор к кислороду (энергия Гиббса образования кристаллического  $\text{B}_2\text{O}_3$  составляет 1194 кДж/моль). По этой причине он энергично восстанавливает при высоких температурах фосфор, кремний и углерод из соответствующих оксидов:

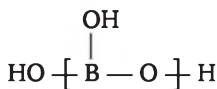


Сам же бор восстанавливается из оксида активным металлом — магнием:

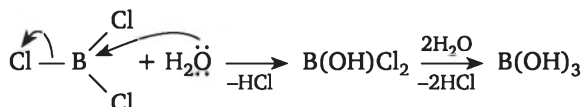


Оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  (температура плавления 450°C) в газообразном состоянии мономер, имеющий угловое строение, а в стекловидном — полимер:

$\text{B}_2\text{O}_3$  — ангидрид борной кислоты — гигроскопичен, при гидролизе образует различные метаборные кислоты, содержащие цепи:

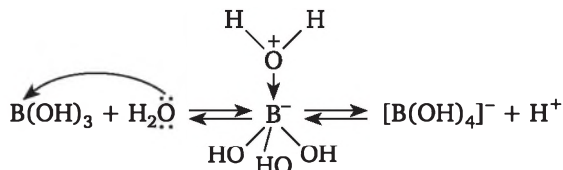


По сути  $(\text{HBO}_2)_n$  — это продукты поликонденсации ортоборной кислоты  $\text{B}(\text{OH})_3$ . В свою очередь,  $\text{B}(\text{OH})_3$  образуется в результате полного гидролиза метаборных кислот. Ортоборная кислота образуется также при гидролизе галогенидов бора, которые можно рассматривать как ее галогенангидриды:



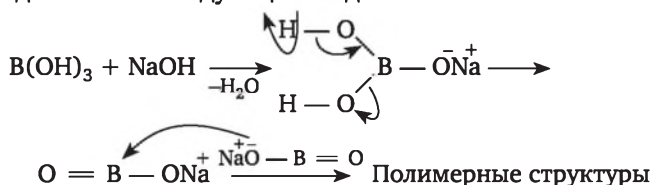
Борная кислота — кристаллическое вещество (температура плавления 171°C) со слоистой структурой и развитой системой водородных связей.

$\text{B(OH)}_3$  — слабая кислота ( $K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$ ), причем образование в ее растворах катиона водорода обусловлено диссоциацией не  $\text{B(OH)}_3$ , а ее донорно-акцепторного комплекса с водой:



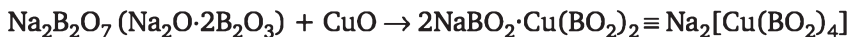
При нейтрализации в водных растворах  $\text{B(OH)}_3$  образует не ортобораты типа  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  (соли слабых кислот гидролизуются), а метабораты, тетрабораты или соли других полиборных кислот.

Схему образования и полимеризации (уплотнения) метаборатов можно представить в следующем виде:

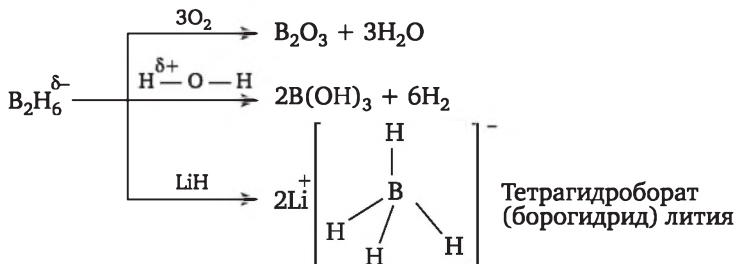


Продукты полимеризации  $\text{NaBO}_2$  могут частично гидролизоваться и гидратироваться. Примером устойчивого соединения, образующегося в данном случае, может служить бора —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

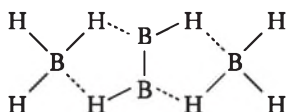
В расплаве буры хорошо растворяются оксиды металлов с образованием двойных метаборатов, окрашенных в характерные цвета (перлы буры):



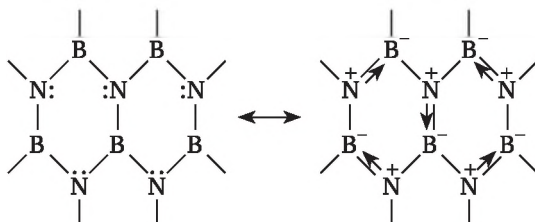
Весьма своеобразна структура диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  (см. подпараграф 3.1.4), содержащего мостиковые атомы водорода. Диборан — сильный восстановитель, донор гидрид-аниона ( $\text{H}^-$ ). Он самопроизвольно воспламеняется на воздухе, легко гидролизуется, взаимодействует с гидридами лития и других металлов ( $\text{Na}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ):



Кроме диборана существует несколько более сложных гидридов бора, которые являются олигомерами (содержат несколько атомов бора) и имеют довольно сложную структуру, включающую как мостиковые, так и терминальные (концевые) атомы водорода:

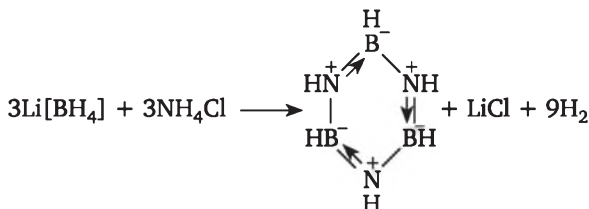


При взаимодействии бора с азотом или  $B_2O_3$  с аммиаком образуется нитрид бора BN, состоящий из конденсированных шестичленных циклов типа бензола:

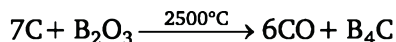


Донорно-акцепторные  $\pi$ -связи делокализованы. Нитрид бора — бесцветное, кристаллическое, термостойкое, инертное соединение, подобное графиту. В отличие от последнего BN не проводит электрический ток. При высоких давлении и температуре гексагональный BN переходит в алмазоподобную кубическую форму (эльбор, боразон). По твердости она близка к алмазу, но значительно превосходит его по термостойкости — выдерживает нагревание до  $2000^\circ\text{C}$  (алмаз сгорает при  $800^\circ\text{C}$ ).

Близкое к нитриду бора строение имеет боразол (боразин)  $B_3N_3H_6$  — изоэлектронный аналог бензола (неорганический бензол):



При высоких температурах бор образует соединения с углеродом и многими металлами:



По твердости  $B_4C$  уступает лишь алмазу и кубической модификации нитрида бора. Бориды s-элементов (например,  $\text{MgB}_2$ ) реакционноспособные вещества. Бориды d-элементов — твердые, тугоплавкие кристаллические вещества, химически инертны.

#### 8.14.2. Нахождение в природе, получение, применение, биологическая роль бора и его соединений

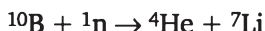
Содержание бора в земной коре  $6 \cdot 10^{-4}$  мольн. доли, %. Бор находится в основном в виде натриевых, кальциевых и магниевых солей полиборных кислот  $(B_2O_3)_n \cdot (H_2O)_m$ . В частности, в состав минералов и водных источников входят  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бура),  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  (кернит),  $B(OH)_3$  (сассолин).

Бор получают металлотермически восстановлением из  $B_2O_3$  магнием, электролизом расплавов смесей боратов и фторборатов щелочных металлов, а также восстановлением галогенидов бора водородом.

Бор применяют как добавку к сплавам и для поверхностного покрытия изделий (борирования) с целью повышения их износостойкости.  $B_2O_3$  — составная часть эмалей, термостойкого и химически стойкого стекла. Для этих же целей применяется бура. Способность буры образовывать двойные соли с оксидами металлов позволяет использовать ее в качестве флюса при пайке металлов для очистки их поверхности.

Действием серной кислоты на горячий раствор буры может быть получена борная кислота, которая кристаллизуется при охлаждении раствора.

Бор поглощает нейтроны и входит в состав материалов, предназначенных для биологической защиты в ядерной энергетике:



Бориды металлов (Nb, Hf, Ta, V, Ti и др.) используются для изготовления огнеупорных деталей. Алмазоподобный нитрид бора, как сверхтвердый материал, применяется при обработке металлов.

Трифторид бора, как кислота Льюиса, — катализатор многих химических реакций (этерификации, полимеризации и др.). Гидридобораты Li и Na — сильные восстановители.

Бор играет важную роль в обеспечении нормального роста ряда сельскохозяйственных растений (сахарной свеклы, табака, хлопка и др.) и поэтому используется в качестве микрокомпонента удобрений. Борная кислота обладает сильным гербицидным и фунгицидным действием.

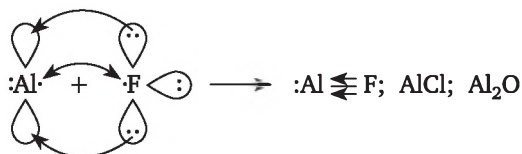
Содержание бора в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  % (масс.). Главным образом он концентрируется в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге. Биологическое значение бора пока еще до конца не выяснено. Однако установлено, что он участвует в обмене углеводов и фосфора, оказывает противозипептическое действие.

Борсодержащие соединения обладают антисептическим и противовоспалительным действием. Борная кислота и тетраборат натрия (бура) — фармакопейные препараты.  $B(OH)_3$  входит в состав глазных и ушных капель, мазей, присыпок, а также композиций, применяемых в зубопротезном деле.

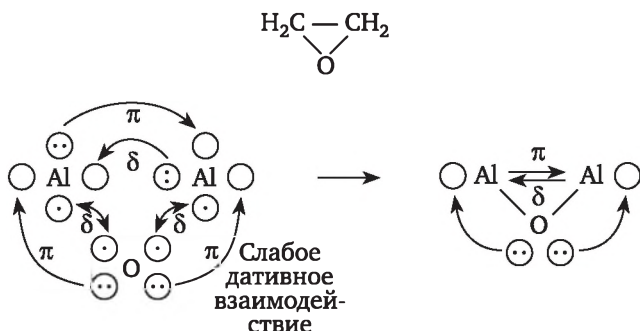
Тетраборат натрия, в частности его 20 %-й раствор в глицерине, применяется наружно для примочек, полосканий и спринцеваний.

### 8.14.3. Электронное строение и реакционная способность соединений алюминия

В невозбужденном состоянии атом алюминия имеет один неспаренный электрон, неподделенную пару электронов на 3s-орбитали и две вакантные p-орбитали (см. рис. 8.5), что позволяет ему по аналогии с бором образовывать соединения со степенью окисления +1 и ковалентностью, равной трем:



Исходя из теоретических предпосылок, оптимальную структуру  $\text{Al}_2\text{O}$  можно представить подобной оксиду ртути (I) —  $\text{Hg}_2\text{O}$  или оксирану:

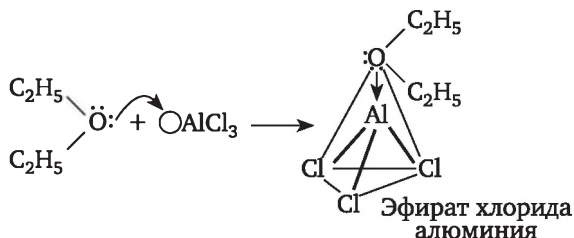


Однако соединения алюминия такого типа существуют только при высокой температуре.

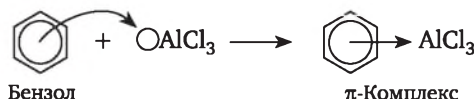
В ряду аналогов  $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$  устойчивость соединений со степенью окисления +1 растёт. Для таллия она становится довольно устойчивой.

При расселении 3s-электронов атом алюминия приобретает три неспаренных электрона и способность к образованию трех ковалентных связей по обменному механизму. Химические связи в соединениях алюминия более полярны, чем у бора ( $\text{BF}_3$  — газ,  $\text{AlF}_3$  — тугоплавкое кристаллическое соединение).

По аналогии с производными бора (III) у соединений трехвалентного алюминия остается незанятой одна 3p-орбиталь, способная принимать пару электронов извне, что сообщает им свойства кислот Льюиса:





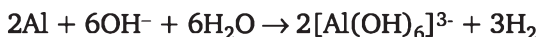
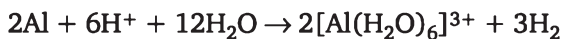


По сравнению с бором вакантная орбиталь алюминия характеризуется большей энергией, так как располагается дальше от ядра, в связи с чем его акцепторная способность по отношению к электронной паре основания Льюиса ослабевает. Однако, в отличие от бора, алюминий обладает близкими по энергии к 3s- и 3p-орбиталям пятью вакантными 3d-орбиталями, что расширяет его валентные возможности, в частности обуславливает способность к димеризации и полимеризации соединений типа  $AlX_3$  (где  $X = H, CH_3, Cl$  и др.).

Вовлечение в образование связей вакантных 3p- и двух 3d-орбиталей приводит к образованию октаэдрических комплексов алюминия с координационным числом, равным шести ( $sp^3d^2$ -гибридизация) (см. параграф 3.3).

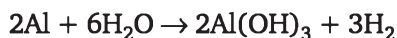
Алюминий (простое вещество) — легкий ( $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ ), мягкий серебристо-белый металл (температура плавления  $660^\circ\text{C}$ ). Прочность кристаллической решетки Al меньше, чем у бора, что сообщает ему более высокую реакционную способность.

На воздухе алюминий покрывается очень прочной оксидной пленкой, препятствующей его взаимодействию с кислородом и водой. Алюминий растворяется в растворах кислот и щелочей, вытесняя водород и образуя соответствующие катионные и анионные комплексы, структура которых показана в параграфе 3.3):



В катионном комплексе шесть вакантных гибридных орбиталей ( $sp^3d^2$ ) иона  $Al^{3+}$  занимают электронные пары электронейтральных молекул воды, в связи с чем общий заряд комплексного иона составляет +3. В случае анионного комплекса те же орбитали занимают электронные пары шести анионов  $HO^-$ , что делает общий заряд внутренней сферы равным -3.

Если снять с алюминия оксидную пленку (механически или амальгамированием), то он будет взаимодействовать и с водой



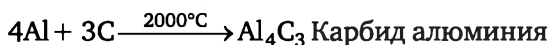
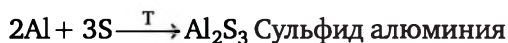
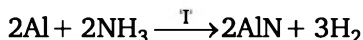
В то же время коррозионную устойчивость алюминия можно повысить, увеличив толщину защитной пленки обработкой поверхности металла окислителями (концентрированная  $HNO_3$ ,  $H_2Cr_2O_7$ ) или анодным окислением. Такой прием называется пассивированием.

На высокую химическую активность алюминия указывают значения его стандартного электродного потенциала в кислой и щелочной среде:



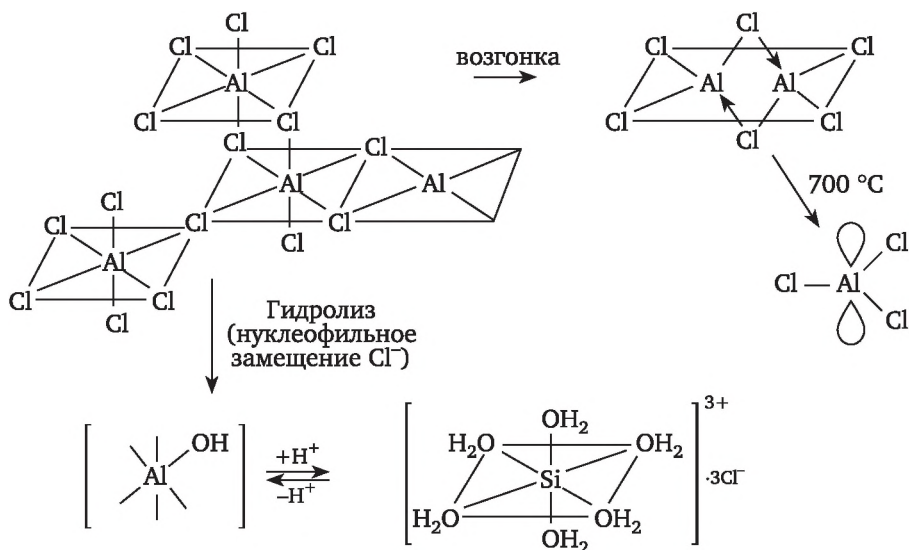


Непосредственно из металла можно получить ряд соединений алюминия:

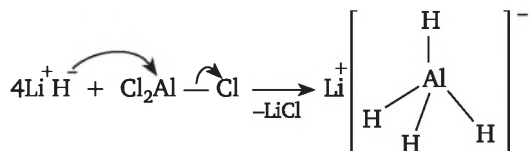


Все галогениды алюминия, кроме  $\text{AlF}_3$ , хорошо растворимы в воде (с сильным экзотермическим эффектом) и во многих органических растворителях.

Схему превращений полимерного хлорида алюминия можно представить в следующем виде:



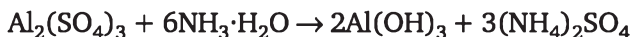
При действии избытка  $\text{LiH}$   $\text{AlCl}_3$  восстанавливается с образованием тетрагидроалюмината (алюмогидрида) лития:



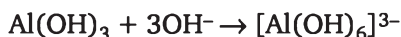
Известен также гидрид алюминия  $\text{AlH}_3$  — полимерное соединение, построенное из тетраэдрических групп  $(\text{AlH}_4)_n$ .

Оксид алюминия имеет полимерную структуру с повышенной прочностью связей Al—O за счет дативного взаимодействия d-орбиталей алюминия и неподеленных электронных пар кислорода. Этим объясняется твердость, термостойкость и химическая инертность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также большое число соединений, содержащих связи Al—O—Al. В обычных условиях компактный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не реагирует с водой, кислотами и щелочами. Известны три модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Чаще всего встречается  $\alpha$ -форма — корунд — с гексагональной упаковкой атомов кислорода.

Гидроксид алюминия в виде гидрата  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  получают из солей:



Как амфотерное соединение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  реагирует с кислотами и щелочами:

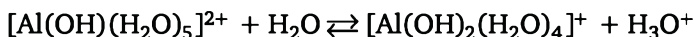
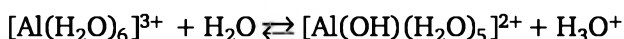


В щелочных растворах существуют и другие комплексные ионы алюминия:  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_2]^{3-}$  и др., в том числе двуядерные  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  и полиядерные.

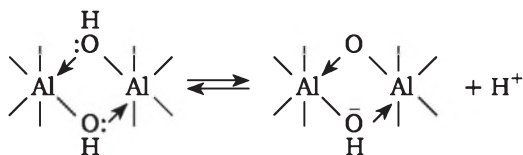
Безводные алюминаты получают сплавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с оксидами или гидроксидами металлов. При этом образуются как металалюминаты, например,  $\text{NaAlO}_2$ , так и полиалюминаты переменного состава, отличающиеся соотношением оксидов щелочного (щелочно-земельного) металла и алюминия.

$\text{Al}(\text{OH})_3$  в отличие от многих гидроксидов d-элементов не растворяется в водном растворе аммиака.

Известно много солей алюминия, существующих в виде кристаллогидратов, в том числе двойные соли — квасцы — изоморфные соединения общей формулы  $\text{M}^+\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^+$  — катион щелочного металла или аммония. Кристаллическая решетка таких соединений построена из комплексных катионов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$   $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и сульфат-анионов. В водных растворах соли алюминия подвергаются гидролизу, который можно рассматривать в соответствии с представлениями, изложенными в параграфе 7.1, как захват катионами алюминия гидроксид-анионов молекул воды и освобождения протонов:



С появлением в комплексах алюминия гидроксильных групп становится возможной их поликонденсация с образованием звеньев Al—O—Al:



Продукты конденсации остаются в растворе и образование осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не наблюдается. Однако протекание таких процессов обнаруживается по изменению pH. В случае гидролиза солей сильных кислот среда будет кислой. Соли алюминия, образованные слабыми кислотами ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  и др.), гидролизуются полностью и необратимо.

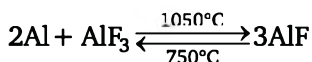
#### 8.14.4. Нахождение в природе, получение и биологическая активность соединений алюминия

Содержание алюминия в земной коре — 8,8 %. Как наиболее распространенный в природе металлический элемент, алюминий входит в состав более 250 минералов. Алумосиликаты — основная составная часть земной коры.

В природе встречаются чистый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  корунд). Некоторые драгоценные камни (рубин, сапфир) представляют собой модификации корунда. В первом содержатся примеси оксида хрома (III), а во втором — оксидов титана и железа.

Основу глины составляет каолинит,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

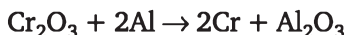
Для промышленного производства алюминия в качестве сырья используют боксит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и нефелин  $\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Алюминий получают электролизом раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленном криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Для получения особо чистого алюминия технический алюминий нагревают в парах  $\text{AlF}_3$ :



При температуре ниже  $800^\circ\text{C}$   $\text{AlF}$  неустойчив и разлагается с образованием чистого алюминия.

По объему производства и применению алюминий уступает лишь железу. Сплав дюралюминий (дюраль), содержащий кроме Al медь (4 масс. %), магний (2,5 %) а также Mn, Fe, Si (по 0,5 %) — основной конструкционный материал в самолетостроении.

Как активный металл, обладающий высоким сродством к кислороду, алюминий восстанавливает другие металлы из их оксидов (алюмотермия). Таким путем получают Mn, Cr, V, W, Sr, Ba и др.:

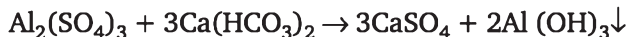


Алюминий используется в качестве легирующей добавки к сплавам для придания им жаростойкости. Алюминиды металлов ( $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{CoAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и др.) — жаропрочные материалы.

Оксид алюминия используют в производстве огнеупорной и химически стойкой керамики, фарфора, цемента. Из монокристаллов чистого

$\text{Al}_2\text{O}_3$  изготавливают лазеры (квантовые генераторы), подшипники, искусственные рубины и сапфиры.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  используется как сорбент в хроматографических методах анализа и разделения веществ. Для очистки воды используется сульфат алюминия, который реагирует с гидрокарбонатами, образуя гидроксид:



Хлопья  $\text{Al}(\text{OH})_3$  поглощают (сорбируют) и увлекают в осадок различные примеси.

Квасцы применяют в кожевенной и текстильной промышленности.  $\text{AlCl}_3$ , как кислота Льюиса, является катализатором многих технологических процессов.  $\text{LiAlH}_4$  — активный восстановитель — используется в органическом синтезе.

Алюминий незаменимый для живых организмов микроэлемент. Общее содержание Al организме человека —  $1 \cdot 10^{-5}$  % (масс.). Суточная потребность — 49 мг. Алюминий включен в эпителиальную и соединительную ткани, составляющие около 50 % массы тела. Участвует в регенерации костной ткани и обмене фосфора. Сульфат алюминия в дозах 0,0001—0,1 мг повышает активность панкреатической амилазы.

Препараты алюминия обладают вяжущим, противовоспалительным, кровоостанавливающим и противомикробным действием.

Гидроксид алюминия — фармакопейный препарат, применяемый в дерматологии в виде паст и присыпок, как адсорбирующее и обволакивающее средство. В качестве антацидного препарата назначается для приема внутрь. В дерматологии, стоматологии, офтальмологии находят применение водные растворы алюмокалиевых квасцов  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , оказывающие вяжущее, противовоспалительное и кровоостанавливающее действие.

Сульфат алюминия в сочетании с ацетоном применяется для выделения ферментов из биообъектов, поскольку он не денатурирует белки.

Для большинства растений алюминий не нужен, и высокие его концентрации для них токсичны, поскольку в клетках он связывает фосфор и вызывает фосфорный голод. При недостатке Al у чайного листа развивается хлороз.

## Глава 9

# ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

# D-ЭЛЕМЕНТЫ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 9.1. Общая характеристика переходных элементов

Переходными называются элементы Периодической системы, в ряду которых идет заполнение внутренних d- или f-орбиталей при наличии электронов на более высоком уровне. Соответственно различают d- и f-элементы.

К переходным относятся элементы побочных подгрупп IB—VIIIB больших периодов Периодической системы. Ряд d-элементов составляют Sc—Zn (№ 21—30), Y—Cd (№ 39—48), La (№ 57), Hf—Hg (№ 72—80) и некоторые элементы седьмого периода.

Строение последнего и предпоследнего энергетических уровней у d-элементов последовательно изменяется от  $(n-1)d^1ns^2$  до  $(n-1)d^{10}ns^2$ , с «провалом» у некоторых элементов одного ns-электрона (Cr, Cu, Ag, Au и др.) или двух электронов (у палладия) на  $(n-1)d$ -подуровень. Такой переход электронов обусловлен, как уже отмечалось (см. параграф 2.2), стремлением атома приобрести наиболее устойчивую электронную конфигурацию ( $d^5$ ,  $d^{10}$ ).

Между d-элементами шестого и седьмого периодов располагаются f-элементы — внутрирядные переходные элементы: лантаноиды Ce—Lu (№ 58—71) и актиноиды Th—Lr (90—103). В ряду этих элементов идет последовательное заполнение f-орбиталей третьего снаружи энергетического уровня (4f- у лантаноидов и 5f- у актиноидов). Различия в числе электронов в глубоко лежащем третьем снаружи слое мало влияет на химические свойства этих элементов. Главным образом они определяются структурой двух последних энергетических уровней. По этой причине лантаноиды и, в меньшей степени, актиноиды по химическим свойствам весьма близки.

Основное внимание в данном пособии будет уделено d-элементами и, прежде всего, биометаллам, участвующим в жизнедеятельности растительного и животного мира (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, V, Cr).

Все d-элементы являются металлами, валентными у этих элементов являются s-электроны внешнего слоя и d-электроны предвнешнего энергетического уровня. В связи с этим для них характерна переменная степень окисления.



Для элементов подгруппы IIB (Zn, Cd, Hg) свойственно то, что имея заполненный d-подуровень ( $d^{10}$ ), они используют в образовании обычных полярноковалентных связей только два внешних s-электрона и не проявляют степени окисления выше +2. Атомы подгруппы IB Cu, Ag и Au также имеют электронную конфигурацию  $d^{10}$  за счет «провала» одного ns-электрона на предвнешний слой. Однако заряд ядер у этих элементов меньше, чем у соответствующих элементов подгруппы цинка. В связи с этим их d-электроны более подвижны и валентные возможности шире — степень окисления меди может принимать значения +1, +2, +3, а золота — +1 и +3.

При реализации высоких степеней окисления некоторые соединения d-элементов обнаруживают сходство с соединениями p-элементов (групповая аналогия). Так, хром и сера (элементы шестой группы), образуют кислотные оксиды  $\text{CrO}_3$  и  $\text{SO}_3$ , а также соответствующие им хромовую  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и серную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоты. Это можно объяснить тем, что в высшей степени окисления атомы хрома и серы имеют электронную структуру атомов инертного газа (соответственно аргона и неона). Аналогичное сходство наблюдается у марганца и хлора, образующих анионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , однако в соединениях в низших степенях окисления это подобие полностью исчезает.

В образовании связей d-элементов могут участвовать не только заселенные электронами, но и вакантные орбитали внешнего и предвнешнего слоев. Их способность к донорно-акцепторному взаимодействию с анионами и основаниями Льюиса обуславливает существование ряда координационных соединений, которые можно рассматривать как составную часть большого массива комплексных соединений.

## 9.2. Комплексные соединения

### 9.2.1 Общие представления об электронном и пространственном строении комплексных соединений. Классификация и номенклатура

Комплексные (от англ. *complex* — сложный) соединения в широком смысле слова образуются при взаимодействии электронейтральных молекул (или ионных агрегатов), способных к самостоятельному существованию. Причиной такого взаимодействия может быть неравномерное распределение электронной плотности (поляризация, в предельном случае — ионизация молекул), ведущее, в свою очередь, к взаимодействию типа «диполь-диполь» или «ион-диполь», а также водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса.

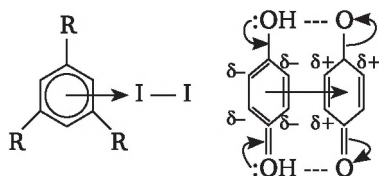
Возможности межмолекулярного взаимодействия существенно возрастают при наличии в соединениях на каком-нибудь из атомов вакантных орбиталей. Свободные орбитали имеются в электронейтральных соединениях элементов II периода (Li, Be, B), во всех рассмотренных выше элементах третьего периода, в соединениях галогенов (кроме фтора), переходных и непереходных металлов. Именно эти орбитали



способны вступать в электроноакцепторное взаимодействие с молекулами, обладающими неподеленными парами электронов (основаниями Льюиса и анионами).

Спектр комплексных соединений, отличающихся по природе их составляющих, типам связей и прочности, чрезвычайно широк. С некоторыми из них мы встречались, рассматривая природу донорно-акцепторных и дативных связей (см. параграфы 3.1, 3.4). Отмечены также молекулярные соединения типа кристаллогидратов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), аммиачные комплексы ( $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ), двойные соли ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NaCl}$ ), тройные соединения ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl} \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Известен обширный ряд  $\pi$ -комплексов или комплексов с переносом заряда (КПЗ), например:



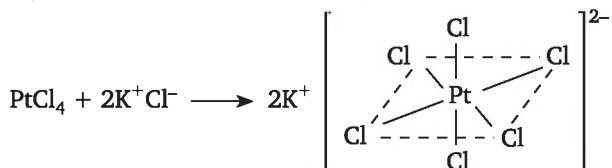
<p><b>R-электронодонорные</b> заместители в бензольном кольце, электронная плотность которого переносится на 5d-орбиталь йода</p>	<p><b>Хингидрон —</b> аддукт гидрохинона и бензохинона; в первом — электроноизбыточный цикл, а во втором — электронодефицитный</p>
---	--

Многие из таких молекулярных комплексов обычно непрочные и уже при растворении в воде или в другом растворителе, могут легко диссоциировать на составляющие.

В ряду комплексных соединений выделяют особый класс соединений, имеющих центр координации, обладающих сравнительно высокой прочностью и не проявляющих всех свойств исходных компонентов. Например, самостоятельно существующие соединения  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  при взаимодействии образуют новое соединение — комплекс  $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4^{2-}$ , не обнаруживающий в растворе исходный сольватированный ион  $\text{Cu}^{2+}$ . Более того, при обработке полученного комплекса щелочью не выпадает осадок гидроксида меди, так как равновесие реакции сдвинуто влево:



Валентно насыщенная платина в  $\text{PtCl}_4$  проявляет «дополнительное сродство» и образует еще две связи по донорно-акцепторному механизму в реакции с  $\text{KCl}$ :



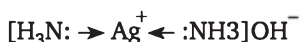
Именно такого типа соединения в настоящее время принято называть комплексными или координационными (КС). Итак, координаци-

**онными** называются качественно новые соединения, образованные молекулами (или ионными агрегатами), способными к самостоятельному существованию, и обладающие координационным центром (центральной атомом), который объединяет вокруг себя за счет полярноковалентных или донорно-акцепторных связей несколько лигандов — анионов или электронейтральных молекул с неподеленными парами электронов. Если комплексная частица, образованная центральной атомом и лигандами имеет ионный характер, то она составляет внутреннюю (координационную) сферу (обозначается квадратными скобками), и ее заряд нейтрализуется противоионами внешней сферы КС за счет электростатического взаимодействия.

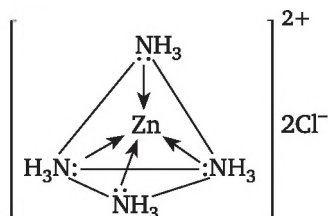
По типу заряда центрального атома КС разделяют на катионные, анионные и нейтральные. В катионном комплексе внутренняя сфера состоит из заряженного положительно непереходного (Ca, Mg, Al и др.) или переходного (Fe, Co, Mn, Mo и др.) металла, на вакантные гибридные орбитали которого подаются пары электронов нейтральных молекул (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, гидразина H<sub>2</sub>N—NH<sub>2</sub>, этилендиамина H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, пиридина, тиоспиртов и др.). Заряд центрального атома в КС этого типа нейтрализуется только за счет анионов внешней сферы.

Число орбиталей центрального атома, предоставляемых для образования σ-связей с лигандами, называется координационным числом (КЧ). КЧ можно определить также как количество одноцентровых лигандов, заполняющих координационную сферу центрального атома. Координационное число центрального атома в зависимости от величины ионного радиуса и заряда иона может принимать значения от двух до шести, и реже — 7 ÷ 13. Например, КЧ лантана в [La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]3NO<sub>3</sub> равно девяти.

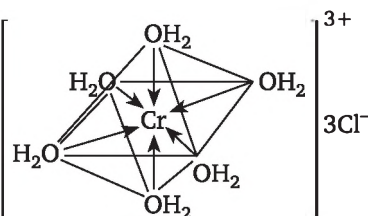
Геометрия комплексной молекулы определяется стремлением лигандов к максимальному удалению друг от друга в силу их взаимного отталкивания. В зависимости от КЧ КС могут быть линейными (КЧ = 2), тетраэдрическими (КЧ = 4), плоскочетырехугольными (КЧ = 4), тригонально-бипирамидальными (КЧ = 5), октаэдрической (КЧ = 6) и более сложной конфигурации, принимающей форму многогранника:



Гидроксид диаминсеребра (I)  
(К. Ч. = 2)



Хлорид тетраамминцинка (II)  
(К. Ч. = 4)



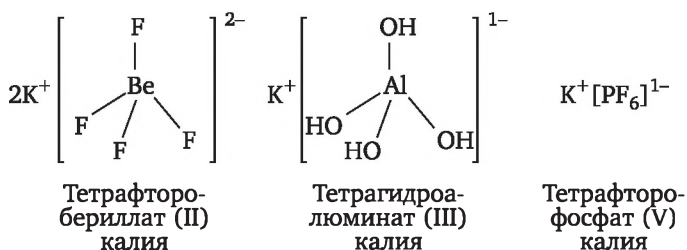
Хлорид гексааквохрома (III)  
(К. Ч. = 6)

Для КС свойственна изомерия, обусловленная различным расположением заместителей относительно друг к другу: геометрическая (цис/транс), зеркальная (оптическая) и др.

По правилам номенклатуры IUPAC при построении названия катионного комплекса вначале перечисляются в алфавитном порядке анионные, а затем молекулярные лиганды координационной сферы. Молекулярные лиганды сохраняют название молекулы (за исключением воды — «аква» и аммиака — «амин»), анионные лиганды получают в названии окончание «о». После перечисления лигандов в круглых скобках указывается степень окисления центрального атома. Анионы, находящиеся во внешней сфере, указываются перед или после названия катиона. КС, содержащие в качестве лигандов молекулы воды или аммиака называются соответственно аквакомплексами или аминоккомплексами.

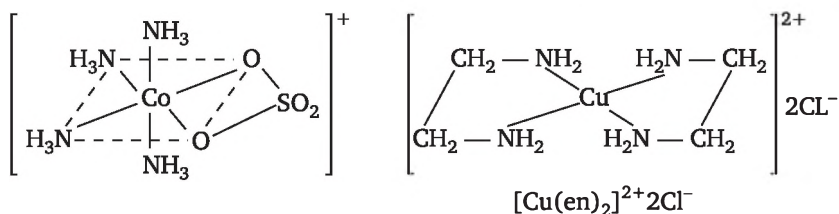
В анионном комплексе в роли комплексообразователя выступает положительно заряженный ион металла или неметалл с вакантными орбиталями, а лигандами являются анионы:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HO^-$ ,  $CN^-$ ,  $RO^-$ ,  $RCOO^-$ , роданид-анион  $NCS^-$  и др. Ясно, что если на орбитали катиона, например,  $Al^{3+}$  (а их в последнем слое 9) подаются шесть гидроксид-анионов ( $HO^-$ ), то суммарный заряд комплексного иона будет равен  $-3$ , и он будет нейтрализован катионами внешней сферы с общим зарядом  $+3$ .

При построении названия анионного комплекса к названию комплексообразователя добавляется суффикс «ат», например:



Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-анионы ( $OH^-$ ) и кислотные остатки ( $CN^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NCS^-$  и др.) называются соответственно гидроксокомплексами и ацидокомплексами.

В зависимости от числа электронодонорных центров в молекуле лиганда, участвующего в комплексообразовании, различают моно-, ди-, и полидентатные лиганды. Комплексы, образованные ди- и полидентатными лигандами, называют хелатными (клетчневидными). Примером бидентатных лигандов является ион  $SO_4^{2-}$ , этилендиамин (en):



Обычно координационные соединения с ди- и полидентатными лигандами прочнее комплексов, содержащих только монодентатные лиганды.

Большое значение имеют макроциклические лиганды, принимающие катион металла в нишу цикла: краун-эфиры, энниатин, порфирины и др. (см. подпараграф 9.2.3).

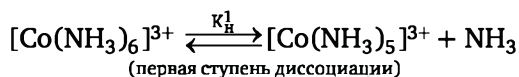
Среди катионных и анионных комплексов имеются основания  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ , кислоты  $2\text{H}^+ + [\text{SiH}_6]^{2-}$  и соли  $3\text{Na}^+ + [\text{AlF}_6]^{3-}$ . Все они являются сильными электролитами и в водной среде диссоциируют практически нацело:



Способность к ступенчатой диссоциации проявляет и внутренняя координационная сфера. Причем, чем прочнее эта комплексная частица, тем больше равновесие диссоциации смещено влево:



При упрощенном рассмотрении диссоциации участие в процессе молекул воды не учитывают:



Константа равновесия диссоциации является важной термодинамической характеристикой и называется константой нестойкости комплекса ( $K_n$ ):

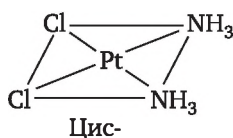
$$K_1^1 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$$

$$K_n = \frac{[\text{Co}]^{3+} [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} \quad \text{Общая константа нестойкости}$$

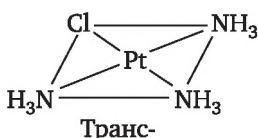
Обратным процессу диссоциации КС является процесс его образования, который также можно охарактеризовать соответствующей константой — константой устойчивости ( $K_y$ ),  $K_y = 1/K_n$ .

К устойчивым относят комплексные ионы, для которых  $K_y > 10^6$ . В кристаллах комплексов ионы находятся в окружении противоионов, а в растворах — в виде гидратов.

К нейтральным комплексным соединениям (неэлектролитам) относятся некоторые разнолигандные производные d-элементов, карбонилы металлов (пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ), различного рода  $\pi$ -комплексы и «сэндвичевые» соединения (см. параграф 9.3):

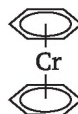


Цис-



Транс-

Цис- и транс-изомеры  
дихлородиамминплатины (II)



Дибензолхром  
 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

### 9.2.2. Модели теоретического описания строения и свойств комплексных (координационных) соединений

Основы первой теории, которая удовлетворительно объясняла образование координационных соединений из валентно насыщенных молекул, проявляющих дополнительное «химическое сродство», были заложены А. Вернером (Швейцария, 1983). Согласно этой теории КС представлялись как соединения, имеющие центр координации (центральный атом), вокруг которого в окружающем пространстве координируются другие атомы или группы атомов (лиганды). При этом выделялись внутренняя (координационная) и внешняя сферы, связь между которыми реализуется за счет электростатического притяжения и других более слабых сил межмолекулярного взаимодействия.

Для описания координационных соединений используются метод валентных связей (МВС), теория кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Согласно методу ВС (Л. Полинг) лиганды размещают свои электронные пары на свободных орбиталях центрального атома. Взаимное отталкивание лигандов и электронов связей приводит к образованию симметричных структур (квадрата, тетраэдра, октаэдра и других полиэдров), что, в свою очередь, приводит к выравниванию (гибридизации) связей (молекулярных орбиталей), независимо от того, по какому механизму они были образованы (обменному или донорно-акцепторному) в молекулах — предшественниках КС.

В плоскостратном КС осуществляется гибридизация одной  $d$ -, одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей ( $dsp^2$ -гибридизация). В тетраэдре реализуется  $sp^3$ -гибридизация, а в октаэдре —  $sp^3d^2$  или  $d^2sp^3$ . У переходных элементов обычно имеются варианты включения того или иного набора орбиталей в образование координационных связей. Выбор наиболее оптимальной структуры определяется рядом факторов, в частности, полярностью (степенью ковалентности) этих связей, а значит — природой лигандов и центрального атома.

Рассмотрим в качестве примера некоторые комплексы, образованные катионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . Катион хрома (III) имеет три неспаренных электрона, расположенных на  $3d$ -подуровне. Как видно из электронной конфигурации  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 9.1), у центрального атома имеется достаточное количество вакантных  $3d$ -орбиталей для реализации  $d^2sp^3$ -гибридизации и размещения на гибридных орбиталях неподеленных электронных пар шести лигандов с образованием октаэдрического комплекса (на рисунке кружочками обозначены орбитали, задейство-

ванные в комплексообразовании). Поскольку при образовании комплекса сохраняются три неспаренных электрона, что подтверждается экспериментальным измерением магнитного момента, то он называется высокоспиновым (внешнеорбитальным).

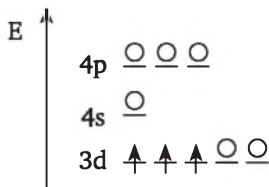


Рис. 9.1. Электронная конфигурация катиона  $\text{Cr}^{3+}$  в высокоспиновом комплексе  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Иная картина наблюдается в координационных соединениях кобальта (III). В свободном катионе  $\text{Co}^{3+}$  шесть электронов расположены на пяти 3d-орбиталях (рис. 9.2, а). Для образования диамагнитного комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , не имеющего неспаренных электронов, необходимо освободить две 3d-орбитали путем спаривания всех шести электронов (рис. 9.2, б). Образовавшийся комплекс диамагнитен и является низкоспиновым.

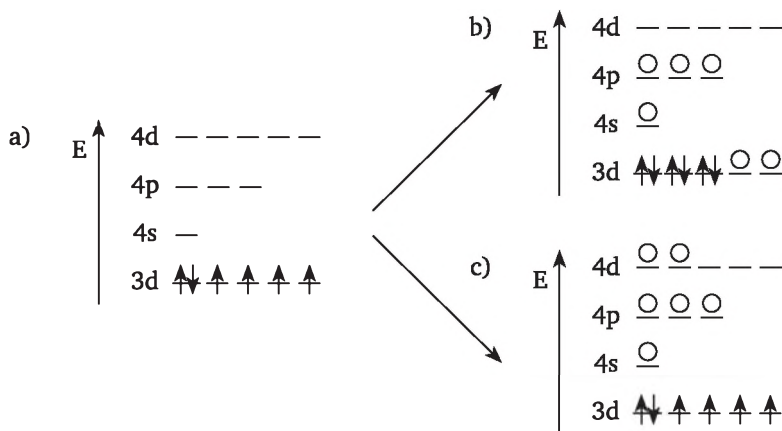


Рис. 9.2. Электронная конфигурация катиона  $\text{Co}^{3+}$ :

а — в свободном состоянии; б — в низкоспиновом комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ; в — в высокоспиновом комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$

В отличие от гексааммиаката  $\text{Co}^{3+}$ , комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  является высокоспиновым (парамагнитным) (рис. 9.2, в), хотя и тот и другой имеют октаэдрическую структуру. Видимо, в связи с высокой электроотрицательностью фтора и полярностью связей  $\text{F}^- \rightarrow \text{Co}$  лиганды могут располагаться на более высоких орбиталях без затрат дополнительной энергии на «уплотнение» 3d-подуровня (спаривание электронов). Таким



образом, в случае  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  энергетически более выгодным является внешнеорбитальная  $sp^3d^2$ -гибридизация.

Достоинством МВС является наглядность и учет геометрии комплексной частицы, однако он не мог объяснить оптические свойства соединений (окраски, спектров поглощения). Более полно свойства координационных соединений описывают теория кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Теория кристаллического поля (ТКП) рассматривает лиганды как точечные отрицательные заряды (природа и геометрия лигандов не учитывается), которые электростатически взаимодействуют с положительно заряженным центральным атомом. При этом исключается образование донорно-акцепторных связей за счет перекрывания орбиталей и, следовательно, их гибридизация. Наоборот, согласно ТКП в комплексном соединении электроны лиганда испытывают электростатическое отталкивание заполненных орбиталей центрального атома.

В отсутствие внешнего электростатического воздействия катион переходного металла III периода располагает свои электроны на пяти 3d-орбиталях согласно правилу Хунда и принципу Паули. Все d-орбитали в энергетическом отношении равноценны (вырождены). При попадании же катиона в окружение лигандов вырождение снимается — происходит расщепление d-подуровня по энергии. Наиболее выгодными орбиталями, которые и стремятся занять электроны, являются орбитали, удаленные от лигандов.

Характер расщепления зависит от симметрии комплексной частицы, т. е. ее геометрии (тетраэдрической, октаэдрической и т. д.).

Если расположить лиганды в вершинах октаэдра, через которые проходят оси координат (рис. 9.3), то орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , обозначаемые как  $e_g$ -орбитали, окажутся на координатных осях. Имеющиеся на них электроны будут подвергаться сильному отталкивающему действию лигандов, в связи с чем их энергия будет выше исходного (основного) энергетического уровня.

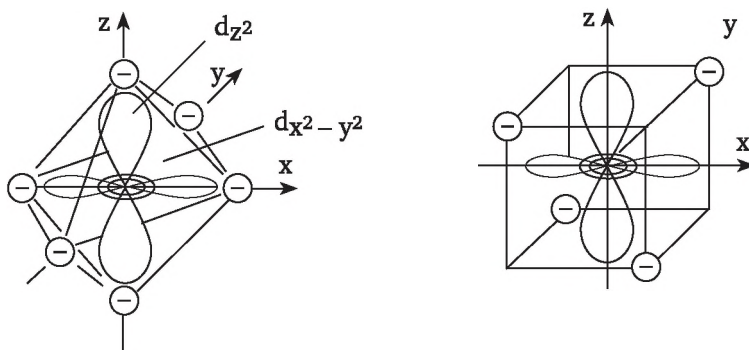


Рис. 9.3. Орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов  $\ominus$



Орбитали же  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (обозначаются как  $t_{2g}$ -орбитали) располагаются на биссектрисах углов в декартовых координатах и являются более удаленными от лигандов, что делает энергию пребывания на них электронов ниже основного энергетического уровня (рис. 9.4).

Иная картина наблюдается в тетраэдрическом комплексе (рис. 9.3) — наибольшее отталкивание от лигандов будут испытывать ориентированные на них орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_2$ ), в связи с чем на шкале энергии они будут располагаться выше, чем орбитали  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $e$ -орбитали) (рис. 9.4).

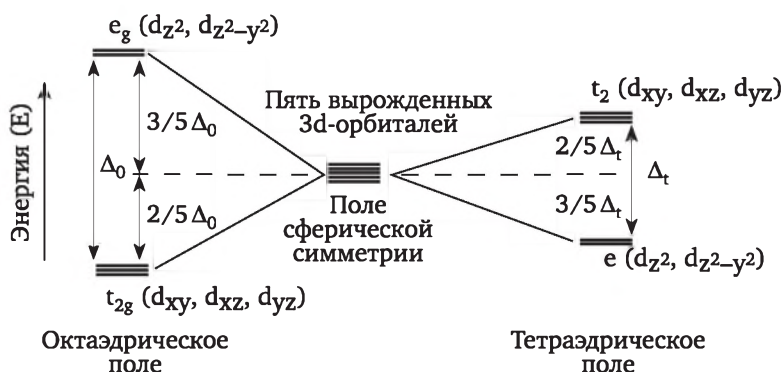


Рис. 9.4. Расщепление d-подуровня металла в полях разной симметрии

Разница в энергиях расщепленных орбиталей  $e_g$  и  $t_{2g}$  обозначается греческой буквой  $\Delta$  (дельта) и называется параметром расщепления. В тетраэдрическом поле величина расщепления ( $\Delta_t$ ) значительно меньше октаэдрического ( $\Delta_o$ ):  $\Delta_t = 5/9\Delta_o$ .

Энергия расщепления  $\Delta$  может быть рассчитана квантовомеханическими методами или определена экспериментально по спектрам поглощения в видимой и ближней УФ-областях, поскольку вещество поглощает кванты света строго определенной энергии, соответствующей энергии перехода электронов с одного уровня на другой. Параметр  $\Delta$  обычно выражается в волновых числах ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ). Волновое число показывает, сколько длин волн укладывается в одном сантиметре, т.е. является величиной обратной длине волны ( $\lambda$ ):  $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$  (обратных сантиметров).

Электронные переходы, осуществляющиеся при наличии вакантных d-орбиталей, обуславливают окраску комплексов. Так, комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  окрашен. При конфигурации  $d^9$  3d-подуровень у него не завершен. В то же время ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , имеющие полностью заполненный d-подуровень в предпоследнем слое ( $d^{10}$ ), бесцветны, так как  $d \rightarrow d$  переходы электронов исключены.

Теория кристаллического поля оперирует наряду с параметром расщепления  $\Delta$  энергией спаривания электронов ( $P$ ), измеряемой в тех же единицах. Именно соотношение этих величин определяет электронную конфигурацию катиона металла в комплексе, что

можно видеть на примере представленных выше комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (рис. 9.5). Если энергетические затраты на спаривание электронов ( $P$ ) меньше, чем энергия расщепления ( $\Delta$ ), то образуется низкоспиновый комплекс ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ), а при  $P > \Delta$  — высокоспиновой ( $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ).

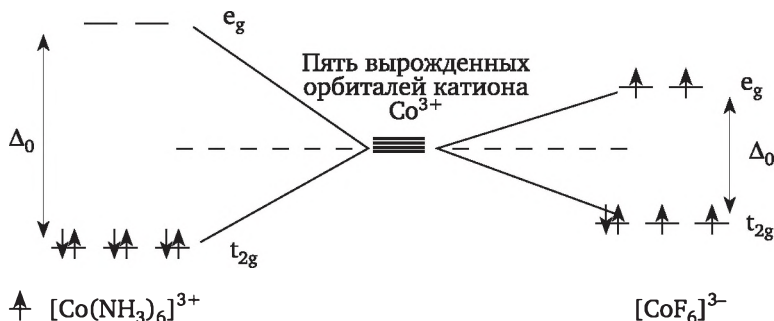


Рис. 9.5. Электронная конфигурация катиона  $\text{Co}^{3+}$  в низко- и высокоспиновых комплексах

Соотношение  $P$  и  $\Delta$  зависит от природы металла и лигандов. Например, для катионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  значение  $P$  велико ( $25\,000$ — $30\,000\text{ см}^{-1}$ ), что связано с высокой устойчивостью электронной конфигурации  $d^5$ . Эти ионы преимущественно образуют высокоспиновые комплексы. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) характеризуются значительной меньшей энергией спаривания ( $\approx 17\,000\text{ см}^{-1}$ ) и образуют низкоспиновые координационные соединения.

В ряду 3d-металлов величина расщепления кристаллическим полем для трехзарядных катионов ( $14\,000$ — $12\,500\text{ см}^{-1}$ ) больше, чем для двухзарядных ( $7500$ — $12\,500\text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, вероятность образования высокоспиновых комплексов для трехвалентных металлов ниже.

Параметр расщепления кристаллическим полем для катионов металла возрастает в ряду:  $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} \approx \text{Ni(II)} < \text{V(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Cr(III)} < \text{Co(III)} < \text{Mn(IV)} < \text{Mo(III)} < \text{Rh(III)} < \text{Ir(III)} < \text{Re(IV)} < \text{Pt(IV)}$ .

Существенное влияние на параметр расщепления оказывает природа лиганда. Например, для  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) при  $P = 17\,600\text{ см}^{-1}$  октаэдрический катион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  характеризуется величиной  $\Delta_0 = 10\,400\text{ см}^{-1}$ , а для комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $\Delta_0 = 33\,000\text{ см}^{-1}$ . Вследствие этого аквакомплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  является высокоспиновым ( $P > \Delta_0$ ), а  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  — низкоспиновой ( $P < \Delta_0$ ).

По величине расщепления, т. е. по силе кристаллического поля, лиганды располагаются в ряд:  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- \approx \text{CO}$ .

Теория кристаллического поля удовлетворительно описывает спектральные и магнитные свойства комплексов, но не может объяснить природу связи в некоторых типах координационных соединений (кар-

бонилах,  $\pi$ -комплексах). Для преодоления ограниченности ТКП была создана **теория поля лигандов**, сочетающая в себе положения теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей (МО).

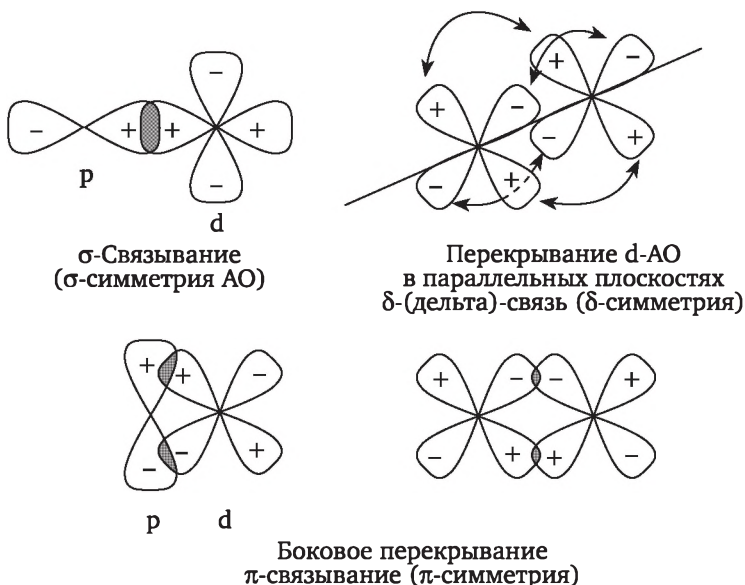
Согласно методу МО электронная конфигурация комплекса может быть описана набором молекулярных орбиталей, волновые функции которых определяются как линейные комбинации волновых функций атомных орбиталей.

Для этой цели необходимо:

1) определить все возможные МО: связывающие, разрыхляющие, несвязывающие, которые образуются при комбинации внешних и предвнешних АО центрального иона, с одной стороны, и участвующих в комплексообразовании орбиталей лигандов — с другой;

2) расположить все электроны, участвующих в комбинациях АО, на полученных МО.

Результат комбинации АО, как известно (см. параграфы 3.1, 3.2), зависит от типа и пространственной ориентации (симметрии) АО. Для упрощения покажем образование только некоторых связывающих МО, как результат сложения АО:



Рассмотрим с этих позиций в упрощенном варианте строение комплексов  $\text{Co(III)}$  — высокоспинового  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и низкоспинового  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .  $\text{Co}^{3+}$  имеет  $d^6$ -конфигурацию, т. е. на 3d-подуровне находится шесть электронов, которые располагаются на пяти 3d-орбиталях.

Лиганды — шесть анионов  $\text{F}^-$  — содержат неподеленные пары электронов на 2p-орбиталях.

Исходя из октаэдрической структуры комплекса  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  можно предположить, что в комбинацию с шестью атомными орбиталями  $\text{F}^-$  будут вступать одна 4s-, три 4p- и две 3d-орбитали иона  $\text{Co}^{3+}$ . Для

построения октаэдра по пространственной ориентации подходят только  $3d_{z^2}$  и  $3d_{x^2-y^2}$  — орбитали ( $e_g$ -орбитали). При этом реализуется  $\sigma$ -связывание. Три орбитали ( $t_{2g}$ ):  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$  — ориентированы по биссектрисам координатных углов и остаются несвязывающими ( $n$ ). Итак, 15 АО (9 от  $Co^{3+}$  и 6 от  $6F^-$ ) образуют 15 МО, из которых шесть связывающих, шесть — разрыхляющих и три — несвязывающих МО.

Оптимальное расположение двенадцати электронов лигандов  $F^-$  и шести электронов  $Co^{3+}$  в соответствии с энергией всех МО показано на рис. 9.6.

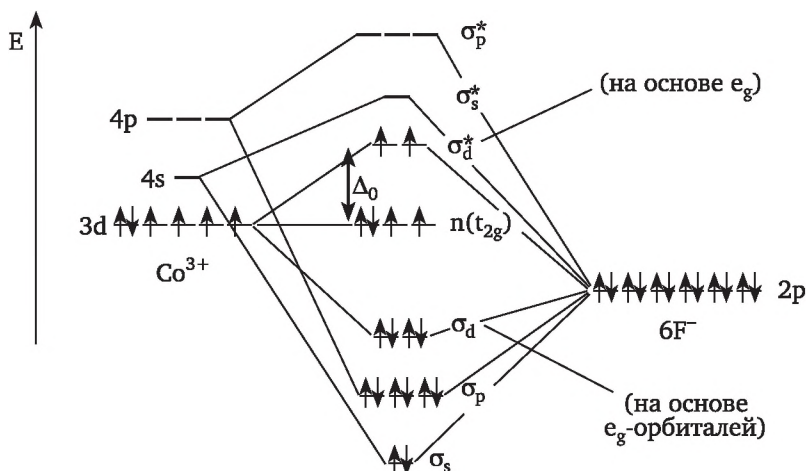


Рис. 9.6. Энергетическая диаграмма высокоспинового комплексного иона  $[CoF_6]^{3-}$

Указанный комплекс является высокоспиновым по той причине, что энергозатраты на спаривание электронов ( $P$ ) больше, чем пребывание двух электронов на двух вырожденных разрыхляющих орбиталях  $\sigma_d^*$ , образующихся на основе  $e_g$ -орбиталей. Разницу в энергии орбиталей  $n(t_{2g})$  и  $\sigma_d^*$  называют параметром расщепления ( $\Delta_o$ ), что находится в соответствии с положениями теории кристаллического поля.

В низкоспиновом комплексном ионе  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  энергия расщепления ( $\Delta_o$ ) больше энергии спаривания электронов, поэтому все не участвующие в связывающем взаимодействии электроны центрального атома заполняют  $t_{2g}$ -подуровень (рис. 9.7).

Внутриорбитальные (низкоспиновые) комплексы обычно более прочные, чем внешнеорбитальные (высокоспиновые). Например, низкоспиновой комплекс  $Co(III)$   $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  во много раз стабильнее ( $K_y = 10^{33}$ ) родственного комплекса  $Co(II)$   $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  ( $K_y = 10^6$ ).

С позиций метода ВС этот факт находит объяснение в том, что в комплексообразовании  $Co(III)$  участвуют более низкие гибридные орбитали  $d^2sp^3$ . В случае же  $Co(II)$  лишний электрон исключает воз-

возможность участия в образовании связей 3d-орбиталей и реализуется гибридизация типа  $sp^3d^2$  с использованием двух 4d-орбиталей.

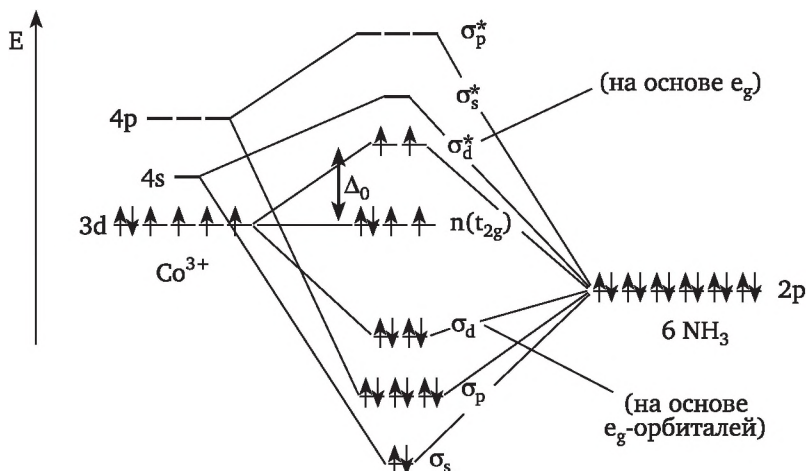
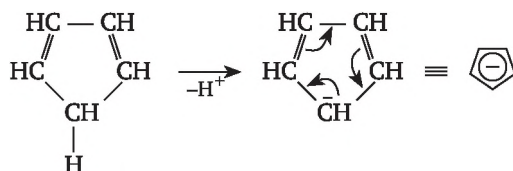


Рис. 9.7. Энергетическая диаграмма низкоспинового комплексного иона  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

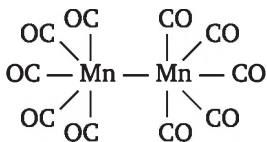
Теория поля лигандов, оперирующая методом МО, в отличие от теории кристаллического поля, может учитывать дополнительные типы взаимодействия в комплексах, в частности, дативные, а также описывать координационные соединения с  $\pi$ -связями и с  $\pi$ -донорными лигандами. В качестве  $\pi$ -доноров электронов могут выступать алкены, алкины и ароматические соединения. При этом координация металла с лигандом осуществляется не через отдельные атомы, а по кратным связям или делокализованным  $\pi$ -системам. Донорно-акцепторное взаимодействие, как правило, сопровождается дативным взаимодействием, что показано на примере соли Цейзе:

В ферроцене лиганды образованы на основе депротонированных молекул цикlopentadiена:



Шестицентровые  $\pi$ -МО цикlopentadiенильных анионов перекрываются с вакантными d-орбиталями катиона железа  $Fe(II)$ .

В карбонилах металлов (см. рис. 3.8) донорно-акцепторное взаимодействие ( $\sigma$ -связывание) также сопровождается дативным взаимодействием ( $\pi$ -связыванием), причем d-металлы с нечетным числом валентных электронов ( $Fe, Mn, Co$  и др.) могут образовывать двухядерные кластерные соединения, содержащие связи металл-металл:

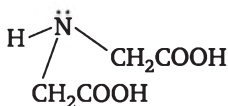


Кластерный карбонил марганца  
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

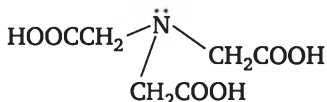
Электронная конфигурация Mn —  $3d^5 4s^2$ . Неспаренные электроны образуют связь Mn-Mn. Пять вакантных орбиталей из шести  $d^2sp^3$  образуют пять донорно-акцепторных связей  $\text{Mn} \leftarrow : \text{CO}$ , а три d-орбитали, заполненные шестью электронами, участвуют в  $\pi$ -связывании с разрыхляющими орбиталями  $\pi^*_{\text{CO}}$ .

### 9.2.3. Практическое использование и биологическая роль координационных соединений. Металлоферменты

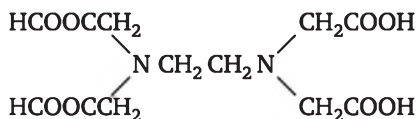
Координационные соединения широко используются в химической технологии и лабораторной практике для разделения смесей ионов металлов, в качестве катализаторов процессов окисления и полимеризации, в медицине и химическом анализе (комплексометрии). В последнем случае широко применяются полидентатные комплексы ряда аминокислот:



Иминодиуксусная кислота



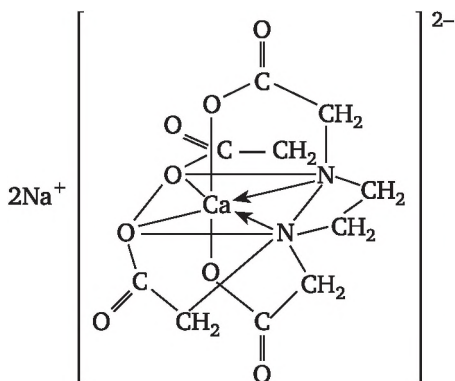
Нитрилотриуксусная кислота



Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)

В практике технического и агрохимического анализа чаще всего находит применение динатриевая соль ЭДТА (трилон Б, комплексон III). С его помощью определяют содержание кальция и магния в водной вытяжке из почвы, примеси магния в калийных удобрениях и общую жесткость воды (молярную концентрацию эквивалентов Ca и Mg, ммоль/л).

Хотя ион  $\text{Ca}^{2+}$  является слабым комплексообразователем, его хелатный комплекс с ЭДТА

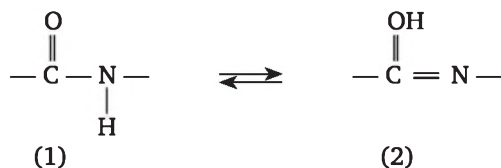


довольно устойчив ( $K_y \approx 10^{11}$ ).

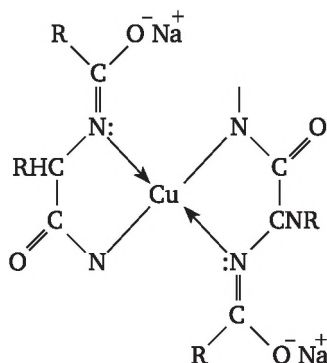
Подобные комплексы железа, полученные на основе трилона Б и других полидентатных лигандов, используются для борьбы с хлорозом — заболеванием многолетних растений, обусловленным нехваткой в известковых почвах водорастворимых форм Fe(III).

К полидентатным лигандам относятся полимерные молекулы солей полифосфорных и поликремниевых кислот, полиэфиров этиленгликоля ( $[H-[-OCH_2CH_2-]_n-OH]$ ), низкомолекулярные полифункциональные соединения из класса карбоновых кислот, кислород-, азот- и серосодержащих гетероциклов, полипептидов и др.

Хорошо известна цветная реакция на полипептиды и белки (биуретовая реакция), основанная на их комплексообразовании в щелочной среде с гидроксидом меди (II). Пептидное звено (1) вместе с соседним звеном в его таутомерной форме (2):



образуют окрашенный в сине-фиолетовый цвет комплекс меди (II):



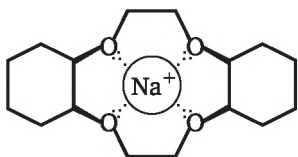
Важнейшую роль играют КС в биологических процессах.



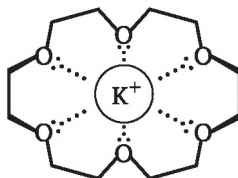
Химические элементы по содержанию в организме условно подразделяют на макроэлементы (содержание  $10^{-2}$  масс.% и более) и микроэлементы ( $10^{-12}$ — $10^{-3}$  масс. %). Из металлов к первой группе относятся Ca, K, Na, Mg, Fe, а ко второй — Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Al. Среди биометаллов есть элементы, образующие преимущественно ионные (Na, K, Mg, Ca) или ковалентнополярные связи (Mo). Другие же: Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) — проявляют себя как сильные комплексообразователи, образующие прочные координационные соединения. Однако в биохимических процессах участвуют и менее устойчивые комплексы, образованные Mn(II), Ca(II), Mg(II). Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  также участвуют в метаболических процессах в виде комплексов с макроциклическими лигандами.

Рассмотрим некоторые наиболее важные в биологическом отношении лиганды и их химические модели.

Значительное место в процессах метаболизма занимают комплексы металлов с неорганическими лигандами — нейтральными молекулами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) и анионами ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.). Однако большую часть биолигандов составляют органические молекулы, как низкомолекулярные, так и макромолекулы, в частности, белковые молекулы ферментов. Отметим в этой связи ряд макроциклических лигандов из класса простых полиэфиров (краун-эфиров), способных удерживать в своей полости катион металла за счет взаимодействия с его электромагнитным полем неподеленных пар электронов гетероатомов (O, N, S):



Комплекс катиона  
натрия с краун-эфиром  
дициклогексил-12-краун-4



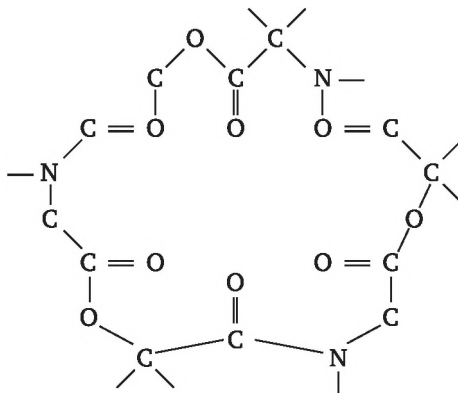
Комплекс катиона  
калия с краун-эфиром  
18-краун-6

Особенностью краун-эфиров является высокая селективность к катиону металла, обусловленная строго фиксированным размером полости. В частности, краун-эфиры образуют прочные координационные соединения с катионами щелочных металлов. При этом, варьируя размер полости за счет изменения размера цикла и природы связанных с ним заместителей, можно связывать катионы избирательно. Например, дициклогексил-12-краун-4 образует прочные комплексы с катионами натрия, радиус которых лучше всего подходит под размер его полости, в то время как устойчивость комплексов данного лиганда с калием значительно ниже.

Интерес к краун-эфирам обусловлен тем, что они могут рассматриваться как упрощенные модели молекул природных ионофоров (энни-

атинов, нактинов, валиномицина), осуществляющих перенос катионов щелочных и щелочноземельных металлов через клеточные мембраны.

Обрамление молекулярной полости энниатина можно представить в следующем виде:

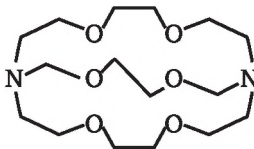


Ионофоры обычно проявляют высокую селективность по отношению к катионам металла. Так, валиномицин может проводить в 10 тыс. раз больше катионов калия, чем натрия.

Ионофоры нашли применение в химической технологии для извлечения и разделения редких металлов, в приборостроении — для создания чувствительных датчиков, а также в медицине, в частности, в качестве антидотов при отравлении соединениями некоторых металлов.

Замена атомов кислорода в краун-эфире на серу увеличивает размер полости, что позволяет данным лигандам образовывать прочные координационные соединения с катионами щелочноземельных металлов. Тиокраун-эфиры — перспективные реагенты для определения содержания щелочноземельных металлов, в частности, радиоактивного изотопа  $^{90}\text{Sr}$ , а также для выведения последнего из организма.

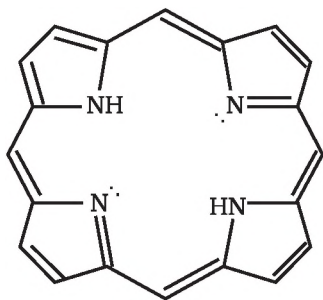
Известны лиганды, полость которых ограничена тремя полиэфирными цепями (криптанды):



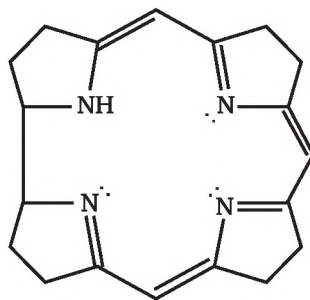
Криптант [2, 2, 2]

Обычно криптанды образуют прочные координационные соединения с катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ .

Жизненно важными являются комплексы металлов с тетразамакrocyclicкими лигандами, из которых наибольшее значение имеют порфирины и коррины, построенные на основе четырех конденсированных пиррольных колец:

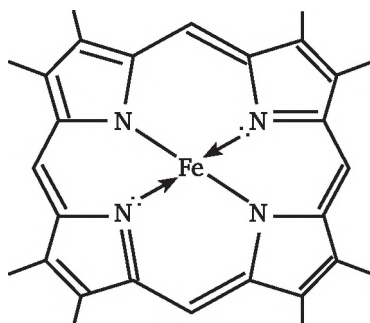


Порфириновое кольцо



Корриновое кольцо

Наличие подвижных (кислых) атомов водорода в связях N-H и электронодонорных атомов азота позволяет порфиринам и корринам образовывать прочные координационные соединения с катионами двухвалентных металлов. При этом катион металла оказывается вовлеченным в образование четырех пятичленных хелатных циклов, что обеспечивает высокую устойчивость координационного соединения (макrocyclicкий эффект):

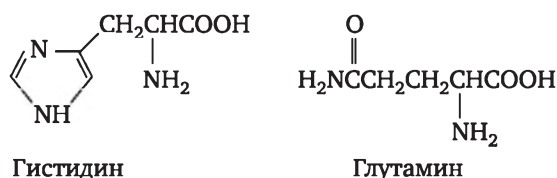


Ядро порфирина железа (II)

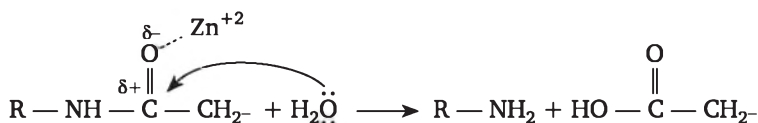
Порфиринат железа (II) входит в состав гемоглобина, выполняющего роль переносчика кислорода. Магний-порфириновый комплекс составляет основу хлорофилла, играющего важную роль в процессе фотосинтеза. Аналогичный по строению корриновый комплекс кобальта (III) входит в состав цианкобаламина — витамина B<sub>12</sub>.

Значительная часть металлов, заключенных живой клетке входит в состав металлоферментов. Большинство ферментов состоит из белковой макромолекулы или ассоциата таких молекул (апофермента) и небелковой части (кофермента). В металлоферментах катион металла обычно входит в кофермент. По типу катализируемых реакций различают несколько классов ферментов, важное место среди которых занимают гидролазы (катализируют реакции гидролиза) и оксидоредуктазы (катализируют окислительно-восстановительные реакции). Реакции гидролиза катализируют металлоферменты, содержащие ионы Ca(II), Mg(II), Zn(II) и Mn(II), а окислительно-восстановительные реакции — Fe(II) (в цитохромах), Cu(II), Mn(II), Mo(VI).

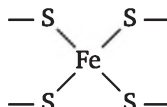
Структура металлокомплекса, в частности геометрия полости вокруг центрального атома, определяет его субстратную стереоселективность, т. е., форму, размеры и природу субстрата, способного координироваться катионом металла и подвергаться каталитическому превращению. Так, в ферменте карбоксипептидазе в тетраэдрической координационной сфере  $Zn^{2+}$  два места заняты атомами азота имидазольных остатков аминокислоты гистидина, третье положение принадлежит атому кислорода аминокислоты глутамина, а в четвертом — расположена молекула воды:



Процессу каталитического гидролиза пептидной связи предшествует координация цинка (II), как кислоты Льюиса, с карбонильным атомом кислорода, место которому уступает молекула  $H_2O$ :



Ферменты — переносчики электронов, включающие «негемовое» железо — ферродоксины — содержат железо, связанное с четырьмя атомами серы цистеиновых фрагментов белка (цистеин — серосодержащая аминокислота  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ):



Белковая макромолекула фермента оксидазы аскорбиновой кислоты включает в свой состав восемь атомов меди, а фермент нитрогеназа, катализирующая восстановление  $N_2$  в аммиак, содержит атомы Fe, Mg и Mo.

Белки типа трансферрина образуют хелатный комплекс с  $\text{Fe(III)}$  и обеспечивают его перенос через биомембраны.

Многие лекарственные препараты и яды являются потенциальными лигандами (или их предшественниками), способными координироваться с каталитическими металлоцентрами, изменяя тем самым их активность или стереоспецифичность. Кроме этого, процессы комплексообразования биометаллов с лекарственными препаратами могут способствовать их выводу из организма. Предполагается, что функцию веществ, выводящих из организма ионы тяжелых металлов, в том числе и радионуклидов (продуктов радиоактивного распада), играет грубая клетчатка, пектины, не перевариваемые в организме человека, и окрашенные пигменты красных вин, овощей и фруктов.

В действии различных микроэлементов и лекарственных препаратов может наблюдаться физиологический синергизм или антагонизм. В первом случае присутствие одного компонента усиливает активность другого. При этом эффект совместного действия ряда факторов больше, чем эффект последовательного действия каждого из них в отдельности. Например, лечение анемии с помощью комплекса микроэлементов и витаминов дает лучший терапевтический эффект, нежели разрозненное применение отдельных компонентов.

Если же один элемент подавляет действие другого, то в данном случае говорят об их функциональном антагонизме. На принципе антагонизма основано действие антидотов (противоядий). Антагонистами являются железо и марганец, литий и натрий, бериллий и магний, молибден и цинк, кобальт и магний. Избыток в организме цинка вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов. В то же время медь препятствует такому действию цинка.

Передозировка любого из жизненно необходимых микроэлементов приводит к отрицательному воздействию на организм. По этой причине важнейшей задачей при создании новых композиций фармакологических препаратов, пищевых и кормовых добавок является оптимальный подбор качественного состава и соотношения компонентов, а также биоорганической «упаковки» микроэлементов, обеспечивающих усвояемость, синергизм действия и в конечном счете положительный терапевтический эффект.

### 9.3. Медь, серебро, золото (подгруппа IB)

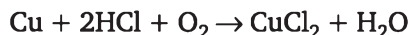
Электронная конфигурация предпоследнего и последнего электронных слоев атомов меди Cu, серебра Ag и золота Au соответственно имеет вид:  $3d^{10}4s^1$ ;  $4d^{10}5s^1$ ;  $5d^{10}6s^1$ . Радиусы атомов элементов подгруппы IB почти в два раза меньше радиусов атомов соответствующих элементов подгруппы IA. Этим объясняются сравнительно высокие значения их первого потенциала ионизации (соответственно 7,72; 7,57 и 9,22 эВ), значительно более низкая восстановительная способность по сравнению со щелочными металлами и химическая инертность в целом.

Поскольку заполнение d-подуровня у атомов этих элементов произошло за счет «провала» одного s-электрона с последнего слоя, он не отличается высокой стабильностью. d-Электроны меди и золота могут участвовать в образовании связей наряду с s-электроном. Медь может проявлять в соединениях степени окисления +1, +2, +3, а золото — +1, +3.

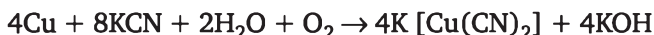
Малые радиусы и большие заряды ионов  $Cu^{2+}$   $Au^{3+}$  обуславливают их высокую способность к комплексообразованию. Не лишены такой способности также катионы  $Ag^+$  и  $Cu^+$ .

Металлы подгруппы IB характеризуются пластичностью, высокой тепло- и электропроводностью. В ряду Cu — Ag — Au химическая активность металлов резко снижается, о чем свидетельствуют стандартные

электродные потенциалы (соответственно +0,34; +0,80 и + 1,68 В). Все они не вытесняют водород из кислот. Однако медь растворяется в концентрированной соляной кислоте в присутствии кислорода:



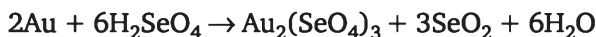
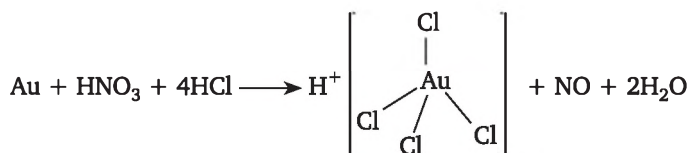
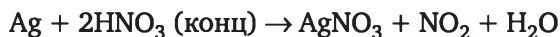
Подобным образом протекает растворение меди в растворах цианидов:



Медь и серебро окисляются азотной кислотой, а золото — «царской водкой» ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) и селеновой кислотой:

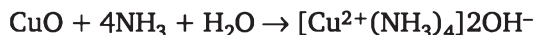
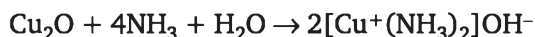


Концентрированная азотная кислота будет восстанавливаться до  $\text{NO}_2$ :

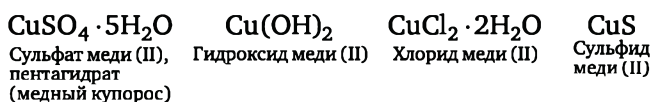


Тетрахлороауратная (золотоводородная) кислота  $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в виде светло-желтых игл — продажный препарат золота. Известна также ее соль — тетрахлороаурат натрия —  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ .

С кислородом взаимодействует только медь, образуя два оксида —  $\text{Cu}_2\text{O}$  (красный) и  $\text{CuO}$  (черный). Косвенным путем можно получить оксид меди (III) —  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  (сильный окислитель). Два первых оксида не растворяются в воде, реагируют с кислотами с образованием солей  $\text{Cu}^{+1}$  и  $\text{Cu}^{+2}$ , а в водном растворе аммиака образуют комплексные соединения:



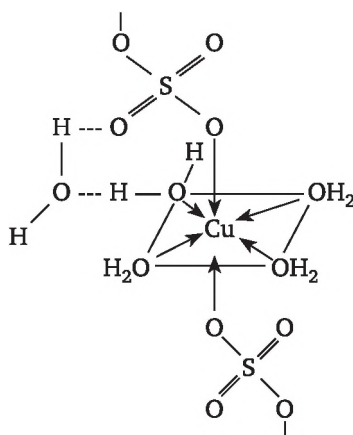
Из соединений меди следует отметить



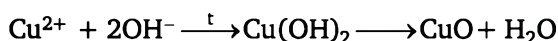
Медный купорос представляет собой неорганический полимер, построенный из элементарных звеньев  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ , связанных мости-



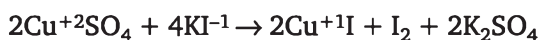
ковыми сульфат-анионами. Пятая молекула воды удерживается в кристаллической решетке за счет водородных связей:



Гидроксид меди (II) представляет собой аморфное вещество синего цвета, легко отщепляющее воду при нагревании:



Двухвалентная медь — окислитель, восстанавливающийся чаще всего до  $\text{Cu}^{+1}$ :

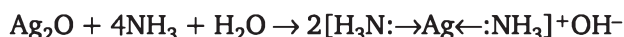


Известно много amino- и аквакомплексов на основе катиона  $\text{Cu}^{2+}$ . Например,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$  (en — этилендиамин  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Высокотемпературные керамические сверхпроводники ( $\text{BaYCu}_3\text{O}_{6-x}$ ) содержат медь в высших степенях окисления (+2, +3).

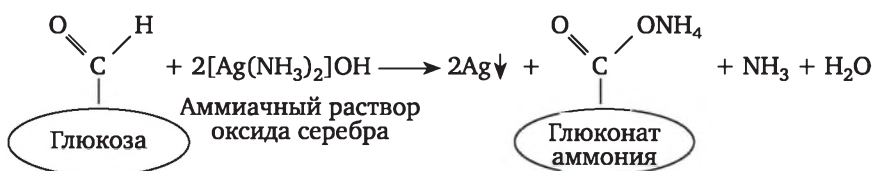
Для серебра наиболее характерны соединения типа  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgHal}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{Ag}_2\text{O}$  мало растворим в воде, образующийся при этом  $\text{AgOH}$  — основание средней силы ( $K_d = 5 \cdot 10^{-3}$ ), поэтому соли серебра практически не гидролизуются.

Подобно меди, серебро образует устойчивый аминокомплекс:

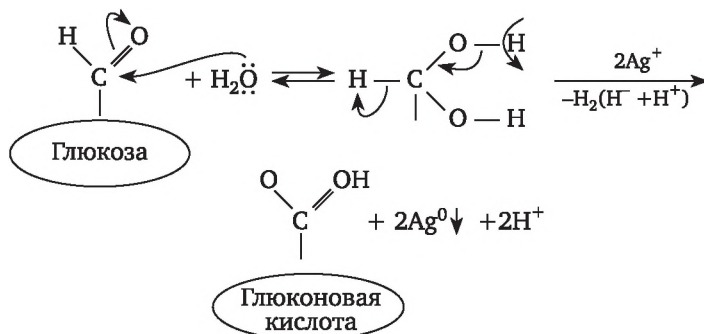


Соединения  $\text{Ag}^{+1}$  легко восстанавливаются до металлического серебра. Хорошо известна реакция серебряного зеркала на альдегидную группу (проба Толленса):





Эта реакция является химической моделью биологического окисления. Суть ее заключается в том, что вода выступает в роли донора кислорода, передавая его субстрату. Собственно окислению подвергается гидратированная молекула альдегида, отщепляющая молекулу воды, которая в свою очередь передает пару электронов катионам  $\text{Ag}^+$ :

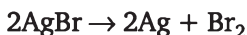


Освободившиеся два протона связываются с противоионами катиона  $\text{Ag}^{+1}$ , т. е.  $\text{OH}^-$ , образуя воду.

В качестве окислителя альдегидной группы может быть использован и катион  $\text{Cu}^{2+}$  в виде следующих реактивов: 1) комплекса с винной кислотой (тарtratoв) (реактив Фелинга); 2) свежееосажденного гидроксида меди (II) ( $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH}$ ) (реакция Троммера); 3) ацетата меди. Во всех случаях  $\text{Cu(II)}$  восстанавливается до  $\text{Cu(I)}$  ( $\text{CuOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Медь и ее сплавы (латунь, бронза) широко используются в электротехнике, приборостроении, машиностроении. Сплавы меди, серебра и золота применяются для изготовления ювелирных изделий и в стоматологии.

Бромид серебра широко используется в фотографии.  $\text{AgBr}$  (в желатине) нанесенный на фотобумагу или пленку при попадании света разлагается:



Мельчайшие частицы  $\text{Ag}$  адсорбируются на неразложившемся  $\text{AgBr}$ , который затем восстанавливают проявителем, например, гидрохиноном. Остатки бромида серебра вымывают раствором тиосульфата натрия —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (фиксаж).

Медь как важнейший биогенный микроэлемент содержится во всех тканях растений и животных. Общее содержание меди в организме человека  $1 \cdot 10^{-4} \%$  (масс). Суточная потребность — 2—3 мг. Больше всего меди локализуется в печени.

Медь связана со многими биоактивными структурами (ферментами, гормонами, витаминами) влияет на углеводный, белковый, водный и минеральный обмен. В частности,  $\text{Cu}$  принимает участие в синтезе гемоглобина и формировании эритроцитов, обеспечивая ассимиляцию гемоглобинового железа, активность цитохромоксидазы и клеточного

дыхания в целом. При недостатке меди в организме развиваются анемия, остеопороз, рахит, нарушения в развитии мозга и потеря эластичности кровеносных сосудов.

Биокомплексы меди стимулируют образование гликогена в печени.

Медь обеспечивает активность ряда металлоферментов (цитохромоксидазы, уратоксидазы, полифенолазы и других гидрогеназ), участвующих в окислительно-восстановительных процессах.

В то же время  $\text{Cu}^{2+}$  является ингибитором ряда ферментов (амилазы слюны, липазы, аденозинтрифосфотазы мышц и др.). При нарушении функции печени, а также в результате излишнего поступления меди в организм она накапливается в печени, мозге и почках (болезнь Вильсона). Для выведения меди из организма используют D-пеницилламин  $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ , образующий прочный комплекс с катионом  $\text{Cu}^{2+}$ .

Препараты меди применяются в медицине для лечения анемии, эндемического зоба и торможения нервной возбудимости. Сульфат меди (в смеси с  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{CoSO}_4$ ) назначается при маточных кровотечениях, а в композиции с йодом и цинком — для лечения гипогалактимии (недостаточное отделение молока).

$\text{CuSO}_4$  — антисептическое и прижигающее вещество, компонент глазных капель (при конъюнктивитах, трахоме), повышает фагоцитарную активность лейкоцитов, укрепляет иммунную систему.

В растениях медь входит в состав ряда оксидаз и нитратредуктаз. Она участвует в биосинтезе хлорофилла, антоцианов, белков, а также в фиксации молекулярного азота. Медь активирует витамины группы В.

Оксиды, хлороксид и соли меди (арсенат, ацетат, борат, сульфат, карбонат, фосфат и др.) обладают пестицидным действием. В частности, различные соединения меди применяются самостоятельно или в смеси с органическими препаратами в качестве средств борьбы с болезнями растений (фунгицидов). Так, на вегетирующих растениях используется медный купорос в виде «бордосской жидкости» — продукта обработки известковым молоком 1 %-го раствора медного купороса:



Все растворимые соли меди ядовиты!

## 9.4. Цинк, кадмий, ртуть (подгруппа IIB)

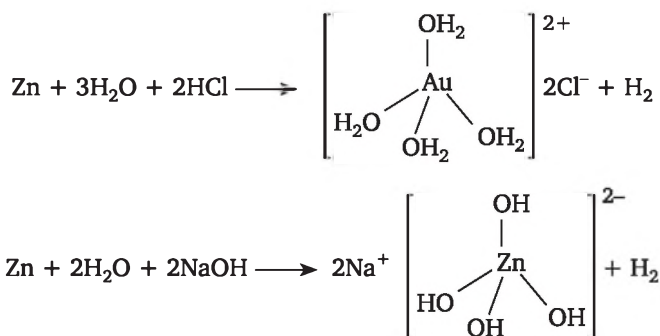
Цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg имеют заполненный d-подуровень предпоследнего энергетического уровня ( $d^{10}$ ) и по два s-электрона во внешнем слое. Заряд ядер у атомов этих элементов больше, чем у элементов подгруппы IB (Cu, Ag, Au), в связи с чем их d-электроны предпоследнего слоя удерживаются прочнее и не участвуют в образовании связей. В соединениях элементы подгруппы цинка проявляют степень окисления +2, но образуют с участием вакантных орбиталей

внешнего слоя координационные соединения с КЧ 4 и 6 для цинка, 6 — для кадмия и 4 или 6 — для ртути. Например,  $2\text{K}^+[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ;  $2\text{K}^+[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

Восстановительная способность и химическая активность в целом элементов подгруппы IIВ выражена значительно слабее, чем у соответствующих им элементов главной подгруппы (IIА): Ca, Sr, Ba — что связано с меньшими размерами радиусов и более высокими потенциалами ионизации их атомов (9,39; 8,99 и 10,43 В соответственно). При этом активность металлов в ряду Zn — Cd — Hg понижается, о чем свидетельствуют стандартные электродные потенциалы:  $-0,763$ ;  $-0,402$ ;  $+0,854$  В.

Цинк и кадмий — мягкие серебристо-белые металлы. Ртуть — единственный металл, существующий при комнатной температуре в жидком состоянии.

Цинк и кадмий близки по химическим свойствам. На воздухе они покрываются устойчивой оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению. Однако при нагревании металлов в атмосфере кислорода образуются оксиды: ZnO (белый), CdO (черный). Цинк, подобно алюминию, легко растворяется в кислотах, а при нагревании и в щелочах:



Кадмий в кислотах растворяется менее энергично, чем цинк, со щелочами не реагирует.

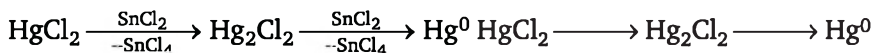
Являясь сравнительно активным металлом, цинк восстанавливает разбавленную азотную кислоту до аммиака:



Ртуть — очень своеобразный металл, сильно отличающийся по свойствам от Zn и Cd. Только для ртути, например, известны устойчивые в водной среде соединения, содержащие связь М—N и кластерный ион  $[\text{M}—\text{M}]^{2+}$ . Ртуть растворяет многие металлы, образуя твердые или жидкие сплавы (амальгамы). Для ртути характерны два ряда соединений. Соединения Hg(II) содержат ион  $\text{Hg}^{2+}$ , а соединения Hg(I) — ион  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Ртуть растворяется только в кислотах-окислителях. При избытке кислоты образуются соли Hg(II), а при избытке ртути — соли Hg(I):



Катион  $\text{Hg}^{2+}$  легко восстанавливается в  $\text{Hg}_2^{2+}$  и далее в ртуть:

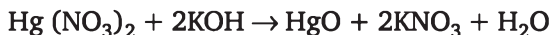
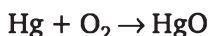


$\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  растворяются в водном растворе аммиака с образованием аминокомплексов:



При прокаливании гидроксидов и солей этих металлов (карбонатов, нитратов и др.) образуются оксиды  $\text{M}^{2+}\text{O}$ .

Оксид ртути, образующийся по реакциям



представляет собой желтый порошок, обладающий слабыми основными свойствами. Поэтому соли ртути легко подвергаются гидролизу с образованием оксосолей:

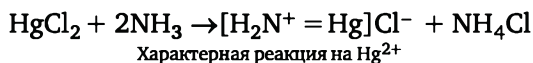
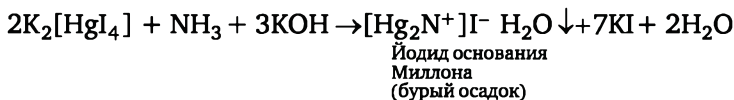


В водном растворе аммиака  $\text{HgO}$  превращается в малорастворимое основание Миллона:

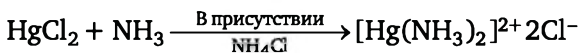


легко нейтрализуемое кислотами с образованием солей  $[\text{Hg}=\text{N}^+=\text{Hg}]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{X} = \text{Hal}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$  и др.).

Соли основания Миллона образуются также при действии аммиака на растворы хорошо диссоциирующих солей  $\text{Hg}(\text{II})$  или щелочной раствор комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (реактив Несслера), что используется для качественного обнаружения аммиака и катиона аммония:

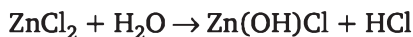


В присутствии



Хлориды металлов подгруппы IIA ( $\text{MeCl}_2$ ) получают прямым сочетанием простых веществ, а сульфиды ( $\text{MeS}$ ) — действием  $\text{H}_2\text{S}$  на растворы солей.

При гидролизе  $\text{ZnCl}_2$  превращается в гидроксохлорид цинка, плохо растворимый в воде:



Очень инертный в химическом отношении сульфид ртути образует с сульфидами щелочных металлов растворимые комплексы  $2\text{M}^+[\text{HgS}_2]^{2-}$ .

Цинк используется в производстве сплавов, в частности, латуни, а также в качестве анодного покрытия черных металлов для защиты их от коррозии. Цинк — материал для анодов в химических источниках тока, кадмий используется в кадмий-никелевых аккумуляторах. Ртуть находит применение для изготовления выпрямителей, термометров, ламп дневного света, ртутно-кварцевых ламп, вакуумных насосов, ртутных катодов.

Сульфид и оксид цинка способны люминесцировать, т. е. испускать холодное свечение в результате облучения или действия электронов, что используется в люминесцентном анализе, в криминалистике и судебной медицине.

Расплавленный  $\text{ZnCl}_2$  растворяет оксиды многих металлов и применяется в качестве флюса при пайке металлов.

Соединения ртути и особенно ее пары чрезвычайно ядовиты. Пролитую ртуть собирают пылесосом или пипеткой с грушей с последующей демеркуризацией помещения с помощью порошка серы или 10 %-го раствора  $\text{KMnO}_4$ , подкисленного соляной кислотой, а также 20 %-м раствором  $\text{FeCl}_3$ .

Очень токсичны соединения кадмия, соединения цинка в больших дозах также ядовиты. Цинк относится к группе незаменимых микроэлементов, содержится во всех тканях. Общее содержание  $\text{Zn}$  в организме человека  $1 \cdot 10^{-3}$  % по массе. Он находится в семенниках, поджелудочной железе, печени, мышцах, в сетчатой оболочке глаза, в костях. Цинк входит в состав инсулина и положительно влияет на его секрецию, индуцирует синтез РНК. Является металлокомпонентом более 40 ферментных систем, причем на одни ферменты он оказывает активирующее действие, на другие — ингибирующее.

При недостатке цинка в организме животных угнетается синтез белков и жиров, задерживается их рост, снижается сперматогенез у самцов и плодовитость самок.

В медицинской практике используются  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{ZnSO}_4$  как антимикробные и противовоспалительные средства.

В растениях цинк необходим для функционирования ряда ферментов углеводного обмена, дыхательного цикла, синтеза триптофана из индола и серина. Вместе с  $\text{Mn}$  он участвует в фотолизе воды.

Известен ряд эффективных фунгицидов (цинеб, пропинеб и др.), представляющих собой цинковые соли производных дитиокарбаминовой кислоты. Продукты их конечного разложения на растениях играют роль микроудобрения, способствуя повышению урожайности. В качестве микроудобрения используется  $\text{ZnSO}_4$ . Избыток Zn угнетает процесс плодоношения.

Биологическая роль кадмия изучена мало, хотя содержание его в организме человека весьма значительно ( $1 \cdot 10^{-4}$  %, масс.). Как физиологический антагонист цинка он является ингибитором большинства ферментов, особенно содержащих сульфидную групп  $-\text{SH}$ , влияет на углеводный обмен, снижает содержание аскорбиновой кислоты в тканях и холестерина в крови.

Токсическое действие кадмия снижается добавлением в рацион питания ацетата цинка.

Содержание ртути в организме человека составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  % (масс.). Ртуть положительно влияет на фагоцитарную активность лейкоцитов и кроветворение в целом, укрепляет иммунную систему. Катионы ртути блокируют тиоловые ферменты.

Хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  (сулема) в малых концентрациях применяется для дезинфекции и как антисептик.

Йодид ртути (II) и ртутная мазь — средства против сифилиса.

В дерматологии используется оксид ртути  $\text{HgO}$  и амидохлорид ртути  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ .

Сулема и другие неорганические соединения ртути обладают высокой микробиологической активностью. Однако в связи с их высокой токсичностью для человека, животных и растений, на практике находят применение в основном менее ядовитые ртутьорганические и смешанные соединения, которые к тому же по силе бактерицидного и фунгицидного действия значительно превосходят неорганические препараты этого металла.

Очень высокой фунгицидной активностью обладают различные соли метил- и этилртути, например, этилмеркурихлорид  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ , что позволяет использовать их в качестве протравителей семян и антисептиков неметаллических материалов.

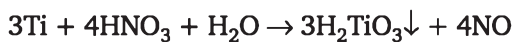
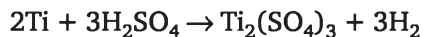
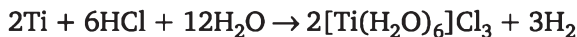
Большую опасность представляет загрязнение соединениями ртути окружающей среды, в связи с чем их производство и сферы применения сокращаются.

## 9.5. Титан и цирконий (подгруппа IVB)

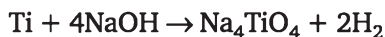
Атомы титана Ti и циркония Zr имеют электронную конфигурацию двух последних слоев соответственно  $3d^2 4s^2$  и  $4d^2 5s^2$ , что обуславливает наиболее характерную для них степень окисления +4, хотя известны соединения со степенью окисления +2 и +3. В координационных соединениях они, как правило, шестикоординированы.



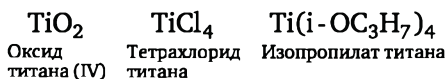
Титан и цирконий — серебристо-белые ковкие металлы. При нагревании они реагируют с кислородом, водородом и азотом, образуя соответственно оксиды, гидриды и нитриды. Поэтому сваривать их можно только аргоно-дуговым методом. Ti и Zr реагируют при комнатной температуре с фтористоводородной кислотой, а при нагревании — с соляной, серной и азотной:



Со щелочами эти металлы взаимодействуют при сплавлении:



Из соединений титана отметим



Металлы подгруппы IVB — компоненты жаропрочных сталей. Высокая устойчивость к коррозии и прочность титана обуславливает его широкое использование в авиа- и турбостроении, в химической технологии, медицине (для изготовления протезов костей, сердечных клапанов, искусственных зубов и коронок).

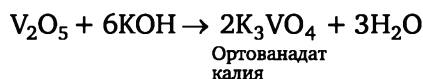
$\text{TiO}_2$  — основа для белил в лакокрасочной промышленности, пигмент для пластмасс, ингредиент мыла, косметических средств, керамики и фарфора.  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiCl}_4$  — кислоты Льюиса, катализаторы ряда органических реакций. В частности, в смеси с триэтилалюминием  $\text{TiCl}_4$  катализирует полимеризацию этилена. Карбид циркония применяется для резки стекла.

Титан содержится в органах и тканях человека: в плазме крови, в печени, железах внутренней секреции. Титан влияет на иммуногенез, катализирует синтез гемоглобина. Вместе с кремнием и ванадием он участвует также в процессах образования костей.

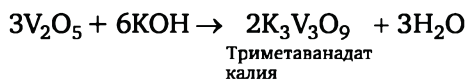
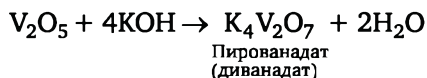
## 9.6. Ванадий (подгруппа VB)

Ванадий имеет пять валентных электронов с конфигурацией  $(n-1)d^3ns^2$ . Максимальная степень окисления ванадия +5, хотя возможны степени окисления +2, +3 и +4.

Известны четыре оксида ванадия: VO (основный),  $\text{V}_2\text{O}_3$  (амфотерный),  $\text{VO}_2$  (кислотный),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (кислотный). При взаимодействии последнего со щелочами образуются соли:



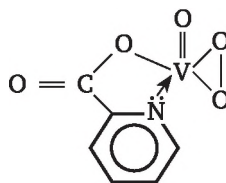
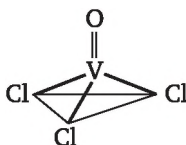
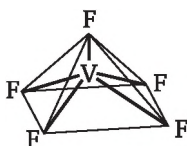




Формулы полимерных метаванадатов часто записывают упрощенно —  $\text{M}^+\text{VO}_3$ .

Соли ванадия (V) в кислой среде сильные окислители.

Ванадий (V) образует пентафторид, оксотригалогениды и обширный ряд комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами:



Пиколонат пероксиванадила

Ванадий — биологически активный элемент, хотя его роль окончательно не выяснена. Имеются данные о его активирующем влиянии на ферментные системы. Введение в организм животного сульфида ванадия вызывает существенное перераспределение в нем многих микроэлементов. Ванадий является синергистом железа в процессах кроветворения, ускоряет синтез РНК, оказывает бактерицидное действие на микобактерии туберкулеза.

В больших дозах ванадий токсичен, причем токсичность его повышается с увеличением степени окисления.

Из аналогов ванадия по подгруппе следует отметить тантал (Ta), как металл, обладающий уникальной биологической совместимостью с живыми тканями, что позволяет использовать его в костной и пластической хирургии.

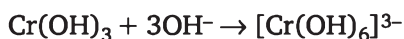
## 9.7. Хром, молибден, вольфрам (подгруппа VIB)

Хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W) имеют электронную конфигурацию двух последних слоев  $3d^5 4s^1$ ,  $4d^5 5s^1$  и  $5d^4 6s^2$  соответственно. Наиболее характерные степени окисления для хрома +3 и +6, а для Mo и W — +6, хотя возможно проявление всех степеней окисления от 0 до +6. Стандартный электродный потенциал в ряду элементов Cr — Mo — W становится все менее отрицательным (–0,91; –0,20; –0,05 В) из чего следует, что наиболее активным металлом является хром. В свободном состоянии — это тугоплавкие, твердые металлы, устойчивые в обычных условиях благодаря образованию на поверхности прочной оксидной пленки.

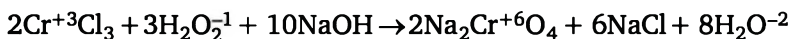
Хром широко используется для покрытия стальных изделий и защиты их от коррозии.

При высоких температурах металлы подгруппы хрома окисляются кислородом, фтором, хлором и другими окислителями. Хром растворяется в разбавленной соляной и серной кислоте с образованием соответственно  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{CrSO}_4$ . Мо реагирует с  $\text{HNO}_3$ , а вольфрам — со смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ .

Для хрома наиболее устойчиво состояние окисления +3, особенно в водных растворах, где он образует октаэдрические комплексы, например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Оксид ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и гидроксид хрома (III) проявляют явно выраженные амфотерные свойства:



Соединения хрома (III) могут окисляться до соединений хрома (VI):

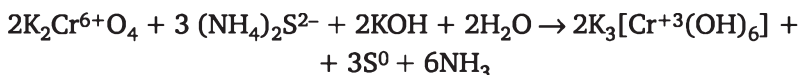
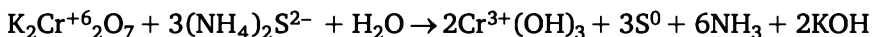


Стабильность состояния элементов в высшей степени окисления возрастает в ряду:  $\text{Cr}^{\text{VI}} < \text{Mo}^{\text{VI}} < \text{W}^{\text{VI}}$ . В этой же последовательности ослабевают окислительные способности и кислотные свойства соответствующих кислородсодержащих соединений.

Хромовый ангидрид —  $\text{CrO}_3$ , а также соли соответствующих кислот — хроматы ( $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ ) и дихроматы ( $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$ ) — сильные окислители:

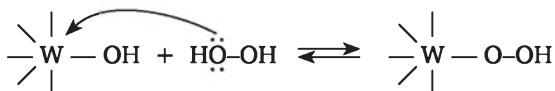


При этом в кислой среде образуется катионный комплекс  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . В нейтральной среде образуется гидроксид хрома (III), а в щелочной — комплексный анион  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ :



Соединения хрома (VI) используют как окислители в анализе и синтезе. В количественном анализе используются также соли молибденовой кислоты ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) и поликислот на ее основе, например, гептамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Комплексы  $\text{W}(\text{VI})$ , в частности соли вольфрамовой кислоты, в реакции с пероксидом водорода продуцируют производные пероксивольфрамовой кислоты, выступающие в качестве сильнейших окислителей электроноизбыточных субстратов ( $>\text{C}=\text{C}<$ ,  $-\text{S}-$ ,  $>\text{N}-$  и т. д.):



Хром, молибден и вольфрам — легирующие добавки к сталям.

Молибден и вольфрам — конструкционные материалы для электровакуумной техники, высокотемпературных нагревателей, приборов и керамических изделий.

MoS<sub>2</sub> — ценный полупроводниковый материал. Соединения Cr, Mo, W используются в качестве катализаторов химических реакций.

Двойной сульфат калия и хрома (III) KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (хромокалиевые квасцы) находит применение в кожевенной и текстильной промышленности.

Растворимые соединения хрома очень ядовиты и попадание их в промышленные сточные воды представляет опасность для окружающей среды.

Cr, Mo и W находятся в организмах животных и человека. Первые два являются важными биоактивными микроэлементами. Их биоактивность, как и активность других d-элементов, обусловлена, прежде всего, способностью к образованию прочных координационных соединений.

Хром является структурным элементом фермента трипсина, оказывает влияние на процессы кроветворения, образования нуклеиновых кислот, обмен глюкозы. Недостаток хрома в пищевом рационе животных вызывает симптомы сахарного диабета, хотя содержание инсулина в крови остается при этом нормальным. Установлено, что органические комплексы трехвалентного хрома способствуют нормализации обмена глюкозы у больных диабетом. Отмечено также противоопухолевое действие соединений хрома и нарушение ими функции щитовидной железы.

Молибден является активатором ряда ферментов, участвует в синтезе гемоглобина, метаболизме пуринов и усвоении азота. При избытке молибдена в организме образуется много мочевой кислоты, соли которой накапливаются в суставах и сухожилиях, вызывая эндемическую подагру. Кроме этого, избыточный молибден вытесняет из печени медь, а из костей — фосфор. При недостатке в организме витамина С содержание молибдена в почках уменьшается ниже допустимого уровня.

Раствор хромата натрия, меченного радионуклидом <sup>51</sup>Cr, используется для диагностики заболеваний крови и желудочно-кишечных кровотечений.

Молидат натрия Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> повышает фагоцитарную активность крови, т. е. улучшает защитные реакции организма.

Молибден обеспечивает ассимиляцию атмосферного азота бобовыми растениями и микроорганизмами почвы. Он активирует нитратредуктазу и флавопротеиновые ферменты, связанные с обменом азота, участвует в процессах фосфорного питания и углеводного обмена.

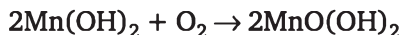
Потребность в молибдене особенно высока, если растение питается нитратами, и гораздо меньше — при питании аммиаком или мочевиной.

## 9.8. Марганец (подгруппа VIIB)

Марганец (Mn) — первый представитель подгруппы VIIB. Валентные электроны Mn имеют конфигурацию  $3d^5 4s^2$ . В соединениях он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 и +7. Как и у других d-элементов, по мере увеличения степени окисления Mn основные свойства его оксидов и гидроксидов уменьшаются, а кислотные усиливаются.

Марганец сохраняет устойчивость на воздухе благодаря образованию защитной оксидной пленки.

MnO и  $Mn(OH)_2$  — слабые основания, легко окисляются различными окислителями:

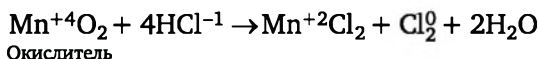


Марганец (II) образует множество координационных соединений, но константы их устойчивости в водных растворах по сравнению с комплексами других двухзарядных катионов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) невелики. В ряду этих металлов ионный радиус  $Mn^{2+}$  наибольший, что уменьшает энергию образования его комплексов.

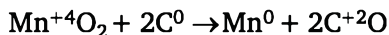
Многие кристаллогидраты, например,  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ , содержат ион  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ .

Соли марганца (II) ( $MnSO_4$ ,  $MnCl_2$  и т. д.) окисляются сильными окислителями ( $PbO_2$ ,  $NaBiO_3$ ) в кислой среде до марганцевой кислоты —  $HMnO_4$ .

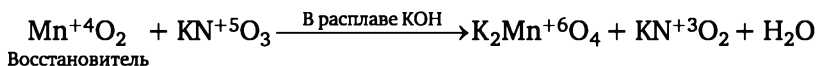
Оксид  $MnO_2$  встречается в природе (минерал пиролюзит), может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя:



Окислитель

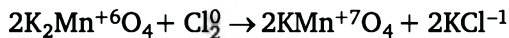


Окислитель

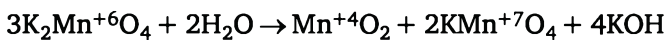
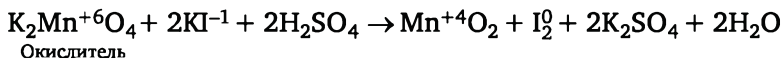


Восстановитель

Манганаты — соли марганцевой кислоты — окисляются сильными окислителями в перманганаты, хотя в определенных условиях (в кислой среде) могут и сами выступать в качестве окислителей:



Восстановитель



Реакция диспропорционирования

Перманганат калия — сильный окислитель, глубина восстановления которого зависит от pH среды. В кислой среде он восстанавливается до солей Mn(II), в нейтральной и слабощелочной — до соединений Mn(IV), в сильнощелочной до Mn(VI) (см. параграф 7.5). Растворы KMnO<sub>4</sub> неустойчивы и разлагаются в соответствии с уравнением



Бурый осадок

Свет способствует разложению, поэтому растворы перманганата калия хранят в темноте.

Марганец — легирующая добавка стали.

MnO<sub>2</sub> используется в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока.

Марганец относится к важнейшим биотикам. Он связан со многими ферментами, витаминами (B, E), гормонами, участвует во всех видах обмена, способствует выведению азота в виде мочевины и препятствует отложению жиров в организме.

При недостатке Mn в организме животных нарушаются процессы образования костей, клеточного деления, размножения, и, в целом, развития.

MnCl<sub>2</sub> в сочетании с солями меди улучшает эритропоэз, обнаруживая при этом синергизм действия. Mn участвует в синтезе гормонов щитовидной железы, препятствуя развитию эндемического зоба. Важная роль принадлежит марганцу в окислительном фосфорилировании, в биосинтезе витамина C и обмене витаминов B<sub>1</sub> и E.

В растительных клетках марганец участвует в фотолитическом разложении воды, активирует некоторые дегидрогеназы и нитратредуктазу. При недостатке в почве марганца нарушается соотношение элементов минерального обмена, а при избытке — ингибируются Fe-зависимые процессы.

В медицинской практике для лечения анемии используют MnCl<sub>2</sub> и MnSO<sub>4</sub>. Соединения Mn в сочетании с другими препаратами применяются для борьбы с авитаминозом, ожирением, атеросклерозом, эндартериозом и др. заболеваниями.

KMnO<sub>4</sub> — фармакопейный препарат, антисептик, применяется для полосканий, промываний ран и желудка (при отравлениях), спринцеваний (в гинекологии и урологии). 5 %-й раствор KMnO<sub>4</sub> — кровоостанавливающее средство.

## 9.9. Семейства железа и платиновых металлов (подгруппа VIIIB)

Подгруппа VIIIB включает в себя три триады d-элементов:

Триада железа Fe (железо) Co (кобальт) Ni (никель)  
 $3d^6 4s^2$   $3d^7 4s^2$   $3d^8 4s^2$

Триада рутения Ru (рутений) Rh (родий) Pd (палладий)  
 $4d^7 5s^1$   $4d^8 5s^1$   $4d^{10} 5s^0$

Триада осмия Os (осмий) Ir (иридий) Pt (платина)  
 $5d^6 6s^2$   $5d^7 6s^2$   $5d^9 6s^1$

Первая триада называется семейством железа, а вторая и третья объединяются в семейство платиновых металлов.

### 9.9.1. Семейство железа

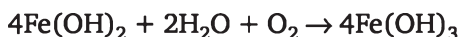
Увеличение заряда ядра в ряду Fe — Co — Ni, как в других триадах, приводит к снижению подвижности валентных электронов, в связи с чем в этом направлении, во-первых, возрастает стабильность соединений с низкой степенью окисления металла (+2), во-вторых, уменьшается число степеней окисления. Так, если для предшественника железа — марганца — высшая степень окисления +7, то у железа она не превышает +6 и чаще всего равна +3 и +2. У кобальта степень окисления не превышает +4 (чаще +2), а у никеля — не превышает +3 (обычно +2).

Для Fe, Co и Ni характерно образование координационных соединений с КЧ 6 и 4.

Активность металлов в этом ряду уменьшается, о чем свидетельствуют стандартные электродные потенциалы ( $E^0$ ) (–0,44; –0,29; –0,25 В соответственно).

Fe, Co и Ni — твердые металлы, ферромагнетики. На воздухе никель окисляется очень медленно в связи с образованием оксидной пленки. Кобальт и железо окисляются быстрее. Железо образует с кислородом (особенно легко при нагревании) оксиды: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, смешанный оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и очень неустойчивый FeO<sub>3</sub>. Оксиды кобальта: CoO (наиболее устойчивый), Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а никеля — NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Указанные формулы весьма условны, так как оксиды d-элементов, как правило, имеют нестехиометрический состав.

Из гидроксидов известны M(OH)<sub>2</sub> и M(OH)<sub>3</sub>. Гидроксид Fe(OH)<sub>3</sub> (точнее Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O) аморфный осадок бурого цвета, выпадающий при действии щелочей и водного раствора аммиака на растворы солей Fe(III). Fe(OH)<sub>3</sub>, как и Fe(OH)<sub>2</sub>, не образуют аммиакатов. Fe(OH)<sub>2</sub> и Co(OH)<sub>2</sub> проявляют некоторые признаки амфотерности. Fe(OH)<sub>2</sub> — более сильное основание, чем Fe(OH)<sub>3</sub>, поэтому соли Fe(III) гидролизуются сильнее. Fe(OH)<sub>2</sub> легко окисляется кислородом воздуха на холоде:



Железо, кобальт и никель вытесняют водород из соляной и серной кислот с образованием солей двухвалентных металлов. Разбавленную азотную кислоту железо восстанавливает до аммиака:

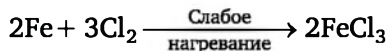




Очень концентрированная азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ), содержащая растворенный  $\text{NO}_2$ , пассивирует железо, кобальт и никель, образуя на их поверхности защитные оксидные пленки. При обычной температуре концентрированная серная кислота также пассивирует железо, что позволяет перевозить ее в железной таре.

Fe, Co и Ni поглощает (растворяет) значительное количество водорода, особенно активен в этом отношении высокодисперсный никель.

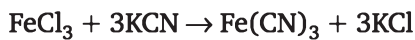
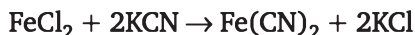
Металлы семейства железа при нагревании взаимодействуют с галогенами (особенно с хлором), азотом, серой и другими неметаллами:



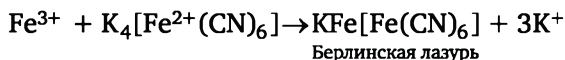
Пары  $\text{FeCl}_3$ , аналогично  $\text{AlCl}_3$ , образуют димеры. Из водных растворов  $\text{FeCl}_3$  выделяется кристаллогидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который при нагревании не обезвоживается, а гидролизуется с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В солях Fe(III) —  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , железоаммонийных квасцах  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др. ион  $\text{Fe}^{3+}$  существует в виде комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

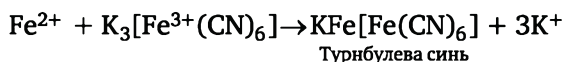
Железо образует устойчивые малорастворимые цианиды:



При действии на цианиды железа (II) и (III) избытка KCN образуются комплексные соли — гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (желтая кровавая соль) и гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровавая соль). При взаимодействии с солями железа кровавые соли образуют малорастворимые осадки, окрашенные в яркие темно-синие цвета, что позволяет использовать их в качестве реагента на катионы железа (II) и железа (III):



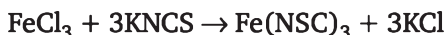
Берлинская лазурь



Турнбулева синь

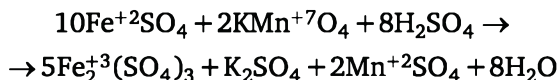
Установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь — одно и то же соединение, поскольку в комплексах осуществляется обмен  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

При добавлении к растворам солей железа (III) роданида калия  $\text{KNCS}$  раствор окрашивается в кроваво-красный цвет вследствие образования роданида железа (III):

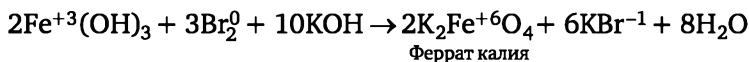


Соли и координационные соединения железа (II) — восстановители, легко окисляющиеся в соединения железа (III)





Сильным окислителем Fe(III) можно перевести в Fe(VI):



Ферраты очень сильные окислители, превосходящие в этом качестве  $\text{KMnO}_4$ , и поэтому очень нестабильны:

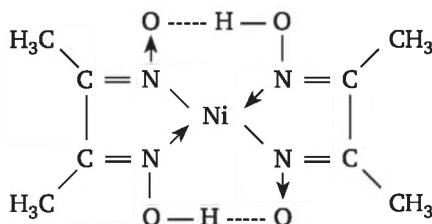


Координационные соединения Co(II) неустойчивы. Более стабильны комплексы Co(III), имеющие больший заряд центрального атома. Никель (II), наоборот, образует большое число устойчивых координационных соединений, например:

$\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$   
Тетрахлороникелат (II)  
натрия  
(тетраэдрический)

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$   
Тетрацианоникелат (II)  
калия  
(квадратный)

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$   
Хлорид  
гексаамминникеля (II)  
(октаэдрический)

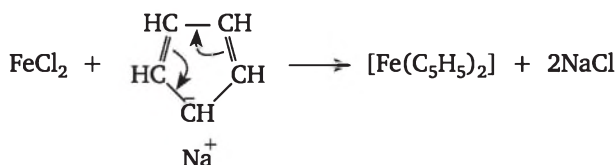


Бис(диметилглиоксимат)никеля (II)

Последний хелатный комплекс ярко-розовой окраски образуется при действии на соли Ni (II) диметилглиоксима  $\text{HO}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  (реактив Чугаева) в аммиачном растворе. Эта реакция используется для количественного определения ионов Ni(II).

Металлы семейства железа образуют карбонилы:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  при действии CO на порошкообразный металл при повышенном давлении и температуре 50—200°C. Карбонилы легко разлагаются при нагревании с образованием чистых металлов.

Хорошо известным комплексом железа является ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  — бис(циклопентадиенил)-железо — родоначальник «сэндвичевых» соединений:



Железо по распространенности в земной коре занимает четвертое место (после O, Si, Al) и находится преимущественно в рудах: бурый железняк —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , красный железняк —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и магнитный железняк —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а также входит в некоторые минералы, например,  $\text{FeS}_2$  (пирит, железный колчедан),  $\text{FeCO}_3$  (сидерит). В свободном состоянии железо входит в состав железно-никелевых метеоритов.

В технике применяют железо, содержащее примеси углерода: до 2 % — стали и 2—4 % — чугуны, а также его сплавы с другими металлами (Ni, Cr, Cu, Co, Mo, W и др.) различного назначения (легированные стали).

Соединения железа (II): железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — используются в химическом анализе в качестве восстановителей.

$\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeBr}_3$ , как кислоты Льюиса, — катализаторы галогенирования ароматических углеводородов.

Производные  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ферриты) используются в радиоэлектронике как магнитные материалы.

Железо — важнейший биотик. Суточная потребность человека в железе — 15—20 мг. Общее содержание Fe в организме —  $1 \cdot 10^{-5}$  % (масс.). В основном железо входит в гемоглобин крови (60—70 %) и ферменты дыхательной цепи — цитохромы — переносчики электронов в реакциях окисления водорода. В состав гема (железопорфиринового комплекса) входит четыре иона  $\text{Fe}^{2+}$ . С молекулярным кислородом он образует оксигемоглобин, а CO — угарным газом — карбоксигемоглобин. Высокая прочность последнего является причиной отравляющего действия CO.

В процессах клеточного дыхания роль железа определяется попеременным осуществлением прямой и обратной реакции:



При недостатке железа в организме развивается анемия. В медицинской практике широко используются в качестве противоанемических и общеукрепляющих средств препараты железа в комплексе с другими металлами (Cu, Co, Mn) и витаминами.

К числу незаменимых микроэлементов относится и кобальт, связанный с функционированием ферментов, витаминов, гормонов. Кобальт участвует в кроветворении и во всех видах обмена (углеводном, белковом и др.), влияет на функции размножения и роста. Co входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$  (цианкобаламина), влияет на синтез витамина PP (никотиновой кислоты) и метаболизм витамина C. При недостатке кобальта развивается анемия, похудение, задерживается рост животных. Богаты кобальтом рыбная мука, отруби, свекольная ботва.

Однако при избытке кобальта ухудшается иммунная защита организма и работа кроветворных органов.

В медицинской практике применяются при анемии, заболеваниях печени и нервной системы сульфат кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , цианкобала-

мин, коамид (комплексный препарат Со с никотиномидом) и ряд других препаратов комплексного типа.

Биологическая активность никеля определяется его участием в кроветворении и углеводном обмене. Он включен в некоторые ферменты, например, аргиназу. Прием никелевых препаратов нормализует в ряде случаев содержание гемоглобина, ускоряет генерацию белков плазмы крови.

В растительной ткани железо входит в состав ряда ферментов, участвует в синтезе хлорофилла, в процессах дыхания, а вместе с молибденом — в фиксации атмосферного азота и восстановлении нитратов. Кобальт активирует ряд ферментов, положительно влияет на биосинтез хлорофилла, белка, АТФ, ассимиляцию азотсодержащих веществ.

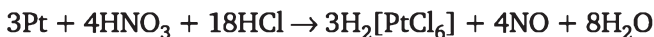
### 9.9.2. Семейство платиновых металлов

Семейство платиновых металлов включает Ru, Rh, Pd (легкие платиновые металлы) Os, Ir и Pt (тяжелые платиновые металлы). Они относятся к благородным металлам и при комнатной температуре не подвергаются коррозии, в компактном состоянии не реагируют (или реагируют очень медленно) с большинством кислот, но растворяются в царской водке (за исключением иридия) с образованием комплексов  $H_2 [MCl_6]$ . Наибольшей химической стойкостью обладает платина. Она не окисляется кислородом даже при температуре белого каления, в то время как порошок осмия уже при комнатной температуре образует тетраоксид  $OsO_4$ , являющийся сильнейшим окислителем. Другие платиновые металлы образуют оксиды ( $RuO_2$ ,  $Rh_2O_3$ ,  $PdO$ ,  $IrO_2$ ) при нагревании ( $600-800^\circ C$ ).

С водородом металлы платиновой группы соединений не образуют, но все они, особенно палладий и платина, способны его поглощать. При этом  $H_2$  активируется, что позволяет использовать эти металлы как катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования углеводородов и их производных.

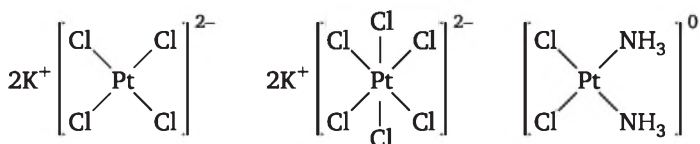
Рутений и осмий в присутствии сильных окислителей реагируют со щелочами, образуя рутенаты и осматы (в упрощенной форме соответственно  $K_2RuO_4$  и  $K_2OsO_4$ ).

Гексахлороплатиновая кислота, получаемая по реакции



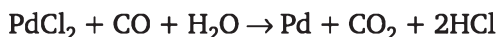
а также ее соли являются продажными препаратами платины.

Известен целый ряд комплексных галогенидов платиновых металлов с координационным числом 4 (при степени окисления +2) и 6 (при степени окисления +3 и выше):



При растворении в воде  $\text{OsO}_4$  (яд!) получается комплекс  $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ , обладающий очень слабыми кислотными свойствами и образующий при действии щелочей соли  $\text{M}^+_2 [\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$  — осматы (VIII).

Особенностью  $\text{Pd}^{2+}$  является его способность восстанавливаться оксидом углерода (II) до металла при комнатной температуре (качественная реакция на CO):



Металлы платиновой группы дороже золота, однако они находят широкое применение. В лабораторной практике используют платиновые тигли, сетки, проволока, электроды и элементы термопар. Pt — единственный металл, не взаимодействующий с расплавленным стеклом, что используется в производстве электровакуумных приборов и для анализа силикатов.

Бариевая соль тетрацианоплатиновой кислоты  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  — покрытие флюоресцирующих экранов, применяемых в рентгеноскопии. Сплавы Pt, Ir и Pd находят применение в зубопротезном деле.

Установлена биологическая активность ряда комплексных соединений металлов платиновой группы. Так, некоторые соединения Pt, например, цис-дихлородиаминоплатина (II), обладают противоопухолевой активностью, ингибируют синтезы ДНК, РНК и белка.

## Глава 10

# ИНЕРТНЫЕ (БЛАГОРОДНЫЕ) ГАЗЫ

### (ПОДГРУППА VIIIА)

В главную подгруппу VIII группы входят:

Гелий  ${}^2\text{He}$  с электронной структурой внешнего слоя  $1s^2$ .

Неон  ${}^{10}\text{Ne}$   $2s^2 2p^6$

Аргон  ${}^{18}\text{Ar}$   $3s^2 3p^6$

Криптон  ${}^{36}\text{Kr}$   $4s^2 4p^6$

Ксенон  ${}^{54}\text{Xe}$   $5s^2 5p^6$

Радон  ${}^{86}\text{Rn}$   $6s^2 6p^6$

Атомы данных элементов имеют завершенную конфигурацию s- и p-подуровней внешнего слоя, что делает их очень устойчивыми и химически инертными. Особенно устойчив наименьший из атомов этой подгруппы — гелий. В ряду  $\text{He} — \text{Ne} — \text{Ar} — \text{Kr} — \text{Xe} — \text{Rn}$  возрастают число электронов, атомный радиус и поляризуемость электронной оболочки атома. Энергия ионизации уменьшается с 22,59 эВ у гелия до 10,75 эВ у радона.

В связи с очень низкой поляризуемостью атомов гелия он характеризуется самыми низкими температурами кипения ( $-269^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $-272^\circ\text{C}$ ) при  $2,5 \cdot 10^6$  Па.

При движении по подгруппе сверху вниз повышается растворимость инертных газов в воде (для гелия она составляет 10 мл в 1 л воды при  $0^\circ\text{C}$ ), возрастает способность к адсорбции и устойчивость клатратных соединений (соединений включения), например,  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Клатраты образуются также с органическими соединениями (ароматическими углеводородами, фенолами и др.).

Kr, Xe и Rn (подгруппа криптона) обладают уже достаточно подвижными электронами последнего слоя, чтобы образовывать химические связи с сильными окислителями (акцепторами электронов), в частности, галогенами (F, Cl) и кислородом. Наиболее полно в этом плане изучен ксенон, проявляющий в соединениях степени окисления +2, +4, +6, +8. Характеризуя природу связей благородных газов следует учитывать, что, как показывают расчеты, перевод валентных p-электронов Kr и Xe на более высокие орбитали требует настолько больших затрат энергии, что они не компенсируются образованием типичных двух-электронных связей. Для описания соединений элементов подгруппы

ксенона используют представления о трехцентровых четырехэлектронных (гипервалентных) связях. Такая связь возникает за счет электронной пары центрального атома и двух неспаренных электронов двух лигандов, располагающихся на одной линии. Например, связывающую трехцентровую орбиталь в  $\text{XeF}_2$  можно представить следующим образом:

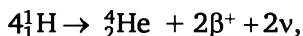


Многочисленные соединения, благородных газов, в том числе комплексные, получают на основе их фторидов.

Известен триоксид ксенона  $\text{XeO}_3$ , получаемый постадийным гидролизом  $\text{XeF}_6$ , а также тетраоксид ксенона —  $\text{XeO}_4$ . Оба оксида имеют кислотную природу, являются, как и другие соединения ксенона, сильнейшими окислителями и чрезвычайно взрывоопасны.

Перксенаты металлов ( $\text{Me}_2^{2+}\text{XeO}_4$ ) в кислой среде более сильные окислители, чем перманганат калия и фтор.

Гелий состоит из двух стабильных изотопов ( $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ ), является наиболее распространенным после водорода элементом космоса и образуется во Вселенной по термоядерной реакции:



а в недрах Земли — за счет  $\alpha$ -распада радиоактивных элементов. На практике гелий выделяют из природных газов методом глубокого охлаждения.

Жидкий гелий используется в качестве хладагента в физике низких температур, а ядра гелия ( $\alpha$ -частицы) в ядерной физике.

Гелий и аргон используются для создания инертной атмосферы в химических и металлургических процессах, при сварке металлов и консервировании пищевых продуктов.

Неон, аргон и криптон, применяются в электровакуумной технике для изготовления ламп, счетчиков и т. п.

Радиоактивный радон используется в качестве «радоновых ванн» в медицине.

## Глава 11

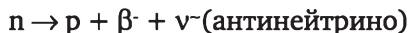
# ПОНЯТИЕ О РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

До сих пор мы изучали превращения атомов и молекул, связанные с перераспределением электронов в системе реагентов. В этих процессах атомы химических элементов не изменяются, а лишь переходят из одного соединения в другое.

Известны превращения химических элементов, связанные с распадом ядер атомов, или же с увеличением их массы или заряда. Закономерности таких превращений изучает ядерная физика и химия.

Элементы, ядра атомов которых (нуклиды) способны самопроизвольно (спонтанно) распадаться с образованием ядер атомов других элементов, называются радиоактивными. Известно около 300 устойчивых и свыше 1400 радиоактивных ядер. Можно выделить следующие типы их распада.

1.  $\beta$ -Распад. Ядро испускает электрон ( $\beta^-$ -частицу) в результате превращения одного нейтрона ( $n$ ) в протон ( $p$ ):

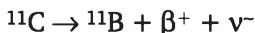


Нейтрино ( $\nu$ ) и антинейтрино ( $\nu^-$ ) — электронейтральные элементарные частицы, имеющие нулевую массу покоя и отличающиеся ориентацией спина вдоль направления движения.

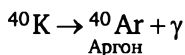
Масса ядра при  $\beta$ -распаде не изменяется, а заряд увеличивается на единицу. Так, висмут-210 при  $\beta$ -распаде превращается в полоний-210:



2. Позитронный распад. Позитрон ( $\beta^+$ ) — античастица электрона, обладающая всеми его физическими характеристиками, но имеющая положительный заряд:

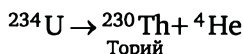


К аналогичному результату приводит захват электрона ядром (К-захват) с превращением одного протона в нейтрон:



3.  $\alpha$ -Распад, связанный с испусканием ядром  $\alpha$ -частицы (ядра гелия-4). Такой тип распада характерен для тяжелых элементов, например,





4. Спонтанное деление ядер на две части, характерное для тяжелых ядер ( ${}^{238}\text{U}$  и трансурановых элементов).

Часто радиоактивный распад сопровождается  $\gamma$ -излучением, представляющим по своей природе жесткое электромагнитное излучение.

Время, в течение которого распадается половина массы всего радиоактивного вещества, называется периодом полураспада (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Периоды полураспада ( $\tau_{1/2}$ ) некоторых радионуклидов (по Д. Э. Гродзенскому)

Элемент	Нуклид	$\tau_{1/2}$	Элемент	Нуклид	$\tau_{1/2}$
Калий	${}^{42}\text{K}$	12,4 ч	Натрий	${}^{22}\text{Na}$	3 года
Бром	${}^{82}\text{Br}$	24 ч	Железо	${}^{55}\text{Fe}$	4 года
Радон	${}^{222}\text{Rn}$	3,85 сут.	Кобальт	${}^{60}\text{Co}$	5,3 года
Фосфор	${}^{32}\text{P}$	14,4 сут.	Водород	${}^3\text{H}$	12 лет
Хром	${}^{54}\text{Cr}$	26,5 сут.	Цезий	${}^{137}\text{Cs}$	33 года
Иод	${}^{131}\text{I}$	45 сут.	Радий	${}^{226}\text{Ra}$	1590 лет
Стронций	${}^{89}\text{Sr}$	53 сут.	Углерод	${}^{14}\text{C}$	5100 лет
Сера	${}^{35}\text{S}$	87 сут.	Уран	${}^{238}\text{U}$	4,5 млрд лет
Кальций	${}^{45}\text{Ca}$	152 сут.			

Количественной мерой энергии рентгеновских и  $\gamma$ -лучей является рентген: 1 р =  $10^3$  милирентген (мр) =  $10^6$  микрорентген (мкр). Рентген — это доза облучения, при которой в 0,001293 г, т. е. в 1 см<sup>3</sup> воздуха при нормальных условиях (273К, 101325 Па) образуется  $2,083 \cdot 10^9$  пар одновалентных ионов. Биологическим эквивалентом рентгена является бэр — количество поглощенной биологической тканью энергии, эквивалентное по результатам воздействия одному рентгену. При облучении дозой  $\gamma$ -лучей в 1 рентген 1 г ткани поглощает около 93 эрг энергии, следовательно 1 бэр = 0,01 Дж/кг.

Уровень радиации измеряется в рентгенах в час. Естественный радиационный фон атмосферы 10—12 мкр/ч. В шахтах и карьерах он может быть повышен, так как руды и породы (например, гранит) содержат в небольших количествах радиоактивные элементы.

Радиоактивное излучение чрезвычайно опасно для животных и человека, так как в результате ионизации воды и биомолекул оно вызывает мутации и разрушение клеток живой материи. Доза облучения в 25 р, полученная одноразово или в растянутом временном интервале, вызывает у человека изменения в крови. Дозы 150—200 р, 250—400 р и 400—600 р вызывают лучевую болезнь соответственно легкой, средней и тяжелой степеней. Средняя степень лучевой болезни требует 4—6 месяцев лечения. Доза облучения более 600 р для человека

смертельна. Радиочувствительность (радиорезистентность) живых организмов определяется полудлетальной дозой ( $LD_{50}$ ), при которой погибает 50 % облученных организмов.  $LD_{50}$  для растений варьируется в пределах 2000—64000 p.

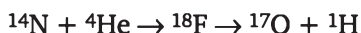
Биологически активными являются ничтожные количества радиоактивных элементов, например,  $1 \cdot 10^{-6}$  г радия. Наиболее опасны  $\gamma$ -лучи и нейтроны. Степени вредного воздействия на человека  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей приблизительно относятся как 1:100:1000.

Тем не менее рентгеновское и  $\gamma$ -излучения в ряде случаев показали хорошие результаты при лечении раковых заболеваний, так как злокачественные клетки разрушаются под действием облучения легче, чем нормальные. В лучевой терапии нашли применение радионуклиды  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  и др.  $\gamma$ -Лучи обеззараживают воду и пищевые продукты. Инертный газ радон входит в состав минеральных вод, находящихся применение в медицине (радоновые ванны).

Установлено, что тело человека содержит около 0,08 г  $^{40}\text{K}$  и  $1 \cdot 10^{-10}$  г Ra, которые дают каждую секунду около 4 тыс.  $\alpha$ -распадов и 20 тыс.  $\beta$ -распадов. Кроме того, космические лучи вызывают образование в теле человека радиоактивных элементов, в частности радиоуглерода (изотопа  $^{14}\text{C}$ ), дающего около 300  $\beta$ -распадов в секунду.

Общее содержание урана в организме человека  $2 \cdot 10^{-6}$  г. При более высоких концентрациях начинает проявляться радиационно-токсическое воздействие продуктов его распада на организм.

Искусственная радиоактивность связана с ядерными реакциями, осуществляющимися при бомбардировке ядер химических элементов нейтронами, протонами,  $\alpha$ -частицами и другими легкими ядрами. Впервые ядерные превращения осуществил Резерфорд в 1919 г.:



В 1939 г. было установлено, что ядра урана могут делиться под влиянием тепловых нейтронов ( $n$ ):



Образующиеся ядра криптона и бария подвергаются дальнейшему радиоактивному распаду. В результате такой цепной реакции 1 кг  $^{235}\text{U}$  дает  $8,4 \cdot 10^{10}$  кДж энергии, что соответствует энергии сгорания 2000 т каменного угля. Еще большая энергия освобождается в термоядерных реакциях, в основе которых лежит слияние (синтез) атомных ядер. Так, из ядер водорода при температурах выше миллиона градусов образуются ядра гелия:



При этом выделяется  $6,44 \cdot 10^{11}$  кДж энергии на 1 кг водорода.

## Глава 12

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ.

# КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### 12.1. Электрод. Гальванический элемент

Химические реакции связаны с переходами электронов между химическими частицами (атомами, молекулами, ионами и т. д.). Поэтому наложение на реакционное пространство электрического поля может вызвать качественно новые химические превращения.

Химическая и электрическая энергия способны взаимно превращаться друг в друга. Эти процессы и являются предметом изучения электрохимии. Так, в электролитических ваннах (электролизерах) электрическая энергия вызывает химические превращения, в то время как в химических источниках тока (гальванических элементах, аккумуляторах) энергия химических реакций превращается в электрическую. В обоих случаях протекают окислительно-восстановительные реакции, называемые электрохимическими. Акты окисления и восстановления разделены при этом в пространстве и осуществляются на поверхности электродов. Электроды — это выполненные из металла или другого токопроводящего материала пластины (стержни), погруженные в раствор электролита и включенные в электрическую цепь. Если на электроды электролитической ванны подать напряжение, то имеющиеся в электролите катионы будут двигаться к электроду, заряженному отрицательно (катоде) и восстанавливаться на нем (принимать электроны). Соответственно анионы будут окисляться на аноде, заряженном положительно. В этом заключается суть процесса электролиза.

В химическом источнике тока полярность электродов иная. Электроны будут протекать по проводнику, соединяющему электроды, от отрицательного полюса (анода) к положительному (катоде). Как видно, в этом устройстве анод, по сути дела, формируется анионами, передающими электроны во внешнюю цепь при окислении. На катоде, соответственно, осуществляется восстановление катионов.

Рассмотрим более подробно принцип действия простейшего электрода — металлической пластинки, погруженной в раствор ее соли. На границе раздела фаз электрода и электролита образуется двой-

ной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала. Возникновение такого слоя обусловлено тем, что активные металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (Zn, Fe, Cd и т. д.), способны выбрасывать в раствор катионы, создавая на поверхности металла избыток электронов. У пассивных металлов (Cu, Ag и др.) выход катионов в раствор почти не происходит. Наоборот, на поверхности металла в данном случае, будет преобладать адсорбция катионов металла из раствора.

Крайне инертные благородные металлы (Pt, Au и др.) способны избирательно адсорбировать из раствора, не содержащего катионы данного металла, другие атомы, молекулы или ионы. Например, платиновый электрод, покрытый для увеличения поверхности тонким слоем платиновой черни (рыхлой платины), эффективно поглощает водород. При насыщении его молекулярным водородом устанавливается равновесие  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ . При погружении такого электрода в раствор, содержащий катионы  $\text{H}^+$  устанавливается новое равновесие:  $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$  и в конечном счете  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ .

Потенциал платинового электрода зависит от концентрации катионов водорода и давления газообразного водорода над раствором.

Для определения окислительно-восстановительных потенциалов различных систем в качестве потенциала сравнения, условно принятого за нуль, выбран потенциал нормального водородного электрода (концентрация  $\text{H}^+$  в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 1 моль/л, давление газообразного  $\text{H}_2$  — 101 325 Па, температура 298 К).

Если цинковую и медную пластинку погрузить соответственно в растворы  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ , то, собрав электрическую цепь, получим гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 12.1).

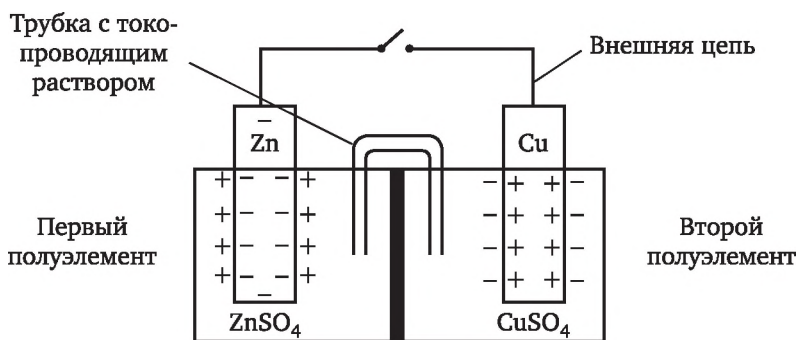


Рис. 11.1. Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби

На поверхности электродов будут возникать двойные электрические слои, обусловленные тем, что Zn, как активный металл испускает катионы в раствор, а Cu адсорбирует на поверхности катионы меди. При замыкании внешней цепи вследствие разности потенциалов цинкового и медного электродов, электроны с цинковой пластинки будут перемещаться на медную, что приведет к нарушению равновесия в их двой-

ных электрических слоях. Обе системы:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  будут стремиться к восстановлению равновесия за счет дальнейшего окисления цинка и восстановления катионов меди:



Таким образом, прохождение тока во внешней цепи будет связано с растворением цинковой пластинки и осаждением чистой меди на медной пластинке. Во внутреннем участке цепи анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  перемещаются от медного электрода к цинковому. Суммарный процесс, протекающий в гальваническом элементе  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ , описывается уравнением:  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ . Разность потенциалов электродов называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента ( $E$ ):  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ . ЭДС положительна, если токообразующая реакция протекает самопроизвольно.

Потенциалом любого исследуемого электрода (электродным потенциалом) называется ЭДС гальванического элемента, образованного этим электродом и нормальным водородным электродом.

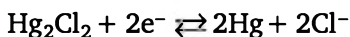
Электродный потенциал вычисляется по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]},$$

где  $E^0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары (например,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ );  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·град);  $T$  — абсолютная температура в шкале Кельвина ( $T = 273 + t$  °C);  $n$  — число электронов, приобретаемых окисленной формой,  $F$  — постоянная Фарадея (см. параграф 11.3); [окисл.] и [восст.] — концентрации окисленной и восстановленной формы соответственно. При стандартной температуре (298 К)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]},$$

В качестве электрода сравнения при определении ЭДС часто вместо стандартного водородного электрода используется каломельный электрод, представляющий собой металлическую пластинку (Pt или другой инертный металл), погруженную в пасту из ртути и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , залитую насыщенным раствором хлорида калия ( $\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ ). Электродная реакция:



Потенциал каломельного электрода по отношению к нормальному водородному электроду определяется соотношением

$$E_{\text{кал}} = E_{\text{кал}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-].$$

При 25°C  $E_{\text{кал}} = 0,2548 \text{ В}$ .

В процессе работы гальванического элемента электроды поляризуются, что уменьшает их ЭДС. В случае элемента  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$  растворение цинкового электрода приводит к накоплению  $\text{Zn}^{2+}$  в приэлектродном слое — потенциал цинка повышается. Концентрация же катионов  $\text{Cu}^{2+}$  у медного электрода уменьшается — потенциал меди понижается.

Изменение потенциала электрода, связанное с изменением концентрации потенциалопределяющего иона называется **концентрационной поляризацией**. Если же  $E$  изменяется вследствие адсорбции на нем какого-либо инородного вещества, изменяющего химическую природу электрода, то такая поляризация называется химической. Так, в элементе Вольта  $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$  протекают реакции:

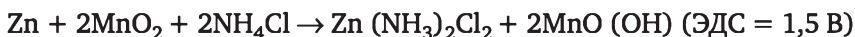
- $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$  (на отрицательном электроде);
- $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$  (на положительном электроде).

Медный электрод при этом насыщается водородом, потенциал которого более низкий, чем потенциал медного электрода.

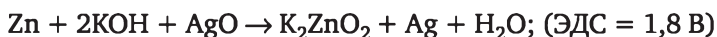
При использовании гальванических элементов важной задачей является устранение поляризации электродов (деполяризация). Например, концентрационную поляризацию можно уменьшить за счет перемешивания электролита. Химическую поляризацию снижают введением реагентов, вступающих в реакцию с веществами, вызывающими поляризацию (деполяризаторов). В частности, водородная поляризация снижается добавлением в электролит окислителей ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.).

## 12.2. Химические источники тока

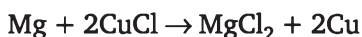
Гальванические элементы относят к числу первичных источников тока, заключенные в них вещества используются один раз. Наряду с упомянутыми выше устаревшими элементами Даниэля-Якоби и Вольта известен ряд новых элементов. В основе элемента Лекланше лежит электрохимическая система  $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$ . Отрицательным электродом в этих батареях является цинк, а положительным  $\text{MnO}_2$ , запresseованный в угольный стержень. Токообразующая реакция:



Серебряно-цинковый элемент  $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{AgO}$ :



Медно-магниевый элемент  $\text{Mg}|\text{MgCl}_2|\text{CuCl}$ :



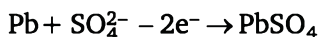
Ко вторичным источникам тока относятся обратимые гальванические элементы — аккумуляторы, которые заряжаются пропусканием



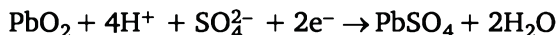
через них тока от внешней цепи и разряжаются в процессе эксплуатации. На практике используются свинцовый (кислотный) и железно-никелевый (щелочной) аккумуляторы.

В свинцовом аккумуляторе  $\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$  в качестве электролита используется 30 %-й раствор серной кислоты. В режиме разрядки протекают реакции:

- на аноде (заряжен отрицательно):



- на катоде (заряжен положительно):



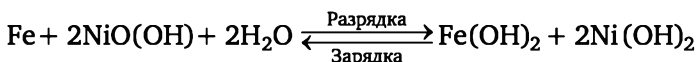
Суммарно:



ЭДС  $\approx 2\text{В}$ . При падении ЭДС до 1,8 В аккумулятор разряжен и нуждается в подзарядке, в процессе которой реакция протекает в обратном направлении.

Свинцовый аккумулятор характеризуется высоким коэффициентом отдачи подведенной энергии (до 80 %).

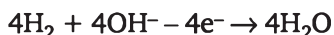
Железно-никелевый аккумулятор содержит в качестве отрицательного электрода губчатое железо, а в качестве положительного —  $\text{NiO}(\text{OH})$ . Электролит — 30 %-й раствор  $\text{NaOH}$ . Процесс разрядки и зарядки описывает уравнение:



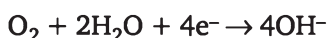
При эксплуатации происходит разрядка с понижением ЭДС от 1,3 В до 1,0 В, после чего необходима зарядка от внешней цепи. Коэффициент отдачи железно-никелевого аккумулятора — 50 %.

Вариантом химического источника тока является **топливный элемент**, в котором химическая энергия сгорания топлива превращается в электрическую. Наиболее распространенный водородно-кислородный элемент состоит из двух замкнутых в цепь электродов с сильно развитой поверхностью, погруженных в раствор щелочи.

К поверхности одного электрода подводится топливо ( $\text{H}_2$ ), а другого — окислитель ( $\text{O}_2$ ). На отрицательном электроде происходит окисление топлива:



а на положительном электроде — восстановление окислителя:



Суммарно:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .



В качестве топлива используют также СО, водяной и генераторные газы.

Топливные элементы дают постоянный ток низкого напряжения, что делает возможным их использование на транспорте, в электротехнике и других областях.

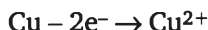
### 12.3. Электролиз

Окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называется **электролизом**.

Рассмотрим работу электролитической ванны с раствором  $\text{CuSO}_4$  и двумя медными электродами. При наложении напряжения на электроде, заряженном отрицательно (катоде), пойдет восстановление катионов  $\text{Cu}^{2+}$ :



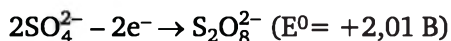
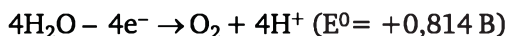
На аноде, заряженном положительно, вследствие нарушения равновесия в двойном электрическом слое будет осуществляться переход ионов в раствор (окисление меди):



В растворе под действием электростатического поля катионы  $\text{Cu}^{2+}$  перемещаются к катоду, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  — к аноду.

Кроме способных к окислению ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе содержатся молекулы воды, поэтому теоретически возможны следующие реакции:

- на аноде:



- на катоде:

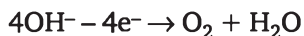
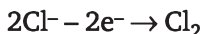


Однако общая закономерность этих процессов такова, что на аноде легче окисляются те атомы, молекулы и ионы, потенциалы которых наиболее низкие, а на катоде восстанавливаются те частицы, потенциалы которых в данных условиях наиболее высокие. Судя по потенциалам, в рассматриваемой системе на аноде будет окисляться медь, а на катоде будет идти процесс восстановления катионов меди.

Если потенциал анодного металла окажется выше потенциалов содержащихся в электролите ионов или молекул, то анод будет проводить электроны без растворения за счет окисления этих частиц.

При электролизе солей очень активных металлов, способных вытеснять водород даже из воды (щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия), на катоде будет выделяться водород. В случае же электролиза солей других металлов на катоде выделяется металл.

По восстановительной способности в условиях электролиза водных растворов анионы располагаются в ряд:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{NO}_3^{2-} < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Поэтому при электролизе раствора NaCl на аноде будут разряжаться ионы  $\text{Cl}^-$ , а при электролизе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — ионы гидроксид-иона:



Первый закон Фарадея устанавливает связь между количеством прошедшего через электролит электричества ( $Q$ , Кл) и массой вещества ( $m$ , г), вступившего в реакцию, или образовавшегося в результате электролиза:

$$m = \frac{MQ}{nF},$$

где  $M$  — молярная масса вещества,  $n$  — число электронов, отданных или присоединенных в результате электрохимической реакции,  $F$  — постоянная Фарадея — количество электричества, необходимое для превращения или получения одного моля эквивалента вещества (96 493 Кл/моль).  $Q$  (в кулонах) равен произведению силы тока (в Амперах,  $A$ ) на время (в секундах).

Электролиз применяется для получения и очистки многих металлов (щелочных, щелочноземельных, Al, Be, Mg и др.), фтора, хлора, гидроксида натрия. Для очистки таких металлов как Cu, Ag, Au, Fe, Pb, Sn широко используется электролиз с растворимым анодом.

Областью прикладной электрохимии является гальванотехника, объединяющая два направления: гальваностегию (получение гальванических покрытий на металлах) и гальванопластику (получение металлических копий с рельефных поверхностей).

Электрохимическое покрытие изделий (катод) осуществляется как с растворимым анодом (цинкование, никелирование, серебрение, лужение), так и с нерастворимым анодом (хромирование, золочение).

Действием анодного тока осуществляется травление, полирование и пассивация металлов.

## 12.4. Коррозия металлов

Коррозией называется самопроизвольно протекающий процесс химического разрушения металлов под действием окружающей среды. По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию. Химическая коррозия — это окисление металла, не сопровождающееся протеканием электрического тока. Она имеет

место при воздействии на металл кислорода, хлора, оксидов азота и серы, а также других агрессивных газов (газовая коррозия), органических жидкостей — нефти, бензина, бензола и др. (коррозия в неэлектролитах). Обычно их коррозионное действие обусловлено агрессивными примесями (оксиды серы, галогеноводороды и т. д.), образующимися в процессе технологического использования.

Электрохимическая коррозия связана с разрушением металла в среде электролита, в частности, в результате анодного растворения металла. В качестве электролита может выступать тонкая пленка адсорбированной воды, почвенные воды, вода в резервуарах и т. д.

Коррозионно уязвимыми являются, прежде всего, контакты разнородных металлов с различными потенциалами, а также контакты однородных металлов, подвергшихся разной механической или термической обработке, места загрязненные электролитами. Причиной коррозии являются самопроизвольно возникающие локальные микрогальванические элементы. Участки с более отрицательными потенциалами будут выполнять роль анодов и начнут растворяться. На катодных участках будет параллельно идти восстановление. Так, железо будет разрушаться в месте контакта с медью. По электрохимическому механизму протекают атмосферная, почвенная коррозия, а также коррозия под действием электролитов и блуждающего тока. Источниками последнего являются установки, работающие на постоянном токе (электросварочные аппараты, электротранспорт, метро и т. д.). В поверхностных слоях металла могут появляться локальные коррозионные повреждения в виде язв и точек (питтинговая коррозия).

Применяются различные методы защиты металлов от коррозии. Против коррозии, вызываемой почвами, морской водой и агрессивными химическими средами, наиболее эффективны катодная и протекторная защита (электрохимические способы). В этих электрохимических системах защищаемая конструкция является катодным участком. К аноду источника тока присоединяется железный лом, помещенный в ту же среду. В протекторной защите в качестве анода (протектора) используется более активный металл (алюминий, цинк, некоторые сплавы).

Для защиты сооружений от разрушения блуждающими токами используют электродренаж, соединяя проводниками анодные участки сооружения с источниками таких токов, например, с железнодорожными рельсами. Таким образом устраняется разность потенциалов земля — рельс.

Широкое распространение получили защитные покрытия: металлические (цинкование, никелирование, меднение, лужение и др.), органические (лаки, краски, смолы), неорганические (пленки фосфатов, оксидов). Используются также ингибиторы коррозии: парофазные (карбонат моноэтаноламина, производные аминов, смеси аминов и нитрита натрия), жидкофазные, оказывающие контактное действие (эфиры карбоновых кислот, добавки к водным растворам азотистой,

фосфорной, хромовой, бензойной и др. органических кислот). Их ингибирующее действие связано с окислительной пассивацией поверхности (нитритами, хроматами), с образованием пленки трудно растворимого соединения (фосфатами), либо с адсорбционными явлениями (солей бензойной кислоты), вследствие чего повышается потенциал металла и замедляется его анодное разрушение.

## Список рекомендуемой литературы

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — 8-е изд. — СПб. : Лань, 2014.
2. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
3. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учебник / Н. Л. Глинка, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
4. *Дрюк, В. Г.* Курс общей, неорганической и бионеорганической химии / В. Г. Дрюк, С. И. Скляр. — Симферополь : ЧП Фактор, 2009.
5. *Дрюк, В. Г.* Курс органической химии. Биологические аспекты / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, В. П. Хиля, Е. П. Кухта. — Симферополь : Таврия, 2001.
6. *Карпетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карпетьянц, С. И. Дракин. — СПб. : Либроком, 2015.
7. *Карнаухов, О. І.* Загальна хімія / О. І. Карнаухов, В. А. Копілевич, С. І. Скляр [та ін.]. — К.: Фенікс, 2005.
8. *Копілевич В. А.* Загальна та неорганічна хімія / В. А. Копілевич, О. І. Карнаухов, С. І. Скляр [та ін.]. — К. : Фенікс, 2003.
9. *Оганесян, Э. Т.* Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э.Т. Оганесян, В.А. Попков, Л.И. Щербакова, А.К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 448 с.
10. *Скляр, С. И.* Задания для самостоятельной работы по общей и неорганической химии : учеб.-метод. пособие / С.И. Скляр, М.Е. Сычевский. — 2-е изд., перераб. и доп. — Симферополь : АБиП КФУ, 2016.
11. *Хаханина, Т. И.* Неорганическая химия / Т. И. Хаханина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
12. *Цитович, И. К.* Курс аналитической химии / И. К. Цитович. — М. : Высшая школа, 1994.

## Предметный указатель

Авогадро число, 64  
Азеотропная смесь, 122  
Азидоводородная кислота, 135  
Азот, 134  
Азота оксиды, 138  
Азотистая кислота, 140  
Азотистый ангидрид, 141  
Азотная кислота, 140  
Алюминий, 190  
    гидроксид, 48, 58, 199  
    оксид, 199  
    соли, 199, 201  
    хлорид, 198  
Алюмосиликаты, 200  
Алюмотермия, 200  
Амальгамы, 227  
Амиды, 136, 142  
Аминокомплексы, 205  
Аммиак, 63, 136, 144  
Аммония соли, 85, 136  
Аррениуса уравнение, 75  
Атома строение, 14  
Атомная масса, 64  
Барий, 183  
Бериллий, 183  
Берлинская лазурь, 238  
Бертолетова соль, 125  
Бор, 190  
Бораты, 193  
Борная кислота, 193  
Борный ангидрид, 192  
Бром, 126  
Броматы, 127  
Бромная кислота, 128  
Бура, 193  
Валентность, 35  
Ванадий, 231

Ван-дер-Ваальса силы, 54  
Вода  
    диссоциация, 61  
    жесткость, 187  
Водород, 96  
Водородный показатель, 62  
Вольфрам, 232  
Восстановители, 89  
Восстановление, 87  
Галогенангидриды, 50  
Галогеноводороды, 121  
Галогены, 120  
Гибридизация орбиталей, 25, 108  
Гидразин, 137  
Гидратация, 56  
Гидриды, 47  
Гидрокарбонаты, 161  
Гидроксиламин, 137  
Гидролиз, 83  
Гипохлориты, 124  
Графит, 54, 158  
Дейтерий, 98  
Дигидрофосфат натрия, 152  
Дисерная кислота, 114  
Дитионистая кислота, 116  
Дихроматы, 233  
Изомерия, 113, 208  
Изотопы, 14  
Изоциановая кислота, 163  
Имиды, 141  
Индукционный эффект, 37  
Инертные газы, 243  
Ионное произведение воды, 62  
Ионы, 30, 40, 56  
Йод, 126, 128  
Кадмий, 226  
Калий, 174, 180  
    перманганат, 88, 90  
    супероксид, 107  
Кальций, 183  
    гидроксид, 184  
    карбид, 184  
    карбонат, 167  
Карбамид (мочевина), 162  
Карбаминовая кислота, 161  
Карбонилы, 159



Катализ, 76  
Квантовые числа, 16  
Кварц, 168, 171  
Квасцы, 199  
Кислород, 99  
Кислота, 47, 60  
Клатраты, 158  
Кобальт, 237  
Комплексные (координационные) соединения, 203  
 $\pi$ -Комплексы, 204, 207  
Константа  
    кислотности, 61  
    нестойкости, 207  
    скорости, 73  
    устойчивости, 207  
    химического равновесия, 79  
Координационное число, 208  
Кремний, 156, 166  
Кристаллическая решетка, 53  
Кристаллогидраты, 57  
Кристаллосольваты, 180  
Купорос медный, 118, 223  
Лиганд, 48  
Литий, 174  
    алюмогидрид, 47, 98  
    гидрид, 47, 98, 178  
Магний, 183  
Марганец, 235  
Метаборные кислоты, 192  
Металлы  
    переходные, 202  
    щелочноземельные, 183  
    щелочные, 174  
Метан, 159, 165  
Метафосфаты, 150  
Метод  
    валентных связей, 23  
    молекулярных орбиталей, 23, 42  
Молекула, 14  
    дипольный момент, 38  
    неполярная, 38  
    полярная, 38  
Молекулярная масса, 64  
Молибден, 232  
Моль, 64  
Молярная масса, 64

Мышьяк, 158  
Натрий, 175  
амид, 137  
    гидрокарбонат, 181  
    гидроксид, 47, 179  
    гидрофосфат, 152, 154  
Нейтрон, 15  
Нернста уравнение, 91  
Никель, 237  
Нитраты, 143  
Нитриты, 143  
Озон, 107  
Окисление, 87  
Окислители, 88  
Оксиды, 47  
Олеум, 113  
Олово, 173  
Орбиталь  
    атомная, 15  
    гибридизованная, 25  
    молекулярная, 25, 42  
    несвязывающая, 44  
    разрыхляющая, 44  
    связывающая, 43  
Осмий, 243  
Основание, 47  
Палладий, 237  
Паули принцип, 17  
Пероксид водорода, 102  
Пероксидисерная кислота, 103  
Пирофосфорная кислота, 149  
Плавиковая кислота, 122  
Платина, 241  
Позитрон, 245  
Полиморфизм, 54  
Полисульфиды металлов, 111  
Полифосфорные кислоты, 149  
Полупроводники, 34  
Потенциал окислительно-восстановительный (электродный), 89, 249  
Протон, 15  
Равновесие химическое, 58, 78  
Радикалы свободные, 40, 93  
Растворимость, 55  
Растворы, 55, 64  
Реакции  
    классификация, 81

окислительно-восстановительные, 87  
серебряного зеркала, 224  
цепные, 93  
Роданистоводородная кислота, 163  
Ртуть, 227  
Рубидий, 178  
Рубин, 208  
Рутений, 237  
Силоксаны, 171  
Стекло, 171  
Степень  
гидролиза, 86  
окисления, 36  
Стехиометрия, 64  
Стронций, 183  
Сулема, 230  
Сульфаты, 118  
Сурьма, 155  
Таллий, 190  
Теория  
кислот и оснований, 60  
координационная, 204  
кристаллического поля, 210  
поля лигандов, 213  
резонанса, 39  
Теплота  
гидратации ионов, 176  
образования вещества, 69  
растворения, 59  
Термохимия, 68  
Тиосерная кислота, 116  
Тиокарбамид (тиомочевина), 162  
Титан, 230  
Турнбулева синь, 238  
Углерод, 156  
аллотропные формы, 54, 158  
диоксид, 29, 160  
оксид, 160  
Угольная кислота, 160  
Фактор эквивалентности, 65  
Фарадея закон, 264  
Ферроцен, 215  
Фосген, 160  
Фосфаты, 152  
Фосфин, 148  
Фосфиты, 151

Фосфор, 146

Фосфористая кислота, 151

Фосфорная кислота, 152

Фосфорный ангидрид, 151

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

*Учебное издание*

**Скляр Степан Иванович,  
Дрюк Валерий Григорьевич,  
Шульгин Виктор Федорович**

## **ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 20,41

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)