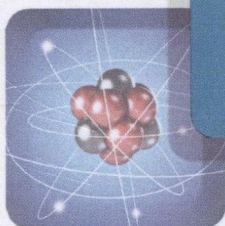
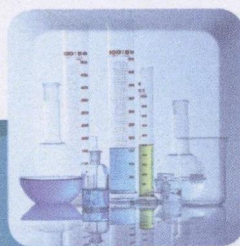


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

По редакции Э. Т. Оганесяна
УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

 **Юрайт**
издательство

УМО ВО рекомендует

biblio-online.ru

**Э. Т. Оганесян, В. А. Попков,
Л. И. Щербакова, А. К. Брель**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

Под редакцией профессора Э. Т. Оганесяна

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов фармацевтических
высших учебных заведений*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2022

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

ОЗ6

Авторы:

Оганесян Эдуард Тоникович — профессор, доктор фармацевтических наук, заведующий кафедрой органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института — филиала Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России, заслуженный работник высшей школы;

Попков Владимир Андреевич — профессор, доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова; лауреат премии Президента Российской Федерации в области образования, действительный член Российской академии образования;

Щербакова Лариса Ивановна — доцент, кандидат фармацевтических наук, заведующая кафедрой неорганической, физической и коллоидной химии Пятигорского медикофармацевтического института—филиала Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России;

Брель Анатолий Кузьмич — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России.

Рецензенты:

Прокопов А. А. — доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета имени А. И. Евдокимова;

Погребняк А. В. — профессор кафедры неорганической, физической и коллоидной химии Пятигорского медико-фармацевтического института — филиала Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России.

Оганесян, Э. Т.

ОЗ6

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, 2022. — 447 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-9916-6994-8

Предлагаемая книга — первый в отечественной литературе учебник, предназначенный для студентов фармацевтических высших учебных заведений.

Учебник состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен теоретическим основам общей и неорганической химии. Учитывая специфику преподавания химических дисциплин при подготовке специалистов в области фармации, особое внимание уделено строению вещества и кинетике процессов. Во втором разделе излагается химия элементов с позиций современных представлений о строении атома и теории химической науки. Материал глав по неорганической химии изложен в соответствии с длиннопериодным вариантом периодической системы. Здесь также освещена биологическая роль элементов и лекарственных препаратов на их основе.

В учебнике учтены методические особенности преподавания неорганической химии в ряде фармацевтических и химических высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

© Оганесян Э. Т., Попков В. А.,
Щербакова Л. И., Брель А. К., 2016
© ООО «Издательство Юрайт», 2022

ISBN 978-5-9916-6994-8

Оглавление

Предисловие	8
Введение	11

Раздел I ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 1. Важнейшие понятия неорганической химии.	
Классификация и номенклатура неорганических соединений	15
1.1. Атомно-молекулярная теория	15
1.2. Основные законы химии	16
1.3. Валентность. Эквивалент. Закон эквивалентов	20
1.4. Химические формулы и уравнения	23
1.5. Основные классы неорганических соединений	24
Резюме	30
<i>Вопросы и задания</i>	30
Глава 2. Периодический закон и периодическая система элементов	
Д. И. Менделеева	32
2.1. Открытие периодического закона	32
2.2. Структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева	34
2.3. Значение периодической системы и периодического закона Д. И. Менделеева	37
Резюме	40
<i>Вопросы и задания</i>	40
Глава 3. Строение атома, ядра атомов. Периодическая система как естественная классификация элементов по строению электронных оболочек	
41	
3.1. Субатомные частицы	41
3.2. Квантовые числа и атомные орбитали	44
3.3. Многоэлектронные атомы	49
3.4. Строение атомов элементов больших периодов	52
3.5. Свойства элементов	57
3.6. Свойства простых веществ, гидридов, галагенидов и оксидов	61
Резюме	65
<i>Вопросы и задания</i>	65
Глава 4. Природа химической связи и строение молекул	
66	
4.1. Основные характеристики химической связи	66
4.2. Ковалентная связь. Свойства ковалентной связи	68
4.3. Способы формирования ковалентной связи	69
4.4. Кривая потенциальной энергии для молекулы	72
4.5. Метод валентных связей	72
4.6. Насыщаемость и направленность ковалентной связи	76
4.7. Кратность связи. Делокализация	80
4.8. Донорно-акцепторные ковалентные связи	82

4.9. Понятие о методе молекулярных орбиталей.....	83
4.10. Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей.....	91
4.11. Полярность молекул и поляризуемость связи.....	92
4.12. Ионная связь.....	94
4.13. Металлическая связь.....	97
4.14. Межмолекулярное взаимодействие.....	98
4.15. Водородная связь.....	99
Резюме.....	100
Вопросы и задания.....	101
Глава 5. Агрегатное состояние веществ	102
5.1. Твердое состояние.....	102
5.2. Кристаллические решетки.....	103
5.3. Аморфное состояние.....	108
5.4. Жидкое состояние.....	108
5.5. Газообразное состояние.....	109
Резюме.....	110
Вопросы и задания.....	110
Глава 6. Введение в теорию химических процессов.....	111
6.1. Основные понятия термодинамики. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.....	111
6.2. Энтропия.....	115
6.3. Стандартная энергия Гиббса образования.....	116
6.4. Химическое равновесие.....	118
6.5. Скорость химических реакций.....	121
6.6. Катализ.....	130
Резюме.....	132
Вопросы и задания.....	132
Глава 7. Растворы	133
7.1. Общая характеристика. Концентрация растворов.....	133
7.2. Растворимость.....	135
7.3. Механизмы процессов растворения в жидких растворах.....	137
7.4. Растворимость газов.....	139
7.5. Идеальный раствор. Законы разбавленных растворов.....	140
7.6. Осмос.....	143
Резюме.....	144
Вопросы и задания.....	145
Глава 8. Электролитическая диссоциация и ионные равновесия в растворе	146
8.1. Электрическая проводимость водных растворов. Электролиты.....	146
8.2. Степень диссоциации.....	147
8.3. Ионизация воды. Водородный показатель.....	152
8.4. Представления о кислотах и основаниях.....	153
8.5. Кислотно-основная ионизация. Нейтрализация.....	158
8.6. Ионообменные реакции.....	160
8.7. Гидролиз солей.....	162
Резюме.....	166
Вопросы и задания.....	166
Глава 9. Окислительно-восстановительные реакции	167
9.1. Степень окисления.....	167
9.2. Сущность окисления-восстановления.....	169
9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	170
9.4. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	174
9.5. Направление окислительно-восстановительных реакций.....	175

9.6. Электролиз	182
Резюме.....	187
Вопросы и задания.....	187

Глава 10. Комплексные соединения	188
10.1. Координационные комплексы	188
10.2. Координационная теория Вернера.....	189
10.3. Типы лигандов.....	191
10.4. Координационное число и геометрия комплексных соединений	191
10.5. Классификация комплексных соединений	193
10.6. Номенклатура комплексных соединений	194
10.7. Изомерия координационных соединений	195
10.8. Природа химической связи в комплексных соединениях	197
10.9. Устойчивость комплексов	201
10.10. Значение комплексных соединений.....	202
Резюме.....	202
Вопросы и задания.....	203

Раздел II ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 11. Водород. Вода. Пероксид водорода.....	207
11.1. Строение атома водорода. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	207
11.2. Способы получения и применение водорода.....	208
11.3. Свойства водорода.....	209
11.4. Вода.....	212
11.5. Методы очистки воды	213
11.6. Пероксид водорода	214
Резюме.....	216
Вопросы и задания.....	216

Глава 12. Общий обзор металлов	217
12.1. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и общие свойства металлов	217
12.2. Коррозия металлов.....	221
Резюме.....	222
Вопросы и задания.....	222

Глава 13. Элементы 1-й группы. Щелочные металлы	224
13.1. Общая характеристика.....	224
13.2. Получение щелочных металлов.....	225
13.3. Свойства щелочных металлов.....	226
13.4. Соединения щелочных металлов	229
Резюме.....	233
Вопросы и задания.....	233

Глава 14. Элементы 2-й группы	234
14.1. Общая характеристика.....	234
14.2. Бериллий.....	235
14.3. Магний.....	238
14.4. Щелочно-земельные металлы	240
14.5. Кальций	242
Резюме.....	245
Вопросы и задания.....	245

Глава 15. Элементы 3–5-й групп	246
15.1. Общая характеристика <i>d</i> -элементов	246
15.2. Элементы 3-й группы	248
15.3. Элементы 4-й группы	250
15.4. Элементы 5-й группы	253
15.5. О лантаноидах и актиноидах	255
Резюме	256
<i>Вопросы и задания</i>	256
Глава 16. Элементы 6-й группы	257
16.1. Общая характеристика	257
16.2. Хром	259
Резюме	265
<i>Вопросы и задания</i>	265
Глава 17. Элементы 7-й группы	266
17.1. Общая характеристика	266
17.2. Марганец	267
Резюме	273
<i>Вопросы и задания</i>	273
Глава 18. Элементы 8–10-й групп	274
18.1. Общая характеристика	274
18.2. Железо	275
18.3. Кобальт и никель	281
18.4. Платиновые металлы	285
Резюме	288
<i>Вопросы и задания</i>	289
Глава 19. Элементы 11-й группы	290
19.1. Общая характеристика	290
19.2. Соединения меди	292
19.3. Соединения серебра	295
19.4. Соединения золота	296
Резюме	298
<i>Вопросы и задания</i>	298
Глава 20. Элементы 12-й группы	299
20.1. Общая характеристика	299
20.2. Соединения цинка	301
20.3. Биологическая роль цинка и кадмия	302
20.4. Соединения ртути	302
Резюме	305
<i>Вопросы и задания</i>	305
Глава 21. Элементы 13-й группы	306
21.1. Общая характеристика	306
21.2. Бор	308
21.3. Алюминий	315
Резюме	319
<i>Вопросы и задания</i>	320
Глава 22. Неметаллы в периодической системе	321
Резюме	323
<i>Вопросы и задания</i>	324

Глава 23. Элементы 14-й группы	325
23.1. Общая характеристика.....	325
23.2. Углерод.....	326
23.3. Кремний.....	335
23.4. Подгруппа германия	341
Резюме.....	345
<i>Вопросы и задания.....</i>	<i>345</i>
Глава 24. Элементы 15-й группы	346
24.1. Общая характеристика.....	346
24.2. Азот	347
24.3. Аммиак.....	349
24.4. Оксиды азота	355
24.5. Азотистая и азотная кислоты	359
24.6. Фосфор	363
24.7. Кислородные соединения фосфора.....	367
24.8. Мышьяк. Сурьма. Висмут.....	372
Резюме.....	380
<i>Вопросы и задания.....</i>	<i>380</i>
Глава 25. Элементы 16-й группы	381
25.1. Общая характеристика.....	381
25.2. Кислород	383
25.3. Сера.....	389
25.4. Сероводород.....	392
25.5. Галогениды серы	394
25.6. Соединения серы(IV). Сернистая кислота.....	395
25.7. Соединения серы(VI). Серная кислота	399
25.8. Селен и теллур.....	405
Резюме.....	408
<i>Вопросы и задания.....</i>	<i>408</i>
Глава 26. Элементы 17-й группы	409
26.1. Общая характеристика галогенов	409
26.2. Получение галогенов и их свойства.....	411
26.3. Гидриды. Галогениды	415
26.4. Кислородные соединения галогенов.....	421
Резюме.....	428
<i>Вопросы и задания.....</i>	<i>428</i>
Глава 27. Элементы 18-й группы	429
27.1. Общая характеристика.....	429
27.2. Соединения благородных газов.....	431
Резюме.....	434
<i>Вопросы и задания.....</i>	<i>435</i>
Понятийный словарь	436
Рекомендуемая литература	447

Предисловие

Среди химических дисциплин ведущая роль принадлежит общей и неорганической химии, закладывающей прочную теоретическую основу для последующего изучения аналитической, физической, органической и фармацевтической химии.

Предлагаемая книга — первый в отечественной литературе учебник, предназначенный для студентов фармацевтических высших учебных заведений.

Учебник состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен теоретическим основам общей и неорганической химии. Учитывая специфику преподавания химических дисциплин при подготовке специалистов в области фармации, особое внимание уделено строению вещества и кинетике процессов. В учебнике освещены современные номенклатурные правила, рекомендуемые Международным союзом теоретической и прикладной химии — ИЮПАК (IUPAC). Целесообразность изложения данного материала оправдана с точки зрения преемственности преподавания: в Государственной фармакопее XII издания, а также в курсе фармацевтической химии номенклатура неорганических лекарственных препаратов приводится в соответствии с правилами ИЮПАК.

Во втором разделе излагается химия элементов с позиций современных представлений о строении атома и теории химической науки. Материал глав по неорганической химии изложен в соответствии с длиннопериодным вариантом периодической системы. Здесь также освещена биологическая роль элементов и лекарственных препаратов на их основе.

В учебнике учтены методические особенности преподавания неорганической химии в ряде фармацевтических и химических высших учебных заведений.

После освоения дисциплины «Общая и неорганическая химия» студент должен:

знать

- номенклатуру неорганических соединений ИЮПАК;
- современную квантово-механическую модель атома;
- периодический закон, периодическую систему элементов Д. И. Менделеева;
- химическую связь (типы химической связи, ее основные параметры; основные положения метода валентных схем и метода молекулярных орбиталей);
- строение комплексных соединений, их свойства, устойчивость, теорию, объясняющую окраску;
- термодинамическую классификацию систем, функции состояния U , H , S , G ;

- химическое равновесие, закон действующих масс для химического и других видов равновесий;
- условия смещения химических равновесий;
- понятие скорости химических реакций, влияние на нее давления, температуры, катализаторов, ферментов;
- растворы и процессы, протекающие в водных растворах;
- строение воды, особенность физических свойств воды как универсального растворителя;
- жесткость воды, способы ее устранения;
- применение воды в фармации, медицине;
- биологическую роль воды;
- равновесные процессы в растворах электролитов;
- водородный показатель;
- равновесие в насыщенном растворе малорастворимых электролитов;
- равновесие процесса гидролиза;
- равновесия в растворах комплексных соединений;
- теории кислот и оснований;
- коллигативные свойства растворов;
- семейства элементов $-s$, $-p$, $-d$ и $-f$;
- химические свойства элементов и их соединений;
- зависимость фармакологической активности и токсичности от положения элемента в периодической системе;

уметь

- применять правила номенклатуры ИЮПАК к неорганическим соединениям;
- составлять электронные конфигурации атомов, ионов, электронно-графические формулы атомов и молекул;
- по разности электроотрицательностей определять тип химической связи;
- прогнозировать реакционную способность химических соединений, их устойчивость в зависимости от типа химической связи;
- рассчитывать термодинамические функции состояния системы, тепловые эффекты химических процессов на основе следствий из закона Гесса, энтальпийных диаграмм, таблиц стандартных значений термодинамических величин;
- рассчитывать K_p , равновесные концентрации продуктов реакции и исходных веществ;
- смещать равновесие в растворах электролитов в нужном направлении (подавлять или усиливать гидролиз; подбирать условия для растворения и осаждения осадков и др.);
- теоретически обосновывать химические основы лечебного действия неорганических лекарственных веществ;
- теоретически обосновывать химические основы токсичности химических соединений;
- обосновывать действие антидотов;
- готовить истинные растворы;
- собирать простейшие установки для проведения лабораторных исследований;

владеть

- правилами техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- навыками интерпретации рассчитанных значений термодинамических функций и прогнозирования на их основе возможности осуществления и направления протекания химических процессов;
- техникой экспериментального определения рН растворов при помощи индикаторов и приборов;
- умением использовать значения констант растворимости (ПР), определять продукты реакции;
- техникой химических экспериментов, проведения пробирочных реакций;
- навыками работы с химической посудой и простейшими приборами (аппарат Кишпа, установка для перегонки жидкостей, ареометры для определения плотности растворов, рН-метры);
- методиками измерения значений физических величин и оценки погрешностей измерений;
- простейшими операциями при выполнении качественного анализа.

Для удобства пользования учебником в нем содержатся предметный указатель и понятийный словарь. В дальнейшем планируется издание задачника-практикума по общей и неорганической химии, где будут рассмотрены практические задания и лабораторные работы по каждой теме дисциплины.

Данный учебник рекомендован для фармацевтических вузов (факультетов) и может быть полезен для студентов, обучающихся по естественно-научным направлениям.

Авторы будут признательны всем, кто выскажет свои замечания и пожелания по содержанию учебника (e-mail: edwardov@mail.ru).

Введение

Окружающий нас мир существует независимо от сознания человека и воспринимается в виде бесконечного множества всех существующих объектов и систем, взаимосвязей, отношений и форм движения. Следовательно, мир материален, а все то, что окружает нас, представляет собой различные виды материи. Материя как объективная реальность существует в двух формах: вещество и физическое поле.

Каждый отдельный вид материи, имеющий определенный химический состав и характеризующийся конкретными физическими и химическими свойствами, называется веществом. Следовательно, **вещество** — это материальное образование, состоящее из элементарных частиц, имеющих собственную массу, или массу покоя. В отличие от вещества, **физическое поле** — это материальная среда, в которой осуществляется взаимодействие частиц. Вещество и поле взаимосвязаны и взаимно обусловлены.

Различным видам материи присуща своя форма движения. Так, взаимодействию атомов соответствует химическая форма движения, а взаимодействию нуклонов — ядерно-физическая. В связи с этим каждая естественная наука занимается изучением конкретной формы организации материи и соответствующей ей формой движения.

Химию определяют как науку, изучающую вещества, процессы их превращения и явления, сопровождающие эти превращения.

В самостоятельную науку химия выделилась всего 200 лет назад. Период от середины IV в. до середины XVI в. известен в истории как *период алхимии*. Основной задачей, которую ставили перед собой алхимики, было получение золота и серебра из других металлов с помощью философского камня. Считалось, что сера и ртуть порождают любой металл. Для периода алхимии характерно бурное развитие химического эксперимента. Начиная с XVI столетия алхимия постепенно уступает место другому направлению — лечебной химии, или ятрохимии, основоположником которой был Парацельс (1493—1541). Важнейшим в своем учении Парацельс считал объяснение жизненных процессов с позиций химических процессов. В этот период в качестве лекарств широко используются химические соединения. Парацельс впервые ввел понятие о действующем начале как о химическом веществе. В это же время интенсивно изучались соединения железа, меди, свинца, ртути, сурьмы, мышьяка и др.

С развитием промышленности создавались условия для дальнейшего развития химии; вторая половина XVII в. характеризуется новым направлением, где ведущее место занимает теория флогистона. Несмотря на положительное влияние этой теории на дальнейшее развитие химии, она имела существенные недостатки и была опровергнута великим русским ученым М. В. Ломоносовым (1711—1765). В этот же период выдающиеся открытия

были сделаны и фармацевтами. Так, К. В. Шееле (1742—1786) открыл лимонную, яблочную, щавелевую, молочную, галловую, синильную кислоты, мочевину, глицерин, хлор, марганец, кислород.

В этот же период в России благодаря работам М. В. Ломоносова химическая наука поднялась на качественно новый уровень. Его исследования явились основой для развития количественного анализа. В ряде своих работ М. В. Ломоносов обосновал ведущую роль химии в развитии медицины и фармации.

Исследования русских ученых — основателей отечественных химических школ — А. А. Воскресенского (1809—1880) и З. З. Зинина (1812—1880) — способствовали дальнейшему развитию химии и химической промышленности в России.

В начале XX в. химическая промышленность в России была развита настолько слабо, что почти 2/3 необходимой продукции ввозилось из-за границы. В период Первой мировой войны острая нехватка собственной химической продукции в известной мере способствовала развитию некоторых видов химического производства.

Большая заслуга в развитии отечественной химии принадлежит Е. А. Фаворскому (1860—1945), В. М. Родионову (1878—1954), В. Е. Тищенко (1861—1941), Л. А. Чугаеву (1873—1922), А. Е. Чичибабину (1871—1945), благодаря которым в нашей стране появились необходимые условия для создания мощной и передовой химической индустрии, которая сумела обеспечить все отрасли народного хозяйства необходимой продукцией.

Раздел I

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**



Глава 1

ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- определения понятий: атом, элемент, молекула, моль, аллотропия;
- важнейшие законы химии: постоянство состава, сохранение массы, Авогадро;
- определения понятий: оксиды, основания, кислоты, соли и номенклатурные правила ИЮПАК;

уметь

- рассчитывать валентность атомов элементов, процентное соотношение атомных масс, атомных соотношений;
- составлять простейшие и истинные формулы;

владеть

- навыками интерпретации расчетных данных по конкретным химическим реакциям и прогнозирования на их основе возможности осуществления количественных расчетов технологических процессов.
-

1.1. Атомно-молекулярная теория

Основой всей химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон Д. И. Менделеева и теория химического строения.

Создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения относится к концу XVIII — началу XIX в., т.е. к тому времени, когда в химию были введены количественные методы исследования. Выдающаяся заслуга в этом вопросе принадлежит великому русскому ученому М. В. Ломоносову, который в работе «Основы математической химии» (1741) сформулировал важнейшие положения, как он называл, корпускулярной теории строения вещества. Основные положения этой теории заключаются в следующем.

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц, физически неделимых и обладающих способностью взаимного притяжения; свойства веществ обусловлены свойствами этих частиц — корпускул (молекул).

2. Вещества отличаются по составу корпускул.

3. Корпускулы находятся в непрерывном движении, что обуславливает все изменения веществ.

В основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности), поскольку все вещества состоят из мельчайших частиц. Они имеют либо молекулярную, либо ионную, либо атомную структуру.

1.2. Основные законы химии

Закон сохранения массы. М. В. Ломоносов является первооткрывателем этого закона (1748). В настоящее время он формулируется так: *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

Позже, в 1789 г., независимо от М. В. Ломоносова этот закон был вновь установлен французским химиком А. Л. Лавуазье.

Между массой и энергией существует взаимосвязь, выражаемая уравнением А. Эйнштейна

$$E = mc^2, \quad (1.1)$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света в вакууме.

Из формулы (1.1) ясно, что из-за исключительно большой величины квадрата скорости света ($c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) самые незначительные изменения массы ведут к колоссальному изменению энергии.

Поскольку при химических реакциях выделяется или поглощается энергия, то при определении массы веществ всегда необходимо учитывать убыль или прирост массы в соответствии с поглощенной или выделенной энергией. Современная формулировка закона учитывает неразрывную связь массы и энергии.

Простые и сложные вещества. Химический элемент. Аллотропия. Свойства веществ обусловлены свойством молекул.

Молекула — наименьшая частица вещества, которая сохраняет и обуславливает его химические свойства. Молекулы одного и того же вещества одинаковы по своему составу и свойствам, молекулы различных веществ отличаются как составом, так и строением и свойствами. Молекула представляет собой группу взаимосвязанных в определенной последовательности атомов.

Атом — наименьшая частица химического элемента, обладающая его химическими свойствами, предел химической делимости материи. В состав молекул входит различное число атомов. Если молекула построена из атомов одного и того же вида, то такое вещество называется **простым**, если же молекула состоит из различных видов атомов, то такое вещество называется **сложным**. Так, молекула водорода H_2 состоит из двух атомов водорода, и при разложении этой молекулы можно получить только атомы одного вида. То же самое можно сказать о диоксигене — O_2 и триоксигене — озоне O_3 .

Атомарный водород, кислород, хлор и т.д. разложить на более простые вещества химическим путем невозможно.

Вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств, называется **элементом**.

В настоящее время описано 118 химических элементов, но лишь 92 встречаются в природе в естественном состоянии. Каждый элемент изображается символом, указывающим атомы определенного вида.

Однако между понятиями «простое вещество» и «химический элемент» существует различие. Например, в природе известны такие соединения кислорода, как O_2 и O_3 . Между этими простыми веществами общее то, что и O_2 , и O_3 состоят из атомов одного и того же элемента — кислорода. Различие

заключается в количественном соотношении атомов в молекуле. Озон O_3 (трикислород) в обычных условиях разлагается на O_2 и O . Итак, элемент кислород в свободном состоянии может существовать в виде двух простых веществ.

Способность химического элемента образовывать несколько простых веществ называется **аллотропией**, а эти простые вещества — **аллотропическими видоизменениями**.

Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Благодаря открытию закона сохранения массы в химии особое значение приобрели количественные методы анализа. Были изучены составы многих известных в то время соединений. Результатом этих работ явилось открытие **закона постоянства состава**: *всякое химическое соединение, независимо от способа его получения, всегда содержит определенные элементы в одинаковом массовом соотношении*. Например, независимо от способов получения (прямым синтезом из водорода и кислорода, разложением кристаллогидратов, горением метана, реакцией нейтрализации и т.д.) состав молекулы воды всегда неизменен и постоянен: на один атом кислорода приходится два атома водорода, т.е. на 88,89% (по массе) кислорода приходится 11,11% (по массе) водорода.

Логическим продолжением этих исследований явилось открытие Дж. Далътоном (1803) **закона кратных отношений**: *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, относятся между собой как небольшие целые числа*. Рассмотрим в качестве примера оксиды азота: N_2O , NO и N_2O_5 . Если подсчитать количества азота (массовые), приходящиеся на одну единицу массы кислорода, т.е. на 16, то получим соотношение чисел $1,75 : 0,87 : 0,35$, т.е. $10 : 5 : 2$.

Атомистическая теория Далътона. В 1808 г. Дж. Далътон объяснил законы постоянства состава и сохранения массы на основе атомной теории, которая фактически явилась дальнейшим развитием учения М. В. Ломоносова. Выдвинутые Далътоном предположения заключались в следующем:

- 1) атомы — мельчайшие частицы вещества, которые невозможно разделить на составные части или превратить друг в друга;
- 2) атомы не возникают и не исчезают при химических реакциях;
- 3) все атомы одного элемента совершенно одинаковы и имеют одинаковый вес (массу);
- 4) атомы различных элементов имеют различный вес (массу);
- 5) при химических реакциях между двумя или бóльшим числом элементов их атомы соединяются между собой в простых целочисленных отношениях;
- 6) относительные веса (массы) взаимодействующих элементов непосредственно связаны с весами (массами) самих атомов, как это показывает закон постоянства состава.

Самый важный вывод из атомистической теории Далътона — реальность атомов. Следовательно, они должны обладать вполне определенными массами. Поэтому в химии начался новый этап, связанный с разработкой методов установления формул химических соединений и атомных масс. Поскольку абсолютные массы атомов чрезвычайно малы, Далътон предло-

жил определять относительные атомные массы. Масса атома водорода, как самого легкого из всех атомов, была принята за единицу.

Учение Дальтона сыграло огромную роль для дальнейшего развития химии.

В 1961 г. была утверждена единая углеродная шкала атомных масс, согласно которой за единицу атомной массы принята $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C (**изотопы** — атомы-близнецы, характеризующиеся одинаковым зарядом ядра (одинаковым числом протонов), но разными массовыми числами).

Относительной атомной массой элемента называют массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.).

Атомные массы представляют безразмерные величины, поскольку они выражают лишь относительные массы атомов.

Относительной молекулярной массой вещества называют массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. Так, молекулярная масса молекулы водорода равна 2,0158 а.е.м., т.е. равна сумме двух атомных масс водорода. Молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 равна сумме двух атомных масс водорода, одной атомной массы серы и четырех атомных масс кислорода, т.е. округленно 98 а.е.м.

За меру количества вещества в химии принят моль.

Моль — количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

В 1 моль любого вещества содержится одинаковое число атомов, молекул и т.д. Оно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется **постоянной Авогадро**. Из этого следует, что 1 моль H_2 содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, 1 моль H — $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, 1 моль H_2SO_4 — $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, 1 моль Na^+ — $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов и т.д.

Масса 1 моль данного вещества называется его **молярной массой**, которая выражается в г/моль. Так, 1 моль углерода равен 12 г/моль, 1 моль H_2O — 18,0152 г/моль, 1 моль H_2SO_4 — 98 г/моль и т.д., т.е. молярная масса вещества, выраженная в граммах, численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе.

Закон объемных отношений. Закон Авогадро. Дальнейшее развитие атомистика Дальтона получила в работах Ж. Л. Гей-Люссака и А. Авогадро, открывших два важнейших газовых закона.

Гей-Люссак, изучая взаимодействие газообразных веществ, вывел **закон простых объемных отношений**: *объемы вступающих в реакцию газов при неизменной температуре и давлении относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.* Например, при образовании аммиака из азота и водорода объемы реагирующих и образующегося газов относятся друг к другу как 1 : 3 : 2.

Закон объемных отношений нельзя было объяснить с позиций атомистики Дальтона. Для объяснения этого закона в 1811 г. Авогадро выдвинул гипотезу, согласно которой *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул* ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$). Она была подтверждена экспериментальными исследованиями и поэтому стала называться **законом Авогадро**. Вторая гипотеза Авогадро заключается в том, что молекулы простых газообразных веществ состоят из двух атомов (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 и т.д.).

Из закона Авогадро вытекают два очень важных *следствия*.

1. Молекулярная масса газа или пара равна произведению его плотности по отношению к другому газу на молекулярную массу последнего. Под плотностью в данном случае подразумевается отношение молекулярной (молярной) массы определяемого газа к молекулярной (молярной) массе такого же объема другого газа, молекулярная (молярная) масса которого известна.

2. При нормальных условиях моль любого газообразного вещества занимает объем 22,4 л. Этот объем называется **молярным объемом газа**. Оба следствия из закона Авогадро дают возможность определять молекулярные массы.

Чаще всего плотность определяют по водороду (D_{H_2}), либо по воздуху (D_v), тогда $M = D_{H_2}$ или $M = 29D_v$ (средняя молярная масса воздуха равна 29).

Молярную (молекулярную) массу вещества можно определить исходя из молярного объема вещества в газообразном состоянии. Зная объем, занимаемый определенной массой газа при нормальных условиях, находят массу 22,4 л этого газа:

$$\begin{aligned} m &= V \rho \\ M &= 22,4 \text{ л} / \text{моль} \\ M &= \frac{22,4m}{V} \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Полученная величина M выражает молярную массу вещества.

В условиях, отличных от нормальных, для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются уравнением, включающим газовые законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = p_0V_0/T_0, \quad (1.2)$$

где V — объем газа при давлении p и температуре T ; V_0 — объем газа при нормальных условиях (давлении p_0 и температуре T_0). Для определения молярных масс используют и уравнение Клапейрона — Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.3)$$

где m — масса газа; R — молярная газовая постоянная, которая равна 8,314 Дж/(моль · К).

Если объем газа выразить в литрах, то уравнение (1.3) видоизменяется:

$$pV = 1000 \frac{m}{V}RT. \quad (1.4)$$

Объемы газов принято относить к температуре 273 К и давлению 101,325 кПа, т.е. к нормальным условиям.

Приведенные способы расчета молярных масс применимы не только к газообразным веществам, но и ко всем веществам, способным при нагревании переходить в газообразное состояние без разложения.

Парциальное давление газов. Кинетическая теория газов показывает, что газы, химически не взаимодействующие, способны свободно смешиваться между собой в любых соотношениях. При смешивании газов друг

с другом каждый из компонентов смеси характеризуется своим парциальным давлением, т.е. таким давлением, каким он обладал бы, если бы занимал весь объем газовой смеси при данной температуре.

Таким образом, *общее давление смеси газов, химически не реагирующих друг с другом при данных условиях, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь*. Этот закон получил название закона парциальных давлений Дальтона:

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1.5)$$

Так как законы Дальтона, Авогадро и простых объемных отношений соблюдаются лишь при очень малых давлениях, когда расстояния между молекулами относительно велики и взаимодействие молекул фактически отсутствует, то они носят лишь приближенный характер.

В 1858 г. С. Канницаро показал возможность использования закона Авогадро для определения атомных масс элементов. Этот метод пригоден лишь для газообразных или легколетучих соединений, для металлов же определение атомных масс проводится с учетом атомной теплоемкости (это количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 моль любого металла на 1°С).

В 1819 г. П. Л. Дюлонг и А. Т. Пти установили, что для большинства металлов выполняется следующее соотношение:

$$\text{Атомная масса} \cdot \text{Атомная теплоемкость} \approx 26 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Отсюда

$$\text{Атомная масса} = \frac{26}{\text{Атомная теплоемкость}}. \quad (1.6)$$

Это значение для большинства простых веществ, находящихся в твердом состоянии, лежит в интервале от 22 до 29 Дж/(моль · К), что в среднем и соответствует 26 Дж/(моль · К).

Правило Дюлонга и Пти, так же как и другие методы определения атомных масс, не дает вполне точных результатов, из-за того что ошибка определения превышает 1%, однако если найденные атомные массы сравнить с эквивалентными массами, то можно добиться высокой точности определения.

1.3. Валентность. Эквивалент. Закон эквивалентов

В середине XIX в. за единицу валентности принимали валентность атома водорода, равную 1. По числу атомов водорода определяли валентность атома исследуемого элемента. На основании этого валентность, например, азота в аммиаке NH_3 равна 3, а серы в H_2S — 2 и т.д.

Поскольку не для всех элементов были получены соединения с водородом, то для определения валентности более целесообразным оказались кислородные соединения. Зная состав кислородного соединения данного элемента, можно определить его валентность, учитывая, что атом кислорода всегда присоединяет два атома одновалентного элемента. Например, в соединениях Na_2O , CaO , SiO_2 и т.д. валентности натрия, кальция и кремния соответственно равны 1, 2, 4.

Кроме указанных способов определения валентности по водороду и кислороду часто прибегают к другим методам, в частности к определению по числу образованных данным атомом химических связей или по координационному числу и т.д. С момента возникновения теории химической связи понятие «валентность» претерпело существенную эволюцию. В настоящее время оно не имеет строгого научного толкования, поэтому практически полностью вытеснено из научной лексики и используется преимущественно в методических целях.

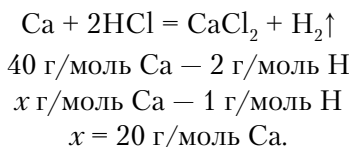
В основном под **валентностью** химического элемента обычно понимается способность свободных его атомов (в более узком смысле — мера его способности) к образованию определенного числа ковалентных связей.

Необходимо строго разграничить понятия «валентность» и «химическая связь». Валентность является формальной числовой характеристикой свойства химических элементов и отражает форму их химического взаимодействия.

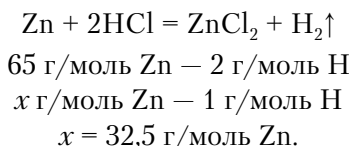
Химическая связь представляет собой физико-химическое явление, отражающее содержание химического взаимодействия элементов. Поэтому между валентностью и химической связью различие проявляется в той мере, в какой разграничиваются понятия формы и содержания: в единстве этих двух понятий определяющим является содержание, т.е. химическая связь.

Валентность химического элемента и молярная масса его атомов тесно связаны с эквивалентом и эквивалентной массой. Понятие «эквивалент» означает равноценный, равнозначный. Чтобы правильно понять определение химического эквивалента, рассмотрим, например, какие количества кальция и цинка понадобятся для получения 1 моль атомов Н при их взаимодействии с кислотой.

Для первой реакции имеем:

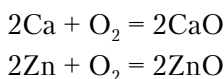


Для второй реакции имеем:



Сопоставляя данные из первой и второй пропорций, можно утверждать, что для получения 1 моль атомов Н требуется 20 г/моль Са или 32,5 г/моль Zn. Таким образом, в рассмотренных реакциях 20 г/моль Са в химическом понимании равноценны, эквивалентны 32,5 г/моль Zn, так как они вытесняют одно и то же количество водорода.

Аналогично можно рассчитать количества кальция и цинка, способные, например, присоединить 8 г/моль кислорода:



Итак, в реакции взаимодействия кальция или цинка с одинаковым количеством кислорода наблюдается та же закономерность, а именно, 20 г/моль Са эквивалентны 32,5 г/моль Zn. Сопоставив эти данные, можно сказать, что 20 г/моль Са эквивалентны 32,5 г/моль Zn, или 8 г/моль О, или 1 г/моль Н.

Понятие эквивалентности реагирующих веществ в химических реакциях было и остается одним из основных в химии. По рекомендации ИЮПАК **эквивалентом соединения** называется реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При использовании понятия «эквивалент» всегда необходимо указать, к какой конкретной реакции он относится. Единицей его количества является моль. Масса моля эквивалента называется **молярной массой эквивалента**, например масса 0,5 моля H_2SO_4 составляет 49 г, что численно совпадает с прежним значением эквивалента H_2SO_4 в реакции нейтрализации.

Эквиваленты элементов можно определить не только в их водородных или кислородных соединениях, но и в соединениях с другими элементами, эквиваленты которых известны.

Эквивалент элемента можно также определить путем деления атомной массы на валентность:

$$\text{Эквивалент} = \frac{\text{Атомная масса}}{\text{Валентность}}. \quad (1.7)$$

Если один и тот же элемент образует несколько соединений, то эквивалент и эквивалентная масса этого элемента могут принимать различные значения. Например, в FeO эквивалентная масса железа равна 28 г/моль, в оксиде Fe_2O_3 эквивалентная масса железа равна 18,67 г/моль.

Значения эквивалентов относятся друг к другу как простые целые числа. Так, отношение эквивалентных масс железа в FeO и Fe_2O_3 равно 3 : 2.

Очень часто, когда приходится иметь дело с газообразными веществами, удобно пользоваться понятием эквивалентного объема, что соответствует объему, который занимает при нормальных условиях 1 эквивалент данного газообразного вещества. Поэтому 1 г/моль водорода (эквивалентная масса водорода) занимает объем 11,2 л, а эквивалентная масса кислорода 8 г/моль соответствует объему 5,6 л. Исторически сложилось так, что эквивалентные массы были определены раньше, чем молекулярные массы, поэтому в числе первых законов был открыт и **закон эквивалентов**, который гласит, что *массы (объемы) веществ, реагирующих друг с другом, пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)*.

Закон эквивалентов носит общий характер, и поэтому понятия эквивалента и эквивалентной массы распространяются и на сложные вещества. Эквивалент кислоты (или основания) — такая условная часть вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода, или соединяется с ним, или каким-либо другим образом эквивалентна ему.

Эквивалентная масса кислоты равна частному от деления ее молярной массы на основность. Например, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49$ г/моль, т.е. 1 моль эквивалента H_2SO_4 равен 49 г/моль.

Эквивалентная масса оснований равна частному от деления молярной массы на валентность металла. Например, $E(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74/2 = 36 \text{ г/моль}$.

Эквивалентная масса солей определяется делением молярной массы на произведение валентности металла и числа его атомов в молекуле. Например, $E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/(3 \cdot 2) = 57 \text{ г/моль}$.

Как и для простых веществ, эквивалентная масса сложного вещества может принимать несколько значений, что зависит от условий реакции. Так, серная кислота, будучи двухосновной, может иметь два значения эквивалентной массы: если образует кислую соль, т.е. проявляет основность 1, то эквивалент ее равен $98 : 1 = 98 \text{ г/моль}$, а если проявляет основность 2, то $98 : 2 = 49 \text{ г/моль}$. Для фосфорной кислоты H_3PO_4 будет соответственно $98 : 1 = 98 \text{ г/моль}$, $98 : 2 = 49 \text{ г/моль}$, $98 : 3 = 32,67 \text{ г/моль}$.

1.4. Химические формулы и уравнения

Химические формулы выражают определенный состав соединения. Соотношение атомов различных элементов указывается численными индексами после символа каждого элемента, входящего в молекулу. Например, серная кислота имеет формулу H_2SO_4 , которая показывает, что это соединение состоит из атомов водорода, серы и кислорода, находящихся в соотношении 2 : 1 : 4.

Если же вещество состоит из отдельных молекул, то его формульный состав, например NH_3 , показывает число различных атомов в одной молекуле. Аммиак существует как отдельная частица в газовом, жидком и твердом состояниях.

Формулы соединений ионного типа выражают лишь простейшее соотношение между ионами (катионами и анионами). Так, кристалл поваренной соли NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- , находящихся в соотношении 1 : 1, что обеспечивает электронейтральность соединения в целом. Рассуждая аналогично, отмечаем, что кристаллы CaF_2 состоят из ионов Ca^{2+} и F^- в соотношении 1 : 2. В соединениях подобного типа нельзя обнаружить отдельные молекулы NaCl или CaF_2 , и поэтому эти формулы указывают лишь на соотношение катионов и анионов, из которых состоят эти вещества.

Различают эмпирическую и истинную формулы. *Эмпирическая* формула выражает простейшую формулу вещества, которую устанавливают путем элементного анализа. Так, анализ показывает, что простейшая, или эмпирическая, формула некоторого соединения соответствует CH . *Истинная* формула показывает, какое количество таких простейших групп CH содержится в молекуле. Представим истинную формулу в виде $(\text{CH})_x$, тогда при значении $x = 2$ имеем ацетилен C_2H_2 , при $x = 6$ — бензол C_6H_6 .

По валентности элементов можно составлять истинные формулы соединений, и наоборот, исходя из истинных формул можно определять валентности элементов в данных соединениях. При этом для молекул, состоящих из атомов двух элементов, необходимо исходить из принципа, что *произведение валентности одного элемента на число его атомов равно произведению валентности второго элемента на число его атомов*. Так, чтобы составить формулу оксида азота(V), следует записать сверху над символами валентности элементов NO (V и II). Определив наименьшее общее кратное и разделив его на соответствующие валентности, получим атомное соотношение

азота к кислороду, а именно, 2:5. Следовательно, формула оксида азота(V) соответствует N_2O_5 . Для определения валентности поступают наоборот.

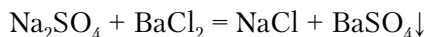
Имея данные элементного анализа, можно всегда определить формулу соединения.

С помощью формул можно изображать ход химических реакций. **Химические реакции** — это процессы превращения одних веществ в другие. Их выражают с помощью химических уравнений. Каждая формула, входящая в уравнение, должна строго соответствовать составу вещества, участвующего в реакции. При составлении уравнений обязательно учитываются законы сохранения массы и зарядов. Как правило, уравнение реакции содержит лишь формулы веществ, вводимых в реакционную смесь и образующихся в результате реакции.

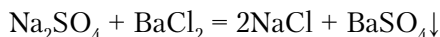
Количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции, называют *стехиометрическими* количествами. Стехиометрические расчеты основаны на двух важнейших принципах:

- 1) состав любого вещества выражают определенной формулой;
- 2) взаимодействие между веществами протекает в строгом соответствии с законом сохранения массы.

Например, при взаимодействии сульфата натрия с хлоридом бария происходит обменная реакция, при которой образуются хлорид натрия и сульфат бария:



Хотя формулы исходных и конечных продуктов реакции написаны правильно, данное изображение хода химической реакции еще не является уравнением реакции, ибо пока не соблюден закон сохранения массы. Чтобы выполнялся этот закон, необходимо путем подсчета подобрать соответствующие коэффициенты. В рассматриваемом примере полное уравнение реакции приобретает вид



Однако химическая реакция редко протекает в соответствии с теми количественными соотношениями, которые рассчитываются по уравнению. Это зависит от наличия примесей и побочных процессов, которые снижают выход конечного продукта. Поэтому необходимо производить соответствующие перерасчеты химического процесса, осуществляемого в промышленных масштабах.

1.5. Основные классы неорганических соединений

Химические соединения, несмотря на их многообразие, делятся на простые и сложные. К простым относятся металлы и неметаллы. Сложные вещества в неорганической химии делятся на четыре класса: оксиды, основания, кислоты и соли.

Классификация веществ облегчает их изучение, так как позволяет сопоставлять их между собой и выявлять важные взаимосвязи между ними.

Оксиды. Это бинарные соединения, молекулы которых состоят из атомов двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2 .

Оксиды получают взаимодействием простых веществ с кислородом; окислением сложных веществ; разложением нитратов, карбонатов, сульфатов; дегидратацией некоторых гидроксидов при нагревании, а также разложением высших оксидов или, наоборот, доокислением низших оксидов до высших.

По адаптированному варианту номенклатуры ИЮПАК, для оксидов следует придерживаться следующих правил.

1. Электроположительную составляющую в формулах следует помещать на первое место, а в названиях — на второе место.

2. Стехиометрические отношения можно указывать греческими умножающими префиксами (моно, ди, три, тетра, пента, гекса, гепта, окта и т.д.).

Указанные правила особенно применимы для оксидов, образованных неметаллами. Например: N_2O — оксид азота; NO_2 — диоксид азота; N_2O_4 — тетраоксид азота; MnO_2 — диоксид марганца.

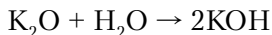
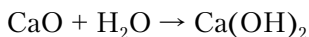
3. Стехиометрические отношения можно выражать в соответствии со степенью окисления электроположительной составляющей, которая обозначается римской цифрой в круглых скобках сразу же после названия элемента: MnO_2 — оксид марганца(IV); FeO — оксид железа(II); Fe_2O_3 — оксид железа(III); P_2O_5 — оксид фосфора(V); As_2O_3 — оксид мышьяка(III).

4. Ангидридам неорганических кислот следует давать названия как оксидам, в соответствии с пунктами 1—3. Например, N_2O_5 — диазот пентаоксид, или азотный ангидрид, или ангидрид азотной кислоты.

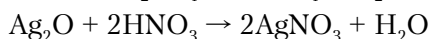
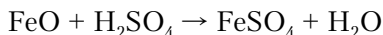
Различают солеобразующие и несолеобразующие (безразличные) оксиды. К последним относятся такие, которые не образуют ни кислот, ни оснований (например, N_2O , NO , SiO).

Солеобразующие оксиды подразделяются на основные (с ударением на второй слог), кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, которым в качестве гидратных соединений соответствуют основания. Основные оксиды реагируют с кислотами с образованием соли и воды и не реагируют со щелочами. Как правило, это оксиды металлов в степени окисления +1 и +2. Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов способны растворяться в воде с образованием оснований. Следовательно, основным оксидам в качестве гидратных соединений соответствуют основания. Например, оксиды K_2O и CaO хорошо растворимы в воде с образованием соответствующих оснований:



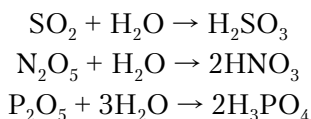
Все остальные основные оксиды с водой не взаимодействуют. Например FeO , Ag_2O настолько нерастворимы в воде, что они не участвуют в реакциях образования основания, однако они нейтрализуют кислоты и не взаимодействуют со щелочами, поэтому считаются основными:



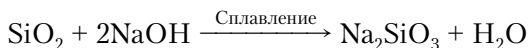
Характерным химическим свойством основных оксидов является их взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды.

Кислотными называются оксиды, которые, растворяясь в воде, образуют кислоты или для которых можно представить гипотетическую реакцию

образования кислоты. Поэтому кислотным оксидам в качестве гидратных соединений соответствуют кислоты. Оксиды SO_2 , SO_3 , P_2O_5 и им подобные хорошо растворимы в воде с образованием кислот:



Оксид SiO_2 практически нерастворим в воде, однако он нейтрализует основания, следовательно, является кислотным оксидом:

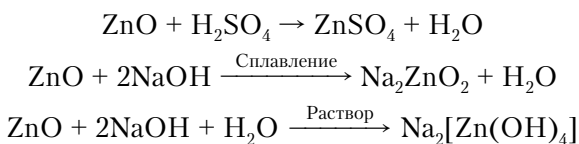


Характерным химическим свойством кислотных оксидов является их взаимодействие с основаниями с образованием соли и воды.

Амфотерными называются такие оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные и кислотные свойства, т.е. ведут себя как основные оксиды при взаимодействии с кислотами и как кислотные оксиды при взаимодействии со щелочами.

Не все амфотерные оксиды в одинаковой степени взаимодействуют с основаниями и кислотами. У одних более выражены основные свойства, у других — кислотные.

Свойства амфотерных оксидов показаны на примере ZnO :



Основания¹. Это сложные вещества, в молекуле которых атом металла связан с одной или несколькими гидроксогруппами ($-\text{OH}^-$), числом которых определяется кислотность основания. Например, NaOH — однокислотное основание, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — двухкислотное основание и т.д.

При написании названий оснований придерживаются тех же правил, что и в случае оксидов: на первом месте слово «гидроксид», а затем добавляется название электроположительной составляющей: NaOH — гидроксид натрия; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция.

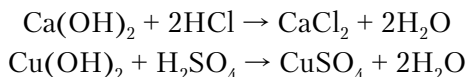
Если один и тот же элемент образует соединения переменного состава, то в каждом случае после его названия в круглых скобках указывают степень либо с помощью греческих числительных показывают число OH -групп:

- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа(II), или дигидроксид железа;
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа(III), или тригидроксид железа.

Растворимые в воде основания называются *щелочами* (например, KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

¹ Конкретные определения понятий основания и кислоты могут видоизменяться в зависимости от структурных особенностей соединений. Некоторые из этих определений оказываются более ограниченными по сравнению с другими и вследствие этого обладают меньшей областью применимости. В различных случаях возникает необходимость использования то одних, то других представлений об основаниях и кислотах. В этой связи в разделе, посвященном электролитической диссоциации, определения понятий «основание» и «кислота» будут даны с позиций, которые в настоящее время считаются общепринятыми.

Основания характеризуются высокой реакционной способностью. Важнейшее химическое свойство оснований — взаимодействие их с кислотами (реакция нейтрализации) с образованием соли и воды:



Характерная особенность оснований — их способность изменять окраску индикаторов, что широко используется в аналитической химии для распознавания оснований. Так, бесцветный раствор фенолфталеина в присутствии следов щелочи приобретает малиновую окраску, метиловый оранжевый становится желтым, а красный лакмус приобретает синюю окраску.

Кислоты. Это сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы водорода, способные замещаться атомами металла. Числом атомов водорода определяется основность кислот: HCl — одноосновная кислота, H_2SO_4 — двухосновная и т.д.

В зависимости от элементного состава различают два типа кислот: кислородсодержащие (оксокислоты) и бескислородные. Названия кислот производят от того элемента (характеристического атома), от которого она образована. В бескислородных кислотах кислотный остаток приобретает окончание *-ид*, и вся молекула рассматривается как двойное соединение водорода, где электроположительной составляющей является водород. Например, HCl — хлороводородная кислота, H_2S — сероводородная кислота, HCN — циановодородная кислота.

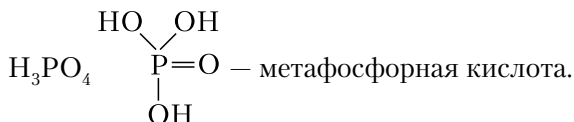
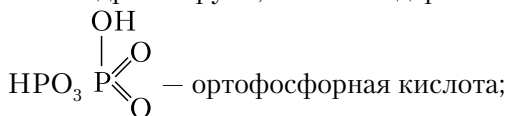
В состав кислородсодержащих кислот входят многоатомные анионы (электроотрицательные составляющие). При этом названия анионов приобретают окончания *-ат*, если кислотообразующий атом находится в высшей степени окисления, или *-ит*, если кислотообразующий атом находится в промежуточной степени окисления: SO_4^{2-} — сульфат, ClO_3^- — хлорат, SO_3^{2-} — сульфит и т.д. Названия же кислот образуются из прилагательных с окончаниями *-ная*, *-овая*, *-ватая* и *-истая*, *-овистая*, *-ватистая* в зависимости от окончаний анионов *-ат* и *-ит* соответственно. Следовательно, HNO_2 — азотистая кислота (нитрит); H_2SO_3 — сернистая кислота (сульфит), H_2SO_4 — серная кислота (сульфат), H_2CrO_4 — хромовая кислота (хромат), HClO_3 — хлорноватая кислота (хлорат), HClO — хлорноватистая кислота (гипохлорит).

Кислоты с одним и тем же характеристическим атомом различаются с помощью префиксов: *гипо*- применяют для обозначения более низкой степени окисления, например: HClO — гипохлористая кислота (гипохлорит); HBrO — гипобромистая кислота (гипобромит); HIО — гипоиодистая кислота (гипоиодит). Для этих кислот в отечественной химической терминологии укоренились названия хлорноватистая, бромноватистая, иодноватистая кислоты.

Префикс *пер*- применяется для обозначения максимальной степени окисления характеристического атома в кислотах, образованных элементами 17-й и 7-й групп. Например, HClO_4 — перхлорная кислота (перхлорат) для 17-й группы, HMnO_4 — пермарганцевая кислота (перманганат) для 7-й группы. В отечественной химической терминологии префикс *пер*- используется только в названии солей, в названиях же кислот этот префикс принято опускать.

Префикс *пер-* не следует путать с *пероксо-*, который применяется для обозначения пероксокислот и указывает на замещение O_2^{2-} ионом $[O_2]^{2-}$ (например, $H_2S_2O_8$ — пероксодисерная кислота).

Префиксы *орто-* и *мета-* применяются для обозначения кислот с одним и тем же характеристическим элементом, но отличающихся друг от друга числом гидроксогрупп, т.е. по «содержанию воды»:



Ниже приведены названия некоторых оксокислот:

H_3BO_3 — ортоборная кислота;

H_2CO_3 — угольная кислота;

H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота;

H_2SiO_3 — метакремниевая кислота;

H_3AsO_4 — мышьяковая кислота;

H_3AsO_3 — мышьяковистая кислота;

H_2SO_4 — серная кислота;

H_2SO_5 — пероксомonosерная кислота;

$H_2S_2O_7$ — дисерная кислота;

H_3PO_4 — ортофосфорная кислота;

$(HPO_3)_n$ — метафосфорная кислота;

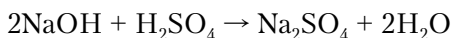
$HClO_4$ — хлорная кислота;

$HClO_3$ — хлорноватая кислота;

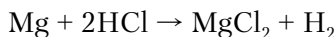
$HClO_2$ — хлористая кислота;

$HClO$ — хлорноватистая кислота.

Важнейшее химическое свойство кислот — их способность взаимодействовать с основаниями с образованием соли и воды:



Большинство кислот в водных растворах взаимодействуют с металлами в соответствии с их положением в электрохимическом ряду металлов (см. гл. 9):



Соли. Это сложные вещества, которые можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на металл (или же продукты полного или частичного замещения гидроксильных групп в молекуле основания на кислотный остаток).

По составу соли подразделяют на средние (нормальные), кислые и основные.

Средние, или нормальные, соли $Ca_3(PO_4)_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 следует рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты.

Кислые соли $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $NaHSO_4$ — это продукты частичного, неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атом металла.

Основные соли $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{I}$ можно рассматривать как результат частичного замещения гидроксогрупп в молекуле основания на кислотный остаток.

Если в образовании соли участвуют один металл и две кислоты, то они называются **смешанными (двойными по аниону)**, а если два металла и одна кислота — **двойными по катиону**.

В формулах и названиях солей электроположительная составляющая (катион) всегда помещается на первом месте. Одноатомные катионы следует называть по названию элемента без его изменения или добавления суффикса: Cu^+ — ион меди(I); Cu^{2+} — ион меди(II); K^+ — ион калия.

Названия для одноатомных анионов состоят из названия элемента с окончанием *-ид*: H^- — гидрид-ион; O^{2-} — оксид-ион; F^- — фторид-ион; S^{2-} — сульфид-ион; Br^- — бромид-ион; Cl^- — хлорид-ион.

Окончание *-ит* употребляется для обозначения низшего состояния окисления: ClO_2^- — хлорит-ион; NO_2^- — нитрит-ион; ClO^- — гипохлорит-ион; $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ — гипонитрит-ион; BrO^- — гипобромит-ион; AsO_3^{3-} — арсенит-ион; IO^- — гипоиодит-ион; SO_3^{2-} — сульфит-ион; $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ — тиосульфит-ион; $\text{S}_2\text{O}_5^{3-}$ — дисульфит-ион; SeO_3^{2-} — селенит-ион; $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ — дитионит-ион.

При написании формул солей на первом месте указывается катион: NaCl — хлорид натрия; CaSO_4 — сульфат кальция.

Если электроположительная составляющая образует катион с различной степенью окисления, то при написании таких солей степень окисления элемента указывается римской цифрой, которая ставится в круглых скобках сразу же после названия элемента: FeCl_2 — хлорид железа(II); FeCl_3 — хлорид железа(III); CuSO_4 — сульфат меди(II).

Названия кислых солей образуют в соответствии с приведенным общим правилом, но с добавлением слова префикса *гидро-*. При необходимости перед водородом указывается числовой префикс: NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидрофосфат кальция; MgHPO_4 — гидрофосфат магния; KHS — гидросульфид калия.

Для двойных солей по аниону в формулах все катионы предшествуют анионам. Катионы должны перечисляться в соответствии с русским алфавитом: KMgF_3 — фторид калия магния; KNaCO_3 — карбонат калия натрия; MgNH_4PO_4 — фосфат аммония магния; $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ — гидрофосфат аммония натрия.

Анионы должны перечисляться в алфавитном порядке, невзирая на их порядок в формулах: $\text{NaCl} \cdot \text{NaF} \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ — гексанатрий бис(сульфат) хлорид фторид.

Умножающие числовые префиксы бис-, трис- и т.д. применяются с указанными анионами, поскольку префиксы ди-, три- и т.д. уже заняты для обозначения.

Основные соли и оксосоли (оксидные) следует рассматривать как двойные соли, содержащие анионы OH^- и O^{2-} , и тогда к ним применимы правила, описанные выше: MgOHCl — хлорид гидроксомагния; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — карбонат гидроксомеди(II); $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нитрат дигидроксоалюминия; BiONO_3 — нитрат оксовисмута(III); SbOCl — хлорид оксосурьмы(III).

Фармакопейное название лекарственных веществ, в отличие от адаптированного варианта номенклатуры ИЮПАК, на первое место ставит электро-

положительную часть соединения: MgO — магния оксид; H_2O_2 — водорода перексид; NaCl — натрия хлорид; KBr — калия бромид; NaHCO_3 — натрия гидрокарбонат.

Соли представляют собой твердые кристаллические вещества. Растворимость солей в воде зависит от их состава. Так, подавляющее большинство солей, образованных щелочными металлами, легко растворимы в воде (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4). Другие соли, наоборот, трудно растворимы в воде или практически нерастворимы: MgCO_3 , PbCl_2 , BaSO_4 и т.д.

Соли являются реакционноспособными соединениями.

Сопоставляя свойства важнейших классов неорганических соединений, легко заметить генетическую связь между ними, что можно выразить следующей схемой:



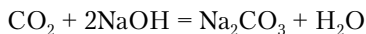
Резюме

Атом, элемент, молекула — важнейшие понятия в химии. Многообразие химических соединений определяется взаимодействием атомов друг с другом, при этом образуются простые и сложные вещества. Атомы одного и того же элемента способны образовывать несколько простых веществ, чем и обусловлена аллотропия. Каждое соединение характеризуется своим качественным и количественным составом, который постоянен для молекул одного и того же вещества. Состав простых и сложных веществ может быть изображен с помощью символов атомов соответствующих химических элементов с указанием их количества.

Все неорганические соединения принято подразделять на четыре больших класса: оксиды, основания, кислоты и соли. Для названия каждого класса соединений комиссия ИЮПАК рекомендует придерживаться строгих правил. Зная номенклатурные правила ИЮПАК, вы должны уметь по названию вещества написать формулу, и наоборот, по формуле составить химическое название. Также необходимо знать, что лекарственные вещества называются по фармакопейной номенклатуре, которая в отличие от адаптированного варианта номенклатуры ИЮПАК предполагает прямое, а не обратное прочтение формул.

Вопросы и задания

1. В природе все подчиняется закону сохранения массы. Как химическая реакция подчиняется этому закону?
2. Объясните принцип подбора и расстановки стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций.
3. Запишите и дайте полную качественную и количественную характеристику уравнению реакции



4. Определите эквиваленты кальция, цинка, кислорода и водорода.
5. Объясните различия в понятиях эмпирической и истинной формулы.
6. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК напишите формулы следующих соединений: оксид марганца(II), оксид мышьяка(V), оксид фосфора(III).
7. Дайте определение средней и кислой соли и объясните, как от кислой соли перейти к средней и наоборот.
8. Напишите формулы всех возможных оксидов азота, в которых степень окисления характеристического атома варьирует от +1 до +5.

Глава 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- критерии оценки основных характеристик химических элементов, которые были использованы Д. И. Менделеевым при составлении периодической системы;
- периодический закон, а также структурные особенности периодической системы;

уметь

- объяснить принципиальные различия в подходах ученых к проблеме классификации химических элементов;
- объяснить преимущества и недостатки короткопериодного и длиннопериодного вариантов периодической системы;

владеть

- навыками использования закономерностей, вытекающих из периодического закона, для прогнозирования реакционной способности химических элементов их соединений.
-

2.1. Открытие периодического закона

Создание атомно-молекулярной теории, открытие новых химических элементов способствовали дальнейшему развитию учения об элементе. Вполне закономерными были попытки исследователей выявить взаимосвязь между химическими элементами как с качественной, так и с количественной стороны.

Историческая справка

Первые попытки классификации элементов сделали А. Лавуазье (1743—1794), а затем Я. Берцелиус (1779—1848). Так возникло деление элементов на металлы и неметаллы.

Деление на металлы и неметаллы осуществлялось лишь на основе качественных характеристик — свойств элементов. Поиск причин различия в их свойствах способствовал выявлению закономерностей между качественными и количественными характеристиками. В качестве главной количественной характеристики элемента рассматривалась его атомная масса. Поэтому исследования ученых были направлены на изучение связи свойств элементов и их атомных масс. Все это подготавливало открытие в будущем

периодического закона. Большую роль также сыграл и Международный химический съезд в г. Карлсруэ (1860). К этому времени уже было известно 63 химических элемента.

Как и его предшественники, Д. И. Менделеев в качестве основной характеристики, однозначно определяющей химический элемент, выбрал атомную массу. Но в отличие от них Д. И. Менделеев искал закономерности в изменении атомных масс не только у химически сходных элементов внутри одной естественной группы, но и между несходными элементами. Сопоставив крайне противоположные в химическом отношении, но близкие по атомным массам члены таких групп, как щелочные металлы и галогены, и написав первые под вторыми, Д. И. Менделеев расположил под и над ними и другие группы сходных элементов в порядке изменения атомных масс. Оказалось, что члены этих естественных групп образуют общий закономерный ряд, причем химические свойства элементов периодически повторяются. При этом обнаруживается, что распределение элементов по их атомной массе не только не противоречит их сходству, а, наоборот, прямо на него указывает.

Датой открытия периодического закона Д. И. Менделеева считается 1 марта 1869 г.

При изучении свойств химических элементов Д. И. Менделеев уделял особое внимание атомной массе, кристаллической форме, плотности, атомному объему и форме соединений.

Система элементов позволила Д. И. Менделееву сделать основные выводы из нее:

1) у элементов, расположенных по возрастанию атомных масс, проявляется периодичность свойств, т.е. атомная масса определяет свойства элемента;

2) элементы с малыми атомными массами типические, они наиболее распространены в природе и характеризуются ярко выраженными свойствами;

3) можно ожидать открытия еще многих неизвестных элементов;

4) следует иметь в виду дальнейшее уточнение атомных масс элементов.

На основании этих выводов был сформулирован периодический закон: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс (весов) элементов.*

Открытие, сделанное Д. И. Менделеевым, стало лишь началом разработки естественной системы химических элементов. Был выявлен самый главный критерий, гласивший, что физические и химические свойства простых веществ и соединений составляют периодическую функцию атомной массы всех элементов. Это и означало, что был открыт новый закон природы.

Открытие Д. И. Менделеева стало подлинно научной теорией с того времени, когда были открыты скандий, галлий, германий и благородные газы. Среди последних — аргон, который в таблице занял место до калия, хотя его атомная масса равна 40.

Позже это кажущееся несоответствие получило объяснение в работе Г. Мозли.

2.2. Структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева

В настоящее время известно более 700 вариантов изображения периодической системы. Такое обилие таблиц химических элементов объясняется стремлением как можно полнее и точнее отразить периодическую повторяемость свойств химических элементов. Особенно много попыток модернизации было предпринято по отношению к так называемой короткопериодной форме. Короткопериодная форма таблицы была разработана Д. И. Менделеевым в 1870 г., и ее называют классической. Первый же вариант системы, предложенный Д. И. Менделеевым в 1869 г., имел длиннопериодную форму, т.е. в ней периоды располагались одной строкой. Каждый из этих вариантов имеет свои преимущества и недостатки. Так, существенным недостатком короткопериодной формы является сочетание в одной группе несходных элементов. Недостатком длиннопериодной формы является растянутость, некомпактность.

Каждый элемент, изображенный соответствующим символом, занимает определенную клетку в таблице. Говоря о месте элемента в системе, прежде всего подразумевают его взаимосвязь с другими элементами.

В группах и периодах наблюдаются закономерности, связанные с последовательным увеличением порядкового номера. Кроме этого, имеются еще две диагональные закономерности, охватывающие как вертикальные, так и горизонтальные ряды.

Все это свидетельствует о том, что любой элемент имеет свойства, промежуточные между таковыми двух его соседних по вертикали, по горизонтали или по двум диагоналям. Таким образом, указанные закономерности позволяют сопоставлять любой элемент с восемью другими элементами (пересечение трех направлений — вертикали, горизонтали и диагонали — получило название звездности).

Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК в качестве основного рекомендуется использовать **длиннопериодный** вариант периодической системы элементов. Здесь элементы располагаются в 18 группах и 7 периодах. Седьмой период завершен 118-м элементом, и следующий восьмой период должен начинаться со 119-го элемента. Группам присваиваются номера от 1 до 18 в направлении слева направо — от щелочных металлов к благородным газам. Элементы 1-й и 2-й групп составляют *s*-блок; группы с 3-й по 12-ю относятся к *d*-блоку, а с 13-й по 18-ю — к *p*-блоку, что отражает порядок заполнения энергетических уровней и подуровней в атоме.

В короткопериодном варианте для идентификации групп использовались римские цифры. В отдельных случаях после римских цифр ставилась также литера А (если группа располагалась в *s*- или *p*-блоке) или В (если группа находилась в *d*-блоке).

Некоторым из групп присвоены тривиальные, несистематические названия (например, щелочно-земельные металлы, галогены и т.п.), которые используются редко. Группы с третьей по четырнадцатую включительно не имеют таких названий, и их идентифицируют либо по номеру, либо по наименованию первого представителя (титановая, кобальтовая и т.д.), поскольку они демонстрируют меньшую степень сходства между собой или меньшее соответствие вертикальным закономерностям.

В длиннопериодном варианте лантаноиды и актиноиды вынесены из общей таблицы, делая ее более компактной. Все же наряду с длиннопериодным вариантом можно использовать и короткопериодный вариант.

На форзацах учебника приведены короткопериодная и длиннопериодная формы периодической системы.

Периоды. Горизонтальный ряд элементов, в котором происходит изменение свойств элементов от типично металлических к типично неметаллическим и далее к благородным газам, называется периодом.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева имеется семь периодов, из них первый, второй и третий называются малыми, а четвертый, пятый, шестой и седьмой — большими. Периоды содержат разное число элементов. В первом периоде находится 2 элемента (водород и гелий), во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом и седьмом — по 32 элемента, седьмой период завершается 118-м элементом.

Каждый период, кроме первого, начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Элементы второго и третьего периодов называются типическими. Своеобразен первый период, включающий водород и гелий. Несколько иначе в этом периоде обстоит дело с закономерным изменением свойств. Водород является единственным элементом, чье место в таблице строго не зафиксировано (в периоде он обозначен дважды). Такая двойственность положения водорода вполне закономерна, ибо его можно, с одной стороны, рассматривать, как аналог щелочных металлов, а с другой — как легчайший аналог галогенов. Можно сказать, что в водороде как бы совмещается разная полюсность свойств. Это сочетание лежит в основе концепции о двойственности водорода.

Распределение элементов в периодах осуществляется одним горизонтальным рядом. В короткопериодном варианте каждый большой период состоит из двух горизонтальных рядов.

В период с 1962 г. и по настоящее время в России, США, Германии и других странах искусственным путем получены элементы с порядковыми номерами 102—118. Для элементов с номерами 104—112, а также 114 и 116 комиссией ИЮПАК утверждены следующие названия: резерфордий (104), дубний (105), сиборгий (106), борий (107), хасий (108), мейтнерий (109), дармштадтий (110), рентгений (111), коперникум (112), флеровий (114), ливерморий (116). Для элементов 113, 115, 117, 118 комиссия ИЮПАК утвердила следующие временные названия: унунтрий (Uut, или элемент 113), унунпентий (Uup, или элемент 115), унунсептий (Uus, или элемент 117) и унуноктий (Uuo, или элемент 118).

Элементы с порядковыми номерами 58—71 составляют семейство **лантаноидов**, с порядковыми номерами 90—103 — семейство **актиноидов**. Причиной выделения их в отдельные семейства является так называемая горизонтальная аналогия, обусловленная строением их атомов.

Внутри больших периодов наблюдается гораздо большее сходство химических и физических свойств у соседних элементов, чем в малых. Так, в первом — третьем периодах переход от одного элемента к другому сопровождается более резкими скачками в свойствах, поэтому границу между металлами и неметаллами здесь провести легче. В четвертом — седьмом периодах переход от металлических свойств к неметаллическим осуществляется плавно.

Группы элементов. Вертикальные ряды, объединяющие элементы с одинаковым количеством валентных электронов, с одинаковой конфигурацией валентного слоя и одинаковой высшей положительной степенью окисления в оксидах, называются группой.

Элементы, которые принадлежат к одной и той же группе, характеризуются схожими химическими свойствами, что отражают закономерности в изменении свойств по мере возрастания порядкового номера. В некоторых областях периодической системы, например в *d*- и *f*-блоках, горизонтальные сходства могут быть более выражены, чем вертикальные.

В **короткопериодном** варианте все элементы расположены в восьми группах, и в пределах одной группы они образуют две подгруппы элементов.

Подгруппа элементов. Каждая группа делится на две подгруппы — **главную** и **побочную**. Подгруппы, содержащие типические элементы, называются главными. Сюда входят элементы как малых, так и больших периодов. Элементы нечетных рядов больших периодов составляют побочные подгруппы. Главные подгруппы обозначаются буквой А, побочные — буквой В. Перед буквами А и В римской цифрой обозначают принадлежность данной подгруппы к конкретной группе. Например, IА обозначает главную подгруппу первой группы и т.д. Кроме этого, подгруппы обозначают и характерным признаком элементов или же по названию элемента, имеющего наименьший порядковый номер в данной подгруппе. Обычно используют следующие групповые названия: **галогены** — подгруппа VIIА (F, Cl, Br, I, At), **халькогены** — подгруппа VIA (O, S, Se, Te, Po), соответственно галогениды (или галиды) и халькогениды для их соединений; **щелочные металлы** — подгруппа IA (от Li до Fr), **щелочно-земельные металлы** (от Ca до Ra) и **благородные газы** — подгруппа VIIIA.

Различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп внутри групп более выражены в I группе, затем они ослабевают и вновь усиливаются, достигая максимума в VII группе. Так, если в I группе элементы главной подгруппы (щелочные металлы) резко отличаются от элементов побочной подгруппы (медь, серебро, золото), то все элементы III группы близки по своим свойствам.

Благородные газы и триады элементов (Fe-Co-Ni; Ru-Rh-Pd; Os-Ir-Pt) объединены в VIII группу. Такое объединение указанных элементов является чисто формальным, поскольку в пределах одной и той же группы совмещены элементы, резко отличающиеся по своей химической природе.

В малых периодах при переходе от щелочного металла к галогену наблюдается резкое изменение свойств, в то время как в больших периодах из-за наличия в них так называемых переходных элементов имеет место плавное изменение свойств.

Малые периоды заканчиваются благородными газами — неоном, аргоном, для которых пока не обнаружены возможности образования химических соединений. Большие же периоды заканчиваются криптоном, ксеноном и радоном, для которых понятие «инертные газы» скорее можно считать условным, поскольку для них доказана химическая активность и на их основе получены химические соединения. Однако по сравнению с другими элементами этих периодов криптон, ксенон и радон обладают минимумом химической активности. Анализируя свойства триад химических элементов, включенных в восьмую группу, сталкиваемся с еще одним проявлением минимума химической активности, который приходится на платиновые элементы. Следовательно, приходим к выводу, что металлические элементы VIII группы оказываются наименее химически активными среди металлов каждого большого периода. Благородные

же газы — криптон, ксенон и радон — обладают минимумом активности среди неметаллов этих периодов. Именно это и является одним из важных аргументов объединения указанных элементов в VIII группу, где гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон составляют главную подгруппу, а элементы триад — побочную.

По химическим свойствам элементы главных подгрупп существенно отличаются от элементов побочных. Особенно эти различия проявляются в первой и седьмой группах. Главная подгруппа седьмой группы включает наиболее типичные неметаллы — галогены, в то время как в побочной находятся марганец, технеций и рений, проявляющие металлические свойства.

Порядковый номер. Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами.

Располагая элементы в порядке возрастания атомных масс, Д. И. Менделеев их не нумеровал. Нумерация возникла позже. Чтобы не нарушать соответствия в химических свойствах, несколько элементов были расположены не в порядке увеличения атомной массы. Именно этим объясняется тот факт, что в таблице можно обнаружить четыре пары элементов, занимающих места, не соответствующие их атомным массам: это аргон и калий (порядковые номера 18 и 19, а атомные массы 39,948 и 39,102), кобальт и никель (порядковые номера 27 и 28, атомные массы 58,933 и 58,71), теллур и иод (порядковые номера 52 и 53, атомные массы 127,60 и 126,90), торий и протактиний (порядковые номера 90 и 91, атомные массы 232,03 и 231). Такое размещение элементов в периодической системе в соответствии с их химическими свойствами, а не в соответствии с атомной массой было совершенно необъяснимо до выяснения физического смысла порядкового номера. С точки зрения строения атома это распределение вполне оправдано и кажущееся отклонение по атомным массам не имеет принципиального значения.

2.3. Значение периодической системы и периодического закона Д. И. Менделеева

Возможность научного прогнозирования неизвестных элементов стала реальностью лишь после открытия периодического закона и периодической системы элементов. Д. И. Менделеев предсказал существование 11 *новых элементов*: экабора, экасилиция, экаалюминия и др. «Координаты» элемента в периодической системе (порядковый номер, группа и период) позволяли ориентировочно предсказать атомную массу, а также важнейшие свойства прогнозируемого элемента. Точность этих предсказаний возрастала особенно тогда, когда прогнозируемый элемент находился в окружении известных и достаточно изученных элементов.

Благодаря этому в 1875 г. во Франции Л. де Буабодран открыл галлий (экаалюминий); в 1879 г. Л. Нильсон (Швеция) открыл скандий (экабор); в 1886 г. в Германии К. Винклер открыл германий (экасилиций).

В отношении неоткрытых элементов девятого и десятого рядов высказывания Д. И. Менделеева были более осторожными, ибо их свойства были изучены крайне слабо. Так, после висмута, на котором обрывался шестой период, были оставлены два прочерка. Один соответствовал аналогу теллу-

ра, другой принадлежал неизвестному тяжелому галогену. В седьмом же периоде были известны лишь два элемента — торий и уран. Д. И. Менделеев оставил несколько клеток с прочерками, которые должны были принадлежать элементам первой, второй и третьей групп, предшествующих торию. Пустая клетка была оставлена и между торием и ураном. За ураном было оставлено пять свободных мест, т.е. почти за 100 лет были предвидены трансурановые элементы.

Для подтверждения точности прогнозов Д. И. Менделеева относительно элементов девятого и десятого рядов можно привести пример с полонием (порядковый номер 84). Предсказывая свойства элемента с порядковым номером 84, Д. И. Менделеев обозначил его как аналог теллура и назвал двителлуrom. Для этого элемента он предположил атомную массу 212 и способность образовывать оксид типа ЭО₃. Этот элемент должен иметь плотность 9,3 г/см³ и быть легкоплавким, кристаллическим и труднолетучим металлом серого цвета. Полоний, который в чистом виде был получен лишь в 1946 г., представляет собой мягкий легкоплавкий металл серебристого цвета с плотностью 9,3 г/см³. По свойствам во многом напоминает теллуr.

Периодический закон Д. И. Менделеева, будучи одним из важнейших законов природы, имеет исключительное значение. Отражая естественную взаимосвязь, существующую между элементами, ступенями развития материи от простого к сложному, этот закон положил начало современной химии. С его открытием химия перестала быть описательной наукой.

Периодический закон и система элементов Д. И. Менделеева являются одним из надежных методов познания мира. Так как элементы объединены общностью свойств или строения, то это свидетельствует о закономерностях взаимосвязи и взаимообусловленности явлений.

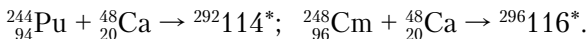
Все элементы составляют в совокупности одну линию непрерывного развития от самого простейшего водорода до 118-го элемента. Такая закономерность впервые была подмечена Д. И. Менделеевым, сумевшим предсказать существование новых элементов, показав тем самым непрерывность развития материи.

Сопоставлением свойств элементов и их соединений внутри групп легко можно обнаружить проявление закона о переходе количественных изменений в качественные. Так, внутри любого периода имеется переход от типичного металла к типичному неметаллу (галогену), однако переход от галогена к первому элементу следующего периода (щелочному металлу) сопровождается появлением резко противоположных этому галогену свойств. Открытие Д. И. Менделеева заложило точный и надежный фундамент теории строения атома, оказав огромное влияние на развитие всех современных знаний о природе вещества.

Работа Д. И. Менделеева по созданию периодической системы положила начало научно обоснованному методу целенаправленного поиска новых химических элементов. Примерами могут служить многочисленные успехи современной ядерной физики. За последние полвека с небольшим синтезированы элементы с порядковыми номерами 102—118. Изучение их свойств, так же как и получение, было бы невозможно без знаний закономерностей взаимосвязи между химическими элементами.

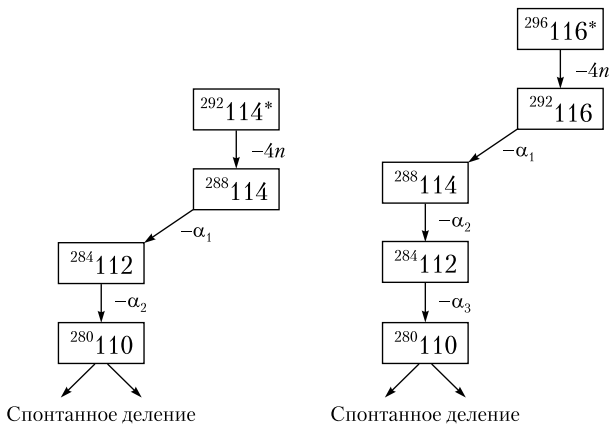
Доказательством подобного утверждения являются результаты исследований по синтезу элементов 114, 116, 118¹.

Изотоп 114-го элемента получен взаимодействием плутония с изотопом ⁴⁸Ca, а 116-го — взаимодействием кюрия с изотопом ⁴⁸Ca:



Стабильность полученных изотопов столь высока, что они спонтанно не делятся, а испытывают альфа-распад, т.е. расщепление ядра с одновременным испусканием альфа-частиц.

Полученные экспериментальные данные полностью подтверждают теоретические расчеты: по мере последовательных альфа-распадов образуются ядра 112-го и 110-го элементов, после чего начинается спонтанное деление:



Сравнивая свойства элементов, мы убеждаемся, что они взаимосвязаны общностью структурных признаков. Так, сопоставляя строение внешних и предвнешних электронных оболочек, можно с высокой точностью предсказать все типы соединений, характерные для данного элемента. Такая четкая взаимосвязь очень хорошо иллюстрируется на примере 104-го элемента — резерфордия. Химиками было предсказано, что если данный элемент является аналогом гафния (₇₂Hf), то его тетрахлорид по свойствам должен быть примерно таким же, что и HfCl₄. Экспериментальные химические исследования подтвердили не только прогноз химиков, но и открытие нового сверхтяжелого элемента ₁₀₄Rf. Такая же аналогия прослеживается в свойствах — Os (Z = 76) и Ds (Z = 110) — оба элемента образуют летучие оксиды типа RO₄. Все это говорит о *проявлении закона взаимосвязи и взаимообусловленности явлений*.

Сравнение свойств элементов как в пределах групп, так и периодов, и сопоставление их со строением атома указывают на закон *перехода количества в качество*. Переход количественных изменений в качественные возможен лишь через *отрицание отрицания*. Внутри периодов с увеличением заряда ядра происходит переход от щелочного металла к благородному газу. Следующий период вновь начинается со щелочного металла — элемен-

¹ Элементы 112, 114, 116, 118 получены в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Элементы 113 и 115 получены совместно российскими и американскими физиками. Материал любезно предоставлен академиком РАН Ю. Ц. Оганесяном.

та, который полностью отрицает свойства предшествующего ему благородного газа (например, He и Li; Ne и Na; Ar и Kr и т.д.).

В каждом периоде заряд ядра последующего элемента возрастает на единицу по сравнению с предыдущим. Этот процесс наблюдается от водорода до 118-го элемента и свидетельствует о *непрерывности развития материи*.

Наконец, совмещение в атоме разноименных зарядов (протон и электрон), проявление металлических и неметаллических свойств, существование амфотерных оксидов и гидроксидов есть проявление закона *единства и борьбы противоположностей*.

Необходимо также отметить, что открытие периодического закона явилось началом фундаментальных исследований, касающихся свойств материи.

По выражению Нильса Бора, периодическая система является «путеводной звездой для исследований в области химии, физики, минералогии, техники».

Резюме

Вы познакомились со структурой периодической системы элементов Д. И. Менделеева, которая является графическим изображением периодического закона. Взаимосвязь между строением и свойствами химических элементов рассматривается в соответствии с их расположением в периодической системе. Наиболее важной характеристикой атома является его порядковый номер.

Обычно используют два варианта изображения периодической системы (ПС) — короткопериодный и длиннопериодный. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК в качестве основного рекомендуется использовать длиннопериодный вариант.

Короткопериодный, или классический, вариант, который также был предложен Д. И. Менделеевым, имеет компактную форму и в каких-то случаях может быть более удобным для пользования. Самым существенным недостатком короткопериодной формы таблицы является нахождение в одной группе несходных элементов, располагающихся в разных подгруппах. Недостатком же длиннопериодной формы является ее растянутость.

Вопросы и задания

1. Почему атомная масса элементов избиралась учеными как ведущий признак классификации элементов?
2. Д. И. Менделеев предложил классификацию элементов. В чем преимущество этой классификации по сравнению с работами его предшественников?
3. Какие важнейшие выводы сделал Д. И. Менделеев из построенной им системы элементов?
4. Дайте определения понятиям «период», «группа».
5. Какие элементы называются типическими?
6. В чем заключается принципиальное отличие короткопериодного варианта периодической системы от длиннопериодного?
7. Какова причина несоответствия расположения элементов аргона и калия, кобальта и никеля, теллура и иода, тория и протактиния?

Глава 3

СТРОЕНИЕ АТОМА, ЯДРА АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КАК ЕСТЕСТВЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СТРОЕНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- принципы заполнения электронами атомных орбиталей;
- квантовые числа;
- понятия «потенциал ионизации», «сродство к электрону», «электроотрицательность», «радиус атома»;

- закономерности в изменениях свойств элементов внутри периодов и групп;

уметь

- охарактеризовать важнейшие составные части атома — ядро, электрон, протон и нейтрон;
- объяснять понятие «атомная орбиталь», описывать формы *s*- и *p*-, *d*-орбиталей;
- изображать электронные конфигурации атомов;
- показывать общие закономерности изменения свойств оксидов и гидроксидов внутри периода, внутри групп;
- объяснять периодический закон с позиций современных представлений о строении атома;

владеть

- представлениями о строении атома.
-

3.1. Субатомные частицы

Выдающиеся открытия в области естествознания — катодное излучение, фотоэлектрический эффект, рентгеновское излучение, явление радиоактивности, электрон — позволили вплотную приблизиться к овладению методами познания науки. С открытием электрона произошел резкий качественный скачок в формировании взглядов на строение атома. Именно поэтому в 1903 г. Дж. Томсон предложил модель атома, в которой электроны располагаются по концентрическим орбитам внутри поля положительного заряда, равного по размерам атому. На основе своей модели Дж. Томсон впервые сделал попытку связать периодичность изменения свойств элементов со строением атома.

В 1911 г. Э. Резерфорд, доказавший существование ядра атома, предложил первую экспериментально обоснованную модель атома, которая представлялась следующим образом: в центре атома находится положительно

заряженное ядро; вокруг ядра по круговым (планетарным) орбитам вращаются электроны, общее число которых равно заряду ядра; электрическое притяжение между ядром и электронами уравнивается центробежной силой вращения электронов, вследствие чего электроны удерживаются на своих орбитах.

Дальнейшее развитие теория строения атома получила благодаря работам Н. Бора, впервые применившего положения квантовой механики к микросмиру.

Электрон — легчайшая элементарная частица атома, несущая отрицательный электрический заряд, равный $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Заряд электрона условно принимается равным -1 . Электрон имеет важнейшее значение для объяснения строения и свойств атомов. Масса электрона равна $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, что составляет $1/1836$ массы самого легкого элемента — водорода. Электрон обозначается символом e^- .

При потере электрона атомом водорода образуется частица, несущая единичный положительный заряд. Она получила название **протон**. Установлено, что заряд протона равен по абсолютной величине и противоположен по знаку заряду электрона. Экспериментальное определение массы протона показало, что она равна $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, что в 1836,12 раз больше массы электрона, т.е. примерно равна 1 а.е.м. Протон обозначается символом p .

В 1933 г. Д. Чедвигом при исследовании ядерных процессов была обнаружена электрически нейтральная частица, названная **нейтроном**.

Масса этой частицы оказалась почти равной массе протона. Нейтрон обозначается символом n . Протоны и нейтроны являются элементарными частицами, входящими в состав ядра атома.

В настоящее время кроме протона, нейтрона и электрона вместе с античастицами открыто около 300 различных элементарных частиц, но их обычно рассматривают в соответствующих разделах физики, так как сведения о химических свойствах веществ достаточно хорошо описываются в рамках представлений об электронах, протонах и нейтронах.

Важным вкладом в изучении строения атома явилось открытие ядра. В своих исследованиях по рассеиванию α -излучения Э. Резерфорд обнаружил, что положительно заряженные α -частицы способны экранироваться при попадании на поверхность металлической фольги. Это явление можно было объяснить лишь при допущении, что в атоме имеется частица, несущая аналогичный α -частице заряд, но превосходящая ее по массе. Экспериментально Резерфордом было доказано наличие такой частицы, названной ядром. В нем сосредоточена основная масса атома.

Ядро характеризуется двумя величинами: порядковым номером Z и массовым числом A . Массовое число определяет число нуклонов (сумму протонов и нейтронов) в ядре, а порядковый номер — число протонов в ядре.

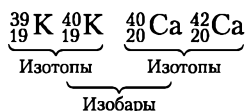
В настоящее время общепринятым изображением ядер атомов и их характеристик является следующее: слева от символа внизу ставится порядковый номер, а массовое число — сверху. Например, ядро атома углерода обозначается так: $^{12}_6\text{C}$. Из этого следует, что заряд ядра, а следовательно, и число протонов равны 6, массовое число 12, а число нейтронов равно разности между массовым числом и зарядом ядра, т.е. 6. Так как массы протона и нейтрона очень мало отличаются друг от друга, то массовое число при-

близительно указывает и относительную массу ядра. Величина A всегда имеет целочисленные значения. Между протоном и нейтроном существует определенная взаимосвязь. При известных условиях возможно взаимопревращение протона в нейтрон и наоборот.

Каждому ядру должен соответствовать в атоме такой отрицательный заряд, который уравнивал бы его положительный заряд. Следовательно, любой электрически нейтральный атом должен содержать столько электронов, сколько протонов находится в его ядре. Весь отрицательный заряд, имеющийся в атоме, распределен вокруг ядра и занимает большую часть объема, приписываемого нейтральному атому. Этот заряд численно равен заряду ядра.

Исходя из представления о массовом числе можно заключить, что атомные массы должны выражаться только целыми числами. В 1910 г. Ф. Содди было установлено, что при радиоактивном распаде могут образовываться атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядер, но различные массовые числа. Поэтому в процессе уточнения атомных масс приходилось в одни и те же клетки помещать уже несколько видов атомов одного и того же элемента, характеризующихся различным значением массового числа. Такие атомы-близнецы, имеющие один и тот же заряд ядра, но различные атомные массы, называются **изотопами**. Поэтому, говоря об атомной массе, подразумевают среднее значение всех атомных масс изотопов данного элемента, и именно поэтому они не выражаются целыми числами. Из этого следует, что ядра изотопов одного и того же элемента имеют одинаковое число протонов (заряд ядра), но различное число нейтронов. Поэтому **химический элемент** — это вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядер.

В природе встречается и другое явление, заключающееся в том, что атомы различных элементов обладают одинаковой атомной массой, но разным зарядом ядер. Такие атомы называются **изобарами**:



В 1924 г. Луи де Бройль высказал предположение, что любым микрочастицам, в том числе и электронам, присуща двойственная корпускулярно-волновая природа. Развивая теорию квантов, де Бройль установил, что, поскольку движение электронов связано с волновым движением, длина волны может быть выражена уравнением, написанным для фотонов (элементарных частиц электромагнитного излучения):

$$\lambda = h/(mv), \quad (3.1)$$

где h — постоянная Планка; m — масса электрона; v — скорость частицы.

В 1926 г. Э. Шрёдингер вывел уравнение математического описания электронной структуры атома. Оно получило название волнового уравнения. Это уравнение не может зафиксировать положение электрона в зависимости от времени, но дает вероятность нахождения его в определенном месте вне ядерного пространства атома.

В 1927 г. К. Девиссон и Л. Джермер получили экспериментальные данные, подтверждающие волновую природу электронов: пучок электронов

может давать дифракционный и интерференционный эффекты. Найденная эффективная длина волны электронов точно соответствовала формуле де Бройля.

В. Гейзенберг предложил совершенно иной подход к вопросу о движении электрона, выдвинув так называемый **принцип неопределенности**: *невозможно точно и одновременно определить положение частицы и ее импульс или какое-либо связанное с ним свойство* (например, скорость или энергию).

Поскольку движение электрона имеет волновой характер, то квантовая механика характеризует это движение волновой функцией ψ . Возможна двоякая интерпретация этой функции.

1. Электрон рассматривается как дискретная частица. Квадрат волновой функции ψ^2 определяет относительную вероятность его нахождения в любой точке пространства.

2. Электрон рассматривается как размытое распределение отрицательного заряда в пространстве, плотность которого меняется в соответствии с величиной ψ^2 .

Из уравнения Шрёдингера (вывод и решение данного уравнения не рассматриваются) следует, что электрон в атоме образует стоячую волну, так как именно этим определяется стационарный (устойчивый) характер движения электрона. Стоячие волны можно представить как результат интерференции электронных волн, распространяющихся и возвращающихся к ядру вследствие того, что электрон как бы закреплен в атоме силами электростатического притяжения. Каким бы ни был путь электрона вокруг ядра, вдоль каждой орбиты длиной $2\pi r$ должно укладываться целое число волн, т.е. должно выполняться условие $2\pi r = n\lambda$, где n — целое число.

Вероятность нахождения электрона в максимальном удалении от ядра очень мала, хотя и существует. Поэтому можно говорить об определенной области, за пределами которой этой вероятностью можно пренебречь. Область пространства, в которой вероятность пребывания электрона максимальна, называется **орбиталью**. Орбиталь есть полный набор волновых функций электрона в атоме. Поэтому для каждой заданной волновой функции существует граничная поверхность, внутри которой сосредоточена определенная доля электронного заряда. Это говорит о том, что электрон как бы «размазан» вокруг ядра по сфере, удаленной от ядра на некоторое расстояние, и образует электронное облако. Максимальная электронная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона. Следовательно, понятие «орбиталь» подразумевает форму электронного облака, которая меняется в зависимости от электронной плотности.

Орбитали, составляющие энергетические уровни атома, называются **атомными орбиталями (АО)**.

3.2. Квантовые числа и атомные орбитали

Главное квантовое число n выражается целыми числами (1, 2, 3 и т.д.) и определяет номер электронной оболочки и энергию электрона на этой оболочке. Поэтому оболочку с данным квантовым числом называют **энергетическим уровнем**. Чтобы отличать один энергетический уровень от другого, их нумеруют в порядке удаления от ядра. Этим же номером пользуются для того, чтобы показать принадлежность того или другого подуровня к данно-

му уровню. Значениями n характеризуют относительные радиусы электронных оболочек. При $n = 1$ электрону соответствует самое низкое энергетическое состояние. С увеличением значения n энергия электрона увеличивается.

Энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N, O, P, Q . Так, K -оболочкой обозначают энергетический уровень, для которого $n = 1$, L — энергетический уровень со значением $n = 2$ и т.д. Движение электрона вокруг ядра по круговой орбитали представляет собой лишь частный случай. А. Зоммерфельд доказал возможность движения электрона по эллиптическим орбиталиям. Будучи на разном удалении от ядра, находящегося в фокусе эллипса, электрон характеризуется неодинаковой скоростью. Чем ближе расположены электроны к ядру, тем сильнее их взаимодействие, в результате чего орбиталь смещается в своей плоскости на некоторый угол.

В соответствии с теорией относительности масса движущегося тела увеличивается в зависимости от скорости. Следовательно, изменение скорости движения электрона должно приводить к изменению его массы и момента количества движения. Именно этим можно объяснить различие энергетических характеристик электронов в пределах одного энергетического уровня. Поскольку изменяется момент количества движения электрона, то можно сказать, что движущийся электрон в зависимости от формы орбитали обладает орбитальным моментом, или моментом импульса, определяемым **орбитальным (побочным) квантовым числом l** . Этот параметр определяет форму электронного облака.

Орбитальное квантовое число связано с главным квантовым числом таким образом, что l принимает целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Так, если $n = 1$, l может принимать только одно значение, равное 0. Значение $l = 0$ соответствует энергетическому подуровню s , который содержит орбиталь сферической формы, называемую s -орбиталью. Таким образом, первый энергетический уровень может содержать только один подуровень s и орбитали только сферической формы.

Электрон имеет не только угловой, но и магнитный момент, т.е. ведет себя подобно магниту. При наложении магнитного поля плоскость орбитали меняет скачками положение в пространстве. Каждому ее новому положению соответствует так называемое **магнитное квантовое число m** . Оно связано с побочным квантовым числом l , может принимать значения от $+l$ через 0 до $-l$. Следовательно, магнитное квантовое число является вектором, т.е. ему соответствует не только определенное числовое значение, но и направление, отображаемое знаками «+» и «-».

Значения m характеризуют разрешенные ориентации электронного облака в пространстве, а число разрешенных ориентаций непосредственно связано с формой электронного облака, определяемой значением квантового числа l . При $l = 0$ может быть только одна ориентация электронного облака, так как оно обладает сферической формой. Если $l = 1$, то возможны три разрешенные ориентации облака: $m = -1; 0; +1$. При $l = 2$ число m имеет пять разрешенных ориентаций: $-2; -1; 0; +1; +2$. Общее число значений m для данного электрона определяется формулой $m = 2l + 1$ и равно числу орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Электрон обладает еще одним видом движения. Этому движению соответствует некоторый угловой момент импульса, который называют **спино-**

вым моментом движения, определяемый спиновым квантовым числом s (от англ. *spin* — веретено). Это число принимает два возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг своей оси. Иначе спины обозначают стрелками, направленными в противоположные стороны: \uparrow и \downarrow .

Таким образом, на любой орбитали электрон можно описать четырьмя квантовыми числами:

n — главным квантовым числом орбитали, определяющим номер энергетического уровня;

l — орбитальным квантовым числом, определяющим форму орбитали;

m — магнитным квантовым числом, которое определяет ориентацию орбитали в пространстве;

s — спиновым квантовым числом электрона.

Существуют различные типы орбиталей, называемые s , p , d , f , для которых значения l составляют 0, 1, 2 и 3 соответственно. Для каждого значения n имеется одна орбиталь s -типа. При $n = 2$ существует три p -орбитали; при $n = 3$ — пять d -орбиталей и при $n = 4$ — семь f -орбиталей.

В многоэлектронных атомах обязательно учитывается взаимодействие электронов между собой, а также электронов с ядром. Если два электрона, относящиеся к одному энергетическому уровню, характеризуются различными орбитальными числами, то их энергии оказываются неодинаковыми. Поэтому орбитальное число l в многоэлектронных атомах определяет характер энергетических подуровней в пределах данного уровня. Энергии s -, p -, d - и f -подуровней возрастают последовательно. На рис. 3.1—3.3 показаны формы некоторых орбиталей.

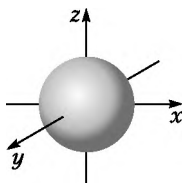


Рис. 3.1. Граничная поверхность для $1s$ -орбитали атома

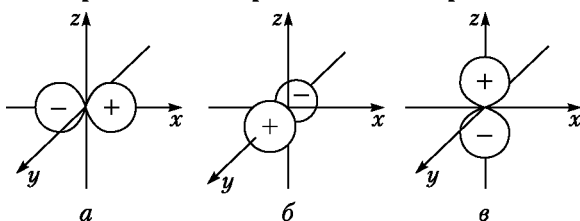


Рис. 3.2. p -Орбитали атома:

a — атомная $2p_x$ -орбиталь; b — атомная $2p_y$ -орбиталь; $в$ — атомная $2p_z$ -орбиталь

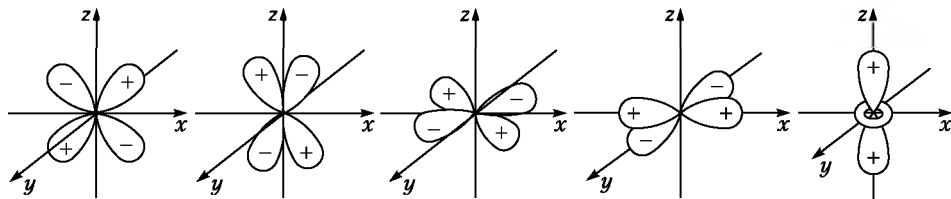


Рис. 3.3. $3d$ -Орбитали атома

Каждая орбиталь изображается в виде контура, внутри которого сосредоточена основная часть электронной плотности. Алгебраический знак, указанный для каждой доли, является знаком волновой функции в данной области пространства. Электронная плотность определяется квадратом функции ψ^2 .

При $n = 1$ орбиталь, соответствующая самому низкому уровню энергии, обозначается $1s$ -орбиталью. Любая s -орбиталь сферически симметрична. Если $1s$ -орбиталь везде положительна, то s -орбитали с более высокими квантовыми числами n начиная с $2s$ -орбитали имеют чередующиеся положительные и отрицательные области. Электронная плотность распределяется радиально, поэтому при увеличении квантового числа n максимум концентрации электронной плотности смещается все дальше от ядра. Аналогично ведут себя и орбитали других типов.

Вслед за $2s$ -орбиталью на втором уровне располагаются три орбитали (p_x, p_y, p_z) с равной энергией, называемые $2p$ -орбиталями. Каждая p -орбиталь состоит из положительной и отрицательной долей, расположенных вдоль положительного и отрицательного направлений данной координатной оси. Каждая $2p$ -орбиталь может быть представлена двумя сферами, имеющими форму объемных восьмерок (вытянутых гантелей), расположенными на оси, перпендикулярной осям двух других $2p$ -орбиталей.

В третьем от ядра энергетическом уровне ($n = 3$) должно быть три подуровня: $3s, 3p$ и $3d$. Последний состоит из пяти орбиталей. Для них важны следующие признаки:

- а) d_{z^2} -орбиталь симметрична относительно оси z ;
- б) d_{xy} -, d_{yz} -, d_{zx} -орбитали одинаковы по форме, но различаются наличием максимальных амплитуд в плоскостях xy, yz и zx соответственно;
- в) форма $d_{x^2-y^2}$ -орбитали аналогична орбитали d_{xy} , но повернута вокруг оси z на 45° так, что ее доли направлены по осям x и y .

Четвертый энергетический уровень ($n = 4$) имеет уже четыре подуровня: $4s, 4p, 4d$ и $4f$. f -Подуровень состоит из семи орбиталей. Граничные поверхности f -подуровня значительно сложнее, чем s -, p - и d -подуровней (табл. 3.1).

Чтобы представить схему распределения электронов на подуровнях, пользуются **принципом Паули**, который формулируется так: *в атоме не может быть двух электронов, положение которых определяется одинаковой комбинацией четырех квантовых чисел.*

Таблица 3.1

Допустимые значения квантовых чисел

n	l	Обозначение орбиталей	Число орбиталей
1	0	$1s$	1
2	0	$2s$	1
	1	$2p$	3
3	0	$3s$	1
	1	$3p$	3
	2	$3d$	5
4	0	$4s$	1
	1	$4p$	3
	2	$4d$	5
	3	$4f$	7

Если два электрона будут иметь три одинаковых квантовых числа — n , l и m , то спиновые квантовые числа их будут различны: в одном случае $s = +1/2$, а в другом $s = -1/2$.

Исходя из принципа Паули легко рассчитать максимальную емкость уровней и подуровней в атоме. Каждый подуровень характеризуется определенным значением l , при котором магнитное квантовое число может принимать значения $-l, -(l-1), \dots, 0, +(l-1), +l$, или всего $2l+1$ значений. Так как каждому значению m отвечают два электрона, различающихся знаком спинового квантового числа s ($+1/2$ и $-1/2$), то максимальное число электронов, отвечающее данному подуровню, равно:

$$N_i = 2(2l + 1). \quad (3.2)$$

При данном n орбитальное квантовое число l принимает значения $0, 1, \dots, n-1$, поэтому максимальное число электронов данного уровня определяется выражением

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2. \quad (3.3)$$

Число энергетических уровней определяется номером периода, в котором находится данный элемент.

Согласно принципу Паули максимальное число электронов на уровне выражается формулой (3.3). Следовательно, в первом квантовом слое максимальное число электронов равно 2, во втором — 8, в третьем — 18, в четвертом — 32. Однако следует иметь в виду, что на наружном уровне число электронов не может быть более 8.

Чем дальше электрон удален от ядра, тем более высокому уровню энергии он соответствует. Однако в пределах энергетических уровней электроны распределяются по подуровням. Число подуровней равно номеру уровня.

Важнейшим следствием из принципа Паули является то, что два электрона, заполняющие орбиталь, должны иметь различные значения спиновых чисел, т.е. противоположные спины. Эти электроны обозначают с помощью энергетической ячейки \square , в которой может находиться либо один электрон, либо два, но с противоположными спинами (антипараллельный спин): \uparrow или $\uparrow\downarrow$.

Дополнением к принципу Паули является правило Гунда: последовательность вхождения электронов в подуровень с данным l такова, что первую половину подуровня составляют электроны с одинаковым направлением спина ($s = +1/2$), вторую же половину — также с одинаковым, но противоположным по знаку ($s = -1/2$). При заполнении орбиталей следует учесть две особенности: электроны занимают разные орбитали до тех пор, пока это возможно. Два или большее число электронов, находящихся на отдельных орбиталях, имеют параллельные спины, т.е. одни и те же направления спина. Первая из этих особенностей обусловлена одинаковым зарядом электронов, вследствие чего они и стремятся занять различные орбитали, чтобы уменьшить силы взаимного отталкивания. Обе особенности составляют суть **правила Гунда**: *наиболее устойчивой конфигурацией среди нескольких возможных с одинаковой орбитальной энергией является та, которая содержит наибольшее число неспаренных электронов.*

Следовательно, при заполнении ячеек вначале в каждой из них размещается один электрон, после чего происходит достраивание оставшимися электронами, но так, чтобы образовались парные электроны с противоположными спинами. Два электрона $\uparrow\downarrow$ с противоположными спинами, но находящиеся в одном энергетическом состоянии, называются **спаренными**, а одиночные \uparrow — **неспаренными**.

3.3. Многоэлектронные атомы

Для выяснения закономерностей в распределении электронов в многоэлектронных атомах проанализируем первые четыре энергетических уровня.

Значению $n = 1$ соответствует K -оболочка, емкость которой в соответствии с формулой (3.3) равна 2. В этом случае $l = 0$. Поэтому первому энергетическому уровню соответствует всего одна разрешенная комбинация квантовых чисел $n = 1, l = 0, m = 0$. Здесь имеется всего одна s -орбиталь, на которой могут максимально разместиться только два электрона, при условии что они обладают противоположными спинами. Поэтому при $n = 1$ имеем $l = 0, m = 0$ и $s = +1/2$, что характеризует электрон в атоме водорода. Значения же 1, 0, 0, $\pm 1/2$ характеризуют второй электрон, появляющийся в атоме гелия.

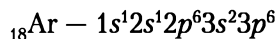
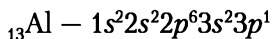
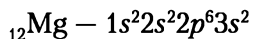
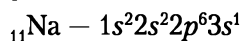
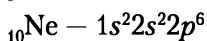
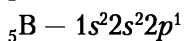
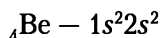
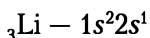
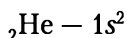
Если $n = 2$, то этому значению соответствует L -оболочка. Орбитальное квантовое число l принимает значение 0 (s -электроны) и 1 (p -электроны). Максимальная емкость данной оболочки равна $2 \cdot 2^2 = 8$. Для первого s -электрона в L -оболочке (атом лития) комбинация значений квантовых чисел такова: 2, 0, 0, $+1/2$, а для последнего p -электрона (атом неона) — 2, 1, +1, $-1/2$.

При $n = 3$ идет заполнение M -оболочки, максимальная емкость которой равна $2 \cdot 3^2 = 18$. Квантовое число l принимает значения 0 (s -электроны), 1 (p -электроны), 2 (d -электроны), соответственно s -, p - и d -подуровни.

Емкость оболочки, соответствующей значению $n = 4$, равна $2 \cdot 4^2 = 32$. Орбитальное квантовое число l принимает значения 0 (s -электроны), 1 (p -электроны), 2 (d -электроны) и 3 (f -электроны), соответственно s -, p -, d - и f -подуровни.

Если сопоставить емкости оболочек K, L, M и N с числом элементов в первом — четвертом периодах, то можно заметить, что в первом и втором периодах наблюдается соответствие между количеством элементов и числом электронов на K - и L -оболочках. Между числом электронов в оболочке с $n = 3$ и числом элементов в третьем периоде (8) такой закономерности нет. Отсутствует такая закономерность и у элементов четвертого периода (число электронов в N -оболочке 32).

Последовательность заполнения орбиталей электронами определяет **электронную конфигурацию атома**. Так, для атома водорода имеем конфигурацию $1s^1$, где коэффициент перед символом подуровня указывает на его принадлежность к данному уровню, а степень у символа подуровня указывает на число электронов данного подуровня. Например:



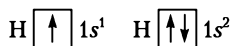
Несколько подробнее остановимся на электронной конфигурации азота: $N - 1s^2 2s^2 2p^3$. Три внешних электрона находятся на подуровне p (p^3). Чтобы знать, каким образом эти электроны располагаются на $2p$ -орбиталях (по одному на каждой p -орбитали p_x, p_y, p_z или же на одной из них находится пара электронов), необходимо помнить, что заполнение орбиталей подчиняется правилу, согласно которому электроны сначала заселяют вакантные орбитали с минимальной энергией, т.е. правилу Гунда.

Для азота энергетически наиболее выгодно распределение трех p -электронов на трех $2p$ -орбиталях, а именно: $2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$, так как эти электроны, обладая одновременной параллельностью спинов (одинаковые спины), не могут подойти близко друг к другу, что уменьшает их взаимное отталкивание.

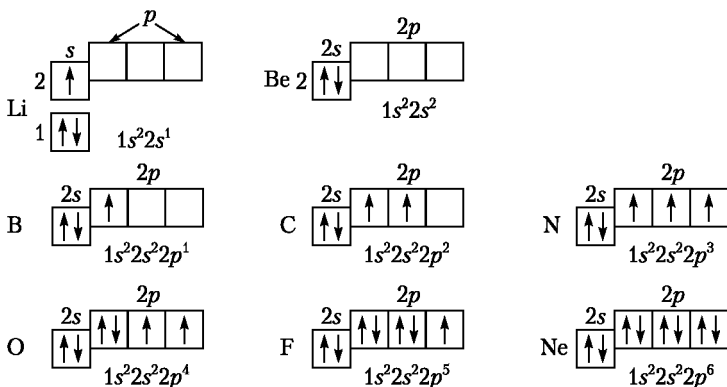
Более полную информацию о состоянии электронов в атомах дает метод квантовых ячеек. Свободную орбиталь изображают в виде незаполненной ячейки.

Электронное строение атомов элементов первого, второго и третьего периодов можно изобразить следующим образом.

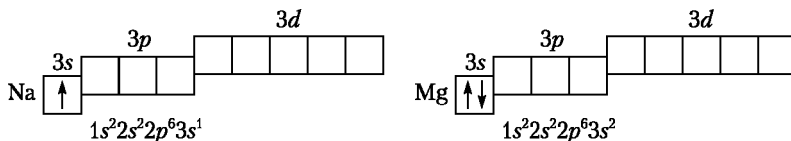
Первый период:



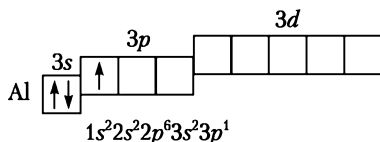
Второй период¹:



Третий период:



Начиная с алюминия у всех элементов этого периода происходит заполнение $3p$ -подуровня: $3p^1$ (Al); $3p^2$ (Si); $3p^3$ (P); $3p^4$ (S); $3p^5$ (Cl) и $3p^6$ (Ar):



¹ После лития в электронных структурах показаны только те энергетические уровни, которые не заполнены или заполнены частично. Это сделано для упрощения.

Для каждого атома приведенные электронные конфигурации и электронные структуры соответствуют их **невозбужденному состоянию**, что отвечает состоянию атома с минимальной энергией. Остальные состояния, характеризующиеся более высокой энергией, чем энергия основного состояния, называются возбужденными состояниями данного атома.

Для перевода атома из невозбужденного в возбужденное состояние необходимо сообщить ему некоторую энергию — энергию возбуждения. Переход атома в возбужденное состояние сопровождается переходом электрона с одного подуровня на другой в пределах того же уровня. Этот процесс, в свою очередь, возможен при наличии свободных ячеек подуровней в пределах данного уровня.

Примеры, приведенные на рис. 3.4, иллюстрируют переход атомов из невозбужденного состояния в возбужденное.

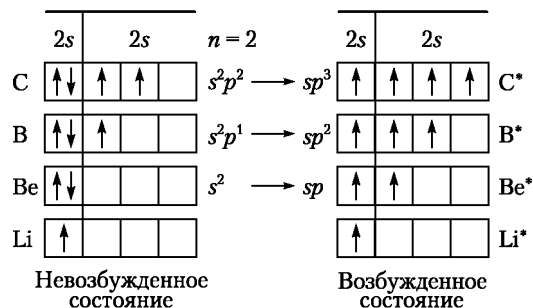


Рис. 3.4. Переход из невозбужденного состояния в возбужденное

Следовательно, заполнение каждой последующей орбитали начинается лишь после того, как заканчивается заполнение предыдущей. Когда имеется несколько орбиталей с равной энергией, то ни одна не может быть занята электронной парой, пока на других не расположится хотя бы по одному электрону. Последовательность размещения электронов в атоме должна отвечать их наибольшей связи с ядром, т.е. электрон должен обладать наименьшей энергией.

Проанализируем порядок заполнения электронных оболочек атомов элементов первых трех периодов. Переход от каждого предыдущего элемента к последующему внутри периода сопровождается увеличением числа протонов в ядре на единицу, и, следовательно, внешняя электронная оболочка последующего атома будет на один электрон больше предшествующего.

Атом водорода имеет на электронной оболочке один электрон (s -электрон). У атома гелия на один электрон больше, т.е. $1s^2$. Находясь в одной и той же ячейке, эти два электрона имеют антипараллельный спин. Первый период, содержащий два элемента, завершается благородным газом.

Атомы элементов второго периода должны содержать два энергетических уровня (номер периода определяет число уровней). Второй период начинается щелочным металлом — литием ($Z = 3$). Два электрона атома лития находятся на первом уровне. Третий электрон должен начать заполнение второго уровня, поэтому он располагается в ячейке s -подуровня второго уровня: $1s^2 2s^1$.

Во втором квантовом слое согласно правилу Паули можно максимально разместить восемь электронов, поскольку здесь помимо s -подуровня возмо-

жен и p -подуровень. Поэтому электронные оболочки атомов второго периода заполняются электронами от одного до восьми. Действительно, у бериллия на s -подуровне второго уровня уже имеется два электрона. Начиная с бора идет заполнение p -подуровня (от одного электрона у бора до шести у благородного газа неона). Таким образом, второй период заканчивается элементом, у которого на внешнем уровне имеется восемь электронов ($2s^2, 2p^6$). Второй период содержит восемь элементов.

Третий период начинается с натрия, заряд ядра которого равен +11. Его электронная оболочка состоит из 11 электронов, располагающихся на трех энергетических уровнях. Из них два помещаются на первом уровне (как у гелия), восемь — на втором уровне (как у неона). Последний — одиннадцатый — должен начать новый, третий уровень. Начинается новый уровень — начинается новый период. Этот электрон заполняет ячейку s -подуровня третьего уровня. У магния в ячейке s -подуровня третьего уровня два электрона. В третьем уровне можно поместить 18 электронов ($2 \cdot 3^2 = 18$). Следует учесть, что для третьего уровня кроме s - и p -подуровней возможен и d -подуровень. Однако поскольку для атомов элементов этого периода третий энергетический уровень является наружным, здесь не может находиться более восьми электронов, следовательно, как это и показано, с увеличением заряда ядра от натрия к аргону число электронов на внешнем уровне увеличивается от одного до восьми.

У алюминия и всех последующих элементов третьего периода $3s$ -орбиталь содержит два электрона, поэтому происходит заполнение $3p$ -подуровня: Al — $3s^23p^1$; Si — $3s^23p^2$; P — $3s^23p^3$; S — $3s^23p^4$; Cl — $3s^23p^5$; Ar — $3s^23p^6$. Всего получается восемь элементов с конфигурациями $1s^22s^22p^63s^1$ (у натрия) до $1s^22s^22p^63s^23p^6$ (у аргона). Таким образом, третий период завершен, но третий энергетический уровень максимально не заполнен, так как кроме s - и p -подуровней здесь возможны и d -подуровни.

В каждом случае элементы нового периода по конфигурации электронов внутренних оболочек повторяют конфигурацию благородного газа, которым заканчивается предыдущий период. Поэтому часто используется такая форма записи: натрий — [Ne] $3s^1$; магний — [Ne] $3s^2$; алюминий — [Ne] $3s^23p^1$; и так до конца данного периода.

Если сопоставить электронное строение атомов, то можно заметить, что структура внешних электронных слоев периодически повторяется (сравним литий $2s^1$ и натрий $3s^1$; бериллий $2s^2$ и магний $3s^2$, бор $2s^22p^1$ и алюминий $3s^23p^1$ и т.д.). Такая закономерность будет соблюдаться и в последующих периодах. Следовательно, *положение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов.*

Таким образом, в пределах малых периодов происходит заполнение внешнего энергетического уровня электронами от одного до восьми. Предвнешние уровни завершены и соответствуют электронным конфигурациям благородных газов предшествующих периодов.

3.4. Строение атомов элементов больших периодов

На примере четвертого периода проследим, как идет заполнение электронных оболочек атомов элементов больших периодов. Третий период заканчивается аргоном, а четвертый начинается калием. Казалось бы, что при

переходе от аргона к калию следующий электрон должен поступать на $3d$ -орбиталь третьего уровня. Однако калий, первый элемент четвертого периода, имеет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, т.е. следующий электрон занял ячейку s -подуровня четвертого уровня, а d -подуровень третьего уровня так и остается незаполненным. Таким образом, последовательность заполнения нарушается, так как при незавершенном третьем уровне начинает заполняться четвертый. Объясняется это тем, что у атома калия $3d$ -подуровень обладает более высокой энергией, чем $4s$, поэтому идет заполнение более низкого по энергии $4s$ -подуровня, так как поступление этого электрона на $4s$ -орбиталь энергетически более выгодно.

По аналогичным причинам 20-й электрон атома кальция тоже помещается на s -подуровне четвертого уровня ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$). С увеличением заряда ядра заполнение $3d$ -подуровня (начиная со скандия) становится энергетически выгодным. От скандия до цинка включительно идет заполнение d -подуровня 1–10 электронами ($3d^1 - 3d^{10}$). На внешнем уровне у элементов от скандия до никеля имеется два электрона.

Исключение составляет хром: у него на внешнем уровне один электрон (происходит перескок электрона с $4s$ -подуровня на $3d$ -подуровень). Это явление получило название проскока, или провала, электрона.

У элементов с $Z = 31 \div 36$ заполнение происходит несколько иначе. Здесь с увеличением заряда ядра происходит заполнение электронами p -подуровней внешнего уровня от одного до шести электронов (конфигурации внешних уровней $4s^2 4p^1 - 4s^2 4p^6$ от галлия до криптона). У элементов пятого периода наблюдается та же закономерность, что и в четвертом периоде. В атомах элементов с $Z = 39 \div 48$ опять происходит заполнение d -подуровня предвнешнего уровня от $4d^1$ до $4d^{10}$. Явление провала электрона наблюдается у ниобия, молибдена, рутения, радия и серебра.

У элементов с $Z = 39, 40, 43$ на внешнем уровне по два электрона. В атоме палладия происходит двойной провал, т.е. у него на внешнем уровне число электронов равно нулю. Это единственное исключение подобного провала во всей системе. Итак, в периоде после рубидия и стронция ($5s^1$ и $5s^2$) далее следуют десять элементов (от иттрия до кадмия), у которых заполняются d -подуровни четвертого уровня.

После кадмия следуют шесть элементов (индий, олово, сурьма, теллур, иод, ксенон), у которых происходит достраивание p -подуровней внешнего уровня (от $5p^1$ до $5p^6$), и период заканчивается благородным газом — ксеноном ($5s^2 5p^6$). У этих элементов на предвнешнем уровне по 18 электронов ($4s^2 4p^6 4d^{10}$). Снова период завершен, но недостроенными остаются не только пятая, но и четвертая электронные оболочки. В шестом периоде после цезия и бария ($6s^1$ и $6s^2$) следует только один элемент — лантан, у которого заполняется $5d$ -подуровень. После лантана у элементов с $Z = 58 \div 71$ (лантаноиды) идет заполнение f -подуровня четвертого уровня (от $4f^1$ у церия до $4f^{14}$ у лютеция). После лютеция завершается заполнение $5d$ -подуровня (от гафния до ртути). От таллия к радону происходит заполнение p -подуровня. Период вновь заканчивается благородным газом ($6s^2 6p^6$).

В седьмом периоде заполнение электронных оболочек аналогично шестому периоду. Здесь после двух s -элементов Fr ($Z = 87$) и Ra ($Z = 88$) и одного d -элемента Ac ($Z = 89$) следуют 14 элементов, относящихся к актино-

идам ($Z = 90 \div 103$). У актиноидов с увеличением Z заполняются $5f$ -подуровни.

Элементы с $Z = 104 \div 110$ относятся к d -семейству: это резерфордий ($Z = 104$), дубний ($Z = 105$), сиборгий ($Z = 106$), борий ($Z = 107$), хассий ($Z = 108$), мейтнерий ($Z = 109$), дармштадтий ($Z = 110$). Сиборгий и борий соответственно являются аналогами вольфрама и рения. На рис. 3.5 в виде диаграммы изображены указанные закономерности.

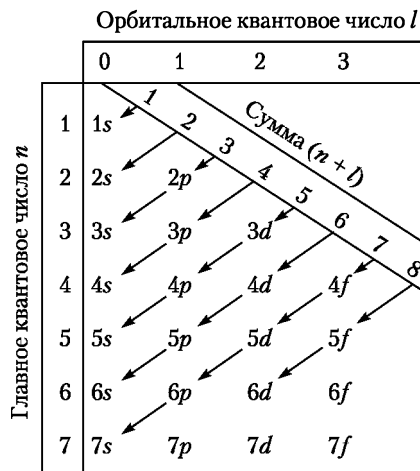


Рис. 3.5. Схема последовательности заполнения электронных энергетических подуровней в атоме

Последовательность заполнения подуровней в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел соответствует **правилу В. М. Клечковского**: фактическая последовательность формирования оболочки происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы. При одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

Помимо правила В. М. Клечковского есть и другая возможность выведения электронных формул, заключающаяся в использовании основных координат элемента в системе элементов: порядкового номера, указывающего на заряд ядра и, следовательно, на общее число электронов; номера периода (информация о числе квантовых слоев); групповой принадлежности элемента.

Элементы, в атомах которых s -подуровень внешнего уровня пополняется одним или двумя электронами, называют **s -элементами** (к ним относятся элементы 1-й и 2-й групп, а также водород и гелий). Иначе их называют **s -семейством**. Элементы, в атомах которых заполняется p -подуровень (от одного до шести электронов), называют **p -элементами** (**p -семейством**). Очередной электрон каждого из этих элементов поступает на p -подуровень также внешнего уровня. К p -элементам относятся элементы 13–18-й групп.

В атомах s - и p -элементов заполнение уровней происходит последовательно от низших к высшим независимо от их сложности. Элементы, в атомах которых происходит заполнение d -подуровня предвнешнего уровня

1–10 электронами, называют ***d*-элементами (*d*-семейством)**. Порядок записи электронной конфигурации производится следующим образом: вначале записываются все подуровни от $1s$ - до $3d$ -подуровня предвнешнего уровня. На втором этапе записи на s -подуровне внешнего уровня проставляется цифра 2 (или 1 в случае провала электрона). Сумму электронов, проставленных на первых двух этапах, вычитают из порядкового номера. Полученная цифра указывает на число электронов d -подуровня предвнешнего уровня. К d -электронному семейству относятся элементы 3–12-й групп.

Элементы, относящиеся к лантаноидам и актиноидам, составляют ***f*-семейство**. Характерная особенность представителей этого семейства заключается в том, что по мере увеличения заряда ядра заполняется f -подуровень третьего, считая с конца, уровня.

Необходимо учесть, что у некоторых элементов — Cr, Cu, Nb, Ru, Pd, Ce, Tb, Pt, Ra, Np, Bk — картина распределения электронов усложнена из-за провала электрона. Все эти элементы относятся либо к d -, либо к f -элементам. Провал электрона объясняется тем, что у атомов этих элементов происходит усиленная достройка предвнешнего d -подуровня за счет разрушения внешнего s -подуровня или же усиленная достройка f -подуровня третьего от конца уровня за счет разрушения d -подуровня предвнешнего уровня. Эти процессы оказываются энергетически более выгодными.

Из сказанного можно сделать следующие *выводы*.

Начало нового энергетического уровня соответствует началу нового периода. **Периодом** с точки зрения строения атомов можно назвать горизонтальный ряд атомов, имеющих одинаковое число энергетических уровней.

Каждый период начинается щелочным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr с конфигурацией внешнего уровня ns^1) и заканчивается благородным газом ($1s^2$ у He и ns^2np^6 у остальных — Ne, Ar, Kr, Xe и Rn).

За каждым щелочным металлом в соответствующем периоде следует элемент с конфигурацией внешнего уровня ns^2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).

Каждому благородному газу (кроме гелия) в соответствующем периоде предшествуют элементы с конфигурацией ns^2np^5 — галогены (F, Cl, Br, I, At). Элементы с конфигурацией внешнего уровня ns^2np^4 — O, S, Se и Te — называются **халькогенами**.

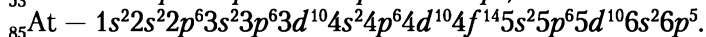
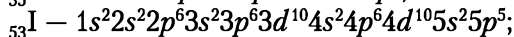
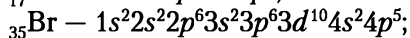
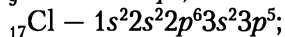
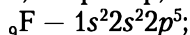
Три других вертикальных ряда элементов — B, Al, Ga, In, Tl (ns^2np^1), C, Si, Ge, Sn, Pb (ns^2np^2) и H, C, As, Sb, Bi (ns^2np^3) — общих названий не имеют.

Следовательно, элементы, атомы которых повторяют электронную конфигурацию другого элемента через строго определенный интервал, образуют группу периодической системы.

Рассмотренные аналоги элементов называют **непереходными** элементами, куда относятся также элементы 12-й группы (цинк, кадмий, ртуть). Элементы 3–11-й групп называются **переходными**. Переходные элементы и элементы 12-й группы называются элементами ***d*-блока**. Лантаноиды и актиноиды образуют ***f*-блок**.

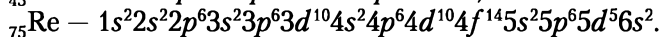
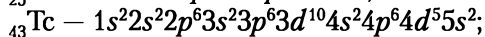
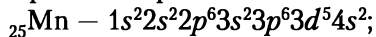
С точки зрения строения атома понятие «группа» приобретает особый смысл. Изучение свойств химических элементов в их связи со строением атома показывает, что объединение элементов в группы прежде всего связано с аналогией строения атомов: у элементов 1-й, 2-й и 13–18-й групп аналогия проявляется в строении внешнего энергетического уровня, а у элемен-

тов 3–12-й групп — в строении внешнего и предвнешнего уровней. Сравним, например, строение атомов элементов 17-й группы (галогенов):



У каждого из атомов на внешнем уровне имеется по семь электронов, из которых два — на *s*-подуровне, а пять — на *p*-подуровне. Различаются эти элементы числом энергетических уровней, поскольку располагаются в разных периодах.

Сравним строение атомов элементов побочной 7-й группы:



Можно заметить, что у каждого из этих атомов на внешнем уровне имеется по два *s*-электрона, а на предвнешнем уровне *d*-подуровень заполнен пятью электронами. Различие в структуре элементов этих двух групп заключается лишь в том, что у галогенов семь валентных электронов располагаются на внешнем уровне, а у элементов группы марганца — на внешнем и предвнешнем уровнях. Поэтому *периодическая повторяемость свойств элементов целиком зависит от периодической повторяемости электронных структур атомов*. Это и есть **физический смысл периодического закона Д. И. Менделеева**.

Аналогия элементов по электронной структуре имеет огромное значение в изучении общих закономерностей между отдельными элементами. Так, если известны свойства атома, расположенного выше в группе элемента, то можно с достаточной точностью предсказать соответствующие свойства атома у расположенных ниже элементов. Именно такой подход позволил в кратчайший срок изучить, например, искусственно полученный элемент с $Z = 104$ (резерфордий), оказавшийся аналогом гафния.

Понятно, что каждый элемент характеризуется своими специфическими особенностями (например, хлор — газ, бром — жидкость, иод — кристаллическое вещество). Однако главными являются те закономерности, которые вытекают из аналогии электронных структур. Было бы, однако, неверным утверждение о том, что в группах свойства элементов и их соединений изменяются монотонно. Наоборот, в изменениях свойств внутри групп наблюдается немонотонность. Так, во 2-й группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) плотность от бериллия к кальцию уменьшается (Be — 1,86; Mg — 1,74; Ca — 1,54), а затем от кальция к стронцию и далее к радю увеличивается (Sr — 2,60; Ba — 3,76; Ra — 5,0). Такая немонотонность в изменениях свойств получила название **вторичной периодичности**.

Вторичная периодичность была открыта русским ученым Е. В. Бироном в 1915 г. и интерпретирована С. А. Щукаревым в 1953 г. Изменение орбитальных радиусов в соответствии с правилом вторичной периодичности проявляется у *p*-элементов 13-й группы периодической системы. При переходе от бора к алюминию $r_{\text{орб}}$ увеличивается, а при переходе от алюминия к галлию происходит незначительное уменьшение радиуса. С. А. Щукарев

объясняет это d -сжатием, так как перед галлием впервые в периодической системе появляются элементы, у которых формируется d -подуровень. При переходе от галлия к индию радиус увеличивается, так как появляется новый электронный слой; при переходе от индия к таллию радиус вновь изменяется незначительно, что объясняется f -сжатием, в шестом периоде появляются элементы, у которых формируется f -подуровень. Вторичная периодичность проявляется в группах и при рассмотрении других свойств, например потенциалов ионизации, теплот образования оксидов и т.д.

3.5. Свойства элементов

При рассмотрении свойств элементов следует отметить, что структура электронной оболочки атомов элементов повторяется периодически с увеличением заряда ядер, поэтому периодически повторяются именно те свойства элементов, которые связаны со строением внешних (одного, двух, трех) квантовых слоев электронной оболочки. Свойства же, которые обусловлены строением внутренних квантовых слоев, изменяются по линейной зависимости.

Важнейшими из свойств элементов, которые изменяются периодически, являются атомные объемы (рис. 3.6), радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления.

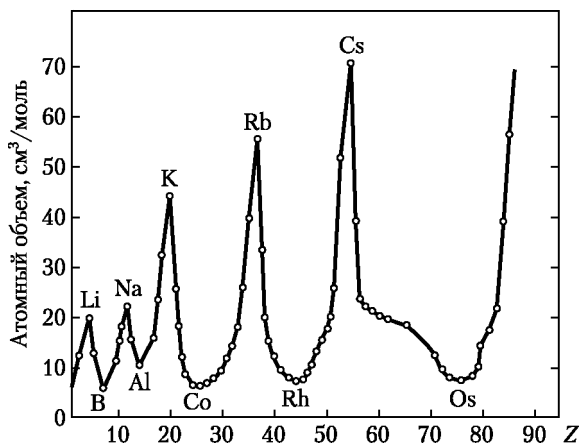


Рис. 3.6. Атомные объемы элементов

Атомные объемы сравнительно точно отражают относительные размеры атомов лишь для элементов одной и той же группы.

Рассмотрим более подробно каждое из указанных свойств.

Радиусы атомов и ионов. Согласно положениям квантовой механики изолированный атом не имеет строго определенного размера, ибо, с одной стороны, электронное облако практически становится размытым уже на расстоянии в несколько нанометров от ядра, а с другой — электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечно большом расстоянии от ядра. Следовательно, определять абсолютные размеры атомов практически не представляется возможным. Можно говорить лишь о радиусах атомов, определяемых по межъядерным расстояниям в твердых веществах и газообразных молекулах (эффективные радиусы атомов).

В настоящее время стало возможным определение орбитальных радиусов атомов: они представляют собой расстояние от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности. У любого атома в невозбужденном состоянии может быть одно значение орбитального радиуса и множество значений для возбужденных состояний.

Орбитальные радиусы атомов, как и эффективные, находятся в периодической зависимости от заряда ядра (рис. 3.7). Эффективные радиусы атомов также изменяются периодически (рис. 3.8). Радиусы атомов имеют максимальное значение в начале периода, а затем несколько уменьшаются при переходе слева направо. Это связано с последовательным увеличением заряда ядра: в пределах одного периода число заселенных энергетических уровней остается постоянным, а по мере заполнения уровня средний радиус распределения электронов на данном уровне уменьшается. При переходе к новому периоду радиус вновь резко увеличивается, так как при этом появляется новый энергетический уровень. Следовательно, *атомный радиус возрастает при увеличении главного квантового числа n* .

У элементов, располагающихся в одной группе, радиусы атомов последовательно увеличиваются по мере возрастания заряда ядра.

При потере или присоединении атомами электронов образуются ионы. Они обладают сферически симметричной электронной конфигурацией, и их можно отождествлять с жесткими несжимаемыми заряженными шарами. Положительные ионы (катионы) образуются при отдаче атомом электронов, а отрицательные ионы (анионы) — при присоединении атомом электронов. У элементов, принадлежащих к одному периоду, радиусы катионов меньше, чем анионов. Например:

$$\begin{aligned} \text{Li}, r &= 0,155 \text{ нм}; & \text{F}, r &= 0,064 \text{ нм}; \\ \text{Li}^+, r &= 0,060 \text{ нм}; & \text{F}^-, r &= 0,136 \text{ нм}. \end{aligned}$$

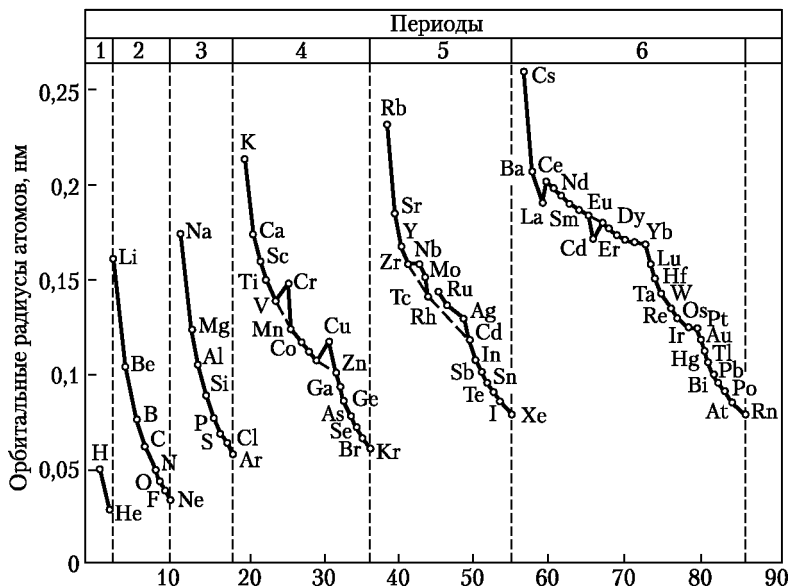


Рис. 3.7. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

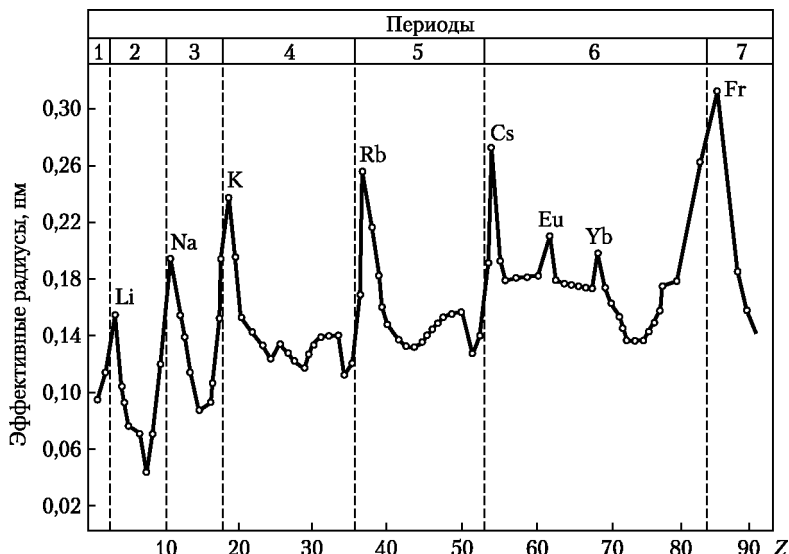


Рис. 3.8. Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Различие между атомными и ионными радиусами тем больше, чем больше электронов теряет или приобретает атом. Это объясняется тем, что избыток положительного заряда (в катионе) вызывает сжатие внешней оболочки катиона. У катионов с одинаковой электронной конфигурацией радиус уменьшается с увеличением заряда ядра, так как орбиталь сжимается в большей степени:

Na — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, $r = 0,189$ нм;

Na^+ — $1s^2 2s^2 2p^6$, $r = 0,095$ нм;

Mg — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, $r = 0,160$ нм;

Mg^{2+} — $1s^2 2s^2 2p^6$, $r = 0,065$ нм;

Al — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, $r = 0,143$ нм;

Al^{3+} — $1s^2 2s^2 2p^6$, $r = 0,050$ нм.

У катионов переходных элементов уменьшение радиусов ионов внутри периодов незначительное: $\text{Ti}^{3+} - 0,069$, $\text{V}^{3+} - 0,066$, $\text{Cr}^{3+} - 0,064$, $\text{Mn}^{3+} - 0,062$, $\text{Fe}^{3+} - 0,060$ нм.

Энергия ионизации и сродство к электрону. Поскольку электрон притягивается ядром, то для его отрыва нужно сообщить атому энергию, превышающую энергию этого взаимодействия. Количество энергии, затрачиваемое для превращения нейтрального атома в положительно заряженный ион, называется **энергией ионизации**, или **ионизационным потенциалом**. Для химических исследований наибольшее значение имеют первые потенциалы; **первым потенциалом ионизации** называется энергия, затрачиваемая на полное удаление наиболее слабо связанного электрона от атома в невозбужденном состоянии. Ионизируемым является тот электрон, для которого энергия минимальна.

Внутри каждого периода слева направо наблюдается повышение ионизационных потенциалов (рис. 3.9). В некоторых случаях это происходит не всегда равномерно и иногда потенциал ионизации элемента оказывается меньше, чем у предыдущего элемента того же периода.

Примером могут служить бор ($Z = 5$) и бериллий ($Z = 4$). У бора потенциал ионизации меньше, чем у бериллия. Это объясняется большим про-

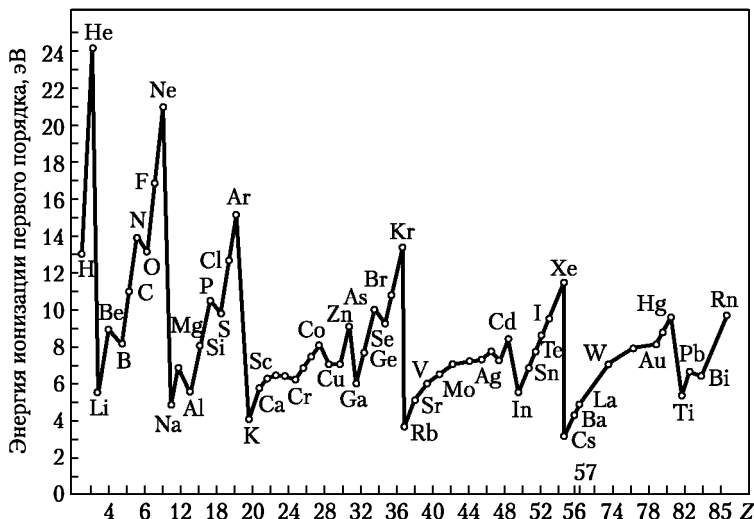


Рис. 3.9. Периодическая зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

никновением s -электронов к ядру по сравнению с p -электронами того же энергетического уровня. Ионизация бериллия сопровождается отрывом от атома s -электрона второго уровня, а ионизация бора — отрывом p -электрона того же уровня. Проникающий эффект электронов зависит от их природы: наибольшим эффектом обладают s -электроны, меньшим — p -электроны и еще меньшим d - и f -электроны. Эффект проникновения более характерен для тяжелых атомов с большим числом электронов во внутренних слоях. Проникающий эффект внешних электронов наиболее сильно выражен у d -элементов.

Атомы (и молекулы простых веществ) могут не только отщеплять электрон, но и присоединять. Тепловой эффект, отнесенный к 1 молю нейтрального атома элемента при присоединении им электрона, называется **энергией сродства к электрону**.

Сродство к электрону возрастает с уменьшением радиуса. Следовательно, в пределах периода с увеличением заряда ядра от щелочного металла к галогену наблюдается увеличение сродства к электрону. В пределах групп сверху вниз наблюдается обратная зависимость, т.е. с увеличением заряда ядра сродство к электрону уменьшается.

Потенциал ионизации и сродство к электрону — важные характеристики реакционной способности атомов элемента. Если атомы двух элементов сильно отличаются между собой значениями потенциалов ионизации, то у одного из них будет низкий потенциал ионизации, а у другого — высокое сродство к электрону. Такие атомы будут легко реагировать друг с другом с образованием прочной связи. Практическое использование этих характеристик ограничено тем, что они относятся к изолированным атомам, т.е. к газообразным состояниям. Если же атомы находятся не в изолированном состоянии, то в этом случае принято пользоваться эмпирической величиной, называемой электроотрицательностью.

Под **электроотрицательностью элемента (ЭО)** подразумевают относительную способность его атомов притягивать электроны. Атомы элементов

обладают различной электроотрицательностью: одни легче отдают электроны, другие легче их присоединяют. При образовании химической связи между двумя атомами связующие электроны обычно больше притягиваются тем атомом, у которого электроотрицательность больше. Следовательно, зная значения электроотрицательностей взаимодействующих атомов, можно предсказать тип формирующейся связи между ними. Так, молекулы, образованные атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, должны быть более ионными, а если у взаимодействующих атомов близкие значения электроотрицательностей, то между ними образуется менее полярная связь.

Внутри периода слева направо электроотрицательность увеличивается. Для переходных элементов электроотрицательность несколько уменьшается в пределах периода. Внутри групп электроотрицательность преимущественно уменьшается сверху вниз (рис. 3.10).

H ¹ 2,1						(H) 2,1
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5

Рис. 3.10. Значение относительной электроотрицательности некоторых *s*- и *p*-элементов по Полингу²

Степень окисления. Смещение связующих электронов в сторону более электроотрицательного атома создает у него избыток отрицательного заряда, а у менее электроотрицательного — дефицит электронов. В соединениях с ионной связью атом, отдавший электрон, превращается в катион, а принявший электрон — в анион. Для характеристики атомов в молекуле введено понятие степени окисления, или окислительного числа атомов. **Степень окисления** — численное значение электрического заряда атома при допущении, что молекула построена по ионному типу. Эта величина указывает на состояние окисления атома и представляет собой лишь удобный метод учета переноса электронов: она не является истинным зарядом атома в молекуле. Более подробно см. параграф 9.1.

3.6. Свойства простых веществ, гидридов, галогенидов и оксидов

Большинство элементов — металлы, они располагаются в 1–12-й группах, а также ниже условной диагонали, проведенной от бора к астату. Важной особенностью металлических элементов является то, что на внешнем энергетическом уровне они содержат 1, 2 и 3 электрона и характеризуются

¹ Водород указан в первой и семнадцатой группах в соответствии с положением в периодической системе.

² Лайнус Карл Полинг на основании собственных расчетов значений электроотрицательностей элементов составил шкалу, где максимальное значение ЭО приписано фтору.

низкими значениями ионизационных потенциалов и электроотрицательности. Поэтому металлы проявляют выраженную тенденцию к отдаче электронов, т.е. являются восстановителями.

Внутри периодов слева направо металлические свойства элементов ослабевают, т.е. ослабевают восстановительные свойства (способность к отдаче электронов) и усиливаются окислительные свойства (способность к присоединению электронов) (рис. 3.11).

Diagram illustrating the periodic table with trends in metallic and non-metallic properties:

- Vertical Trends:**
 - Left side (I, II): Increasing metallic properties (indicated by a downward arrow).
 - Right side (VII, VIII): Increasing non-metallic properties (indicated by an upward arrow).
- Horizontal Trends:**
 - Top (I-VI): Increasing non-metallic properties (indicated by a rightward arrow).
 - Bottom (VII-VIII): Increasing metallic properties (indicated by a leftward arrow).
- Legend:**
 - Dark grey box: — металлы;
 - White box: — неметаллы;
 - Light grey box: — элементы с металлическими и неметаллическими свойствами

Рис. 3.11. Зависимость металлических свойств элементов от их положения в периодической системе

В группах окислительная способность атомов уменьшается сверху вниз, поскольку увеличивается радиус атомов. Окислительная или восстановительная способность определяется числом электронов, участвующих в процессах восстановления или окисления.

Периодичность в свойствах элементов, связанная с изменением строения электронных оболочек, наблюдается и среди однотипных соединений — простых веществ, соединений с водородом, с галогенами, оксидов и гидроксидов.

Простые вещества. Для благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) характерны завершённые внешние электронные оболочки. Их атомы не соединяются друг с другом, поэтому в виде простых веществ благородные газы одноатомны. Для галогенов, азота, кислорода и водорода образование двухатомной молекулы сопровождается возникновением ковалентной связи между атомами. В молекулах F_2 , H_2 образуется простая двухэлектронная связь.

В двухатомных молекулах N_2 ($2s^2 2p^3$) и O_2 ($2s^2 2p^4$) между атомами формируются кратные связи.

Соединения с водородом. Все соединения водорода с остальными элементами можно назвать гидридами (кроме углеводородов). Водородные соединения следует разделить на следующие типы: ионные (солеобразные), ковалентные и металлические. Первый тип гидридов образуется щелочными

и щелочно-земельными металлами. Их можно рассматривать как соединения, состоящие из катионов металлов и гидрид-ионов H^- . Гидриды щелочных металлов имеют структуру, аналогичную $NaCl$. Ионные гидриды представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые при обычных условиях. Они характеризуются высокими температурами плавления. Расплавы проводят электрический ток, а при электролизе выделяют водород на аноде. Они являются сильными восстановителями.

Ковалентные гидриды образуются элементами менее электроотрицательными, чем водород. Среди них много молекулярных соединений, в том числе соединения $ЭН_2$ элементов 16-й группы, $ЭН_3$ — 15-й группы, $ЭН_4$ — 14-й группы, а также $LiAlH_4$ и ряд водородных соединений бора.

Гидриды переходных металлов относятся к металлическим, так как по характеру химической связи они сходны с металлами. Образование гидридов этого типа происходит путем внедрения водорода в кристаллическую структуру металла, поэтому их относят к соединениям внедрения. Этим и объясняется то, что металлические гидриды в своем большинстве являются соединениями нестехиометрического состава (это химические соединения, в которых атомы не объединены в простых пропорциях из целых чисел; состав таких соединений варьируется в зависимости от способа получения), например $LaH_{2,87}$, $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$. В соответствии с предельным содержанием водорода для металлов группы скандия и лантаноидов характерны гидриды $ЭН_2$ и $ЭН_3$. Металлы группы титана образуют гидриды $ЭН_2$, а группы ванадия — $ЭН$.

В периодах слева направо свойства водородных соединений элементов изменяются в следующем порядке: в малых периодах гидриды металлического ионного характера сменяются полимерными гидридами и начиная с 14-й группы ковалентными неметаллическими гидридами газообразного состояния (кроме H_2O). В больших периодах после металлических гидридов расположены гидриды интерметаллического типа.

Гидриды переходных металлов очень разнообразны по своим свойствам. Многие из них образуются при непосредственном взаимодействии металла с водородом.

Гидриды лантаноидов и актиноидов имеют преимущественно ионную природу.

Соединения с галогенами. Галогениды металлов представляют собой типичные соли, большинство которых растворимо в воде с образованием ионных растворов. Многие галогениды металлов в расплавленном виде обладают электрической проводимостью. Таким образом, галогениды металлов в кристаллическом, жидком (расплавленном) состояниях, а также в растворах состоят из ионов. Такой вывод вполне согласуется с электронными конфигурациями внешнего уровня галогенов (s^2p^5), указывающими на то, что у них в соединениях с металлами может быть только одно значение степени окисления -1 .

В отличие от галогенидов металлов галогениды неметаллических элементов являются летучими соединениями; это указывает на то, что и в кристаллическом, и в жидком, и в газообразном состояниях они состоят из индивидуальных молекул. Формально в них галогену приписывается степень окисления -1 , однако, как правило, большинство галогенидов неметалли-

ческих элементов построены по типу полярных ковалентных молекул, причем электронная плотность смещена в сторону галогена. Наибольший интерес представляют соединения галогенов с водородом, поскольку с ними чаще всего приходится сталкиваться. К ним относятся HF, HCl, HBr и HI. Все они летучи, при растворении в воде образуют кислоты.

Оксиды и гидроксиды. Рассмотрим свойства оксидов и гидроксидов на примере элементов III периода — наиболее типичного из всех периодов. В табл. 3.2 приводятся формулы высших оксидов и гидроксидов элементов этого периода.

Таблица 3.2

Высшие оксиды и гидроксиды элементов III периода

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Формула оксида	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Формула гидроксида	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Характер химического соединения	Основ- ный	Основ- ный	Амфо- терный	Кислот- ный	Кислот- ный	Кислот- ный	Кислот- ный

Оксиды и гидроксиды атомов элементов при максимальной степени окисления могут проявлять основные, кислотные и амфотерные свойства, которые закономерно изменяются внутри как периода, так и группы. В периоде слева направо основной характер оксидов и гидроксидов постепенно ослабляется, сменяясь амфотерным. К концу периода усиливаются кислотные свойства. Каждый период начинается элементом, оксид и гидроксид которого обладают ярко выраженными основными свойствами. Каждый период заканчивается элементами, оксиды и гидроксиды которых при максимальной степени окисления центрального атома — сильные кислоты (рис. 3.12).



Рис. 3.12. Зависимость кислотно-основных свойств атомов элементов от их положения в периодической системе

В группах сверху вниз усиливается основной характер оксидов и гидроксидов, кислотные же свойства ослабевают. Следовательно, порядковый номер элемента является критерием, определяющим все остальные свойства атомов химических элементов, поскольку он определяет заряд ядра. Поэтому **периодический закон** в свете строения атома формулируется так: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.*

Резюме

Вы познакомились со структурой периодической системы элементов Д. И. Менделеева и современными представлениями о строении атома. Взаимосвязь между строением и свойствами химических элементов рассматривается в соответствии с их расположением в периодической системе. Наиболее важной характеристикой атома является его порядковый номер.

Современная теория строения атома прежде всего исходит из представлений о корпускулярно-волновом дуализме электрона и описывает его состояние четырьмя параметрами — квантовыми числами. Предельное число электронов, которое может заселять одну орбиталь, равно двум, что соответствует принципу Паули. Электроны располагаются на одинаковых орбиталях так, чтобы суммарный спин был максимален.

Каждому энергетическому уровню соответствуют подуровни энергии, число которых определяется главным квантовым числом.

Строение электронных оболочек атомов находится в строгом соответствии с положением элемента в периодической системе, поэтому периодическая повторяемость свойств элементов зависит от периодической повторяемости электронных структур атомов. К числу таких свойств относятся атомный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления.

В аналогичной зависимости находятся свойства простых веществ, а также оксидов и гидроксидов. Все эти закономерности свидетельствуют о том, что периодичность в повторении свойств зависит от заряда ядра элемента.

Вопросы и задания

1. Объясните физический смысл порядкового номера химического элемента.
2. Определите число протонов и нейтронов в ядрах изотопов ^{35}Cl , ^{36}Cl , ^{37}Cl , ^{38}Cl .
3. Дайте определение понятию атомная орбиталь и объясните, как отличаются между собой s -, p -, d -, f -орбитали.
4. В чем смысл понятий главного и побочного квантовых чисел?
5. Почему число электронов на внешнем энергетическом уровне не может быть больше восьми?
6. Объясните понятия «электронная структура» и «электронная конфигурация».
7. Наружная электронная оболочка атома имеет конфигурацию $3s^2 3p^4$. Исходя из этого напишите полную электронную конфигурацию, а также укажите заряд ядра атома и его положение в системе.
8. Электронная конфигурация атома неона совпадает с электронными конфигурациями нескольких катионов и анионов. Приведите по два примера.
9. В чем особенности застройки электронных оболочек у атомов больших периодов?
10. Как изменяются свойства элементов в пределах данного периода?

Глава 4

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- природу и характерные свойства ковалентной, ионной, металлической и водородной связей;

уметь

- объяснять, почему одни атомы вступают во взаимодействие между собой с образованием молекул, а другие — нет;
- объяснять, почему атомы, взаимодействуя между собой, соединяются в строго определенных соотношениях и определенной последовательности;
- показывать взаимосвязь между природой связи и геометрией молекул;

владеть

- навыками применения значений электроотрицательности для интерпретации химической связи.

В природе элементы в свободном состоянии встречаются очень редко. Обычно атомы взаимодействуют либо с одноименными (H_2 , O_2 , N_2), либо с атомами других элементов, образуя огромное число разнообразных молекул. Между ними образуется химическая связь. Совокупность химически связанных атомов представляет собой сложную систему ядер и электронов.

Химическая связь — совокупность сил и различных видов взаимодействия между атомами, благодаря чему становится возможным существование двух- и многоатомных молекул, ионов, радикалов и т.д.

Сущность природы химической связи удалось объяснить только после открытия законов квантово-волновой механики. Согласно современным представлениям в основе образования химической связи лежит квантово-механическое взаимодействие, которое приводит к перестройке электронных оболочек атомов.

4.1. Основные характеристики химической связи

Важнейшими параметрами, определяющими химическую связь, являются длина, энергия и направленность. При сближении двух атомов между ними возникает слабое вандерваальсово взаимодействие. Когда межъядерное расстояние становится сравнимо с размерами электронных оболочек, между атомами появляется два конкурирующих вида взаимодействия:

- 1) притяжение электронов одного атома к ядру другого атома;
- 2) отталкивание, действующее между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов.

Вначале преобладает первый вид взаимодействия, т.е. притяжение, в связи с чем энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования стабильной молекулы. При дальнейшем сближении атомов начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на коротких расстояниях. Воображаемые прямые, проходящие через ядра двух химически связанных соседних атомов, называются линиями связи. Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется **длиной связи**. Например, в молекуле H_2O расстояние между ядрами атомов водорода и кислорода составляет 0,096 нм. Угол между линиями связи называется **валентным углом**. Так, в молекуле воды этот угол равен $104,5^\circ$ (рис. 4.1).

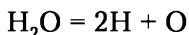


Рис. 4.1. Валентный угол в молекуле воды

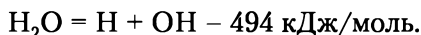
Другой важнейшей характеристикой является **энергия связи**, определяемая работой, которая необходима для разрушения связи, или выигрышем в энергии при образовании вещества из отдельных атомов.

Нельзя путать энергию разрыва связи и энергию связи. **Энергия разрыва связи** представляет собой действительную энергию, необходимую для разрыва данной связи в молекуле, а энергия связи — полная энергия распада связей в газообразной молекуле. Например, энергия связи $\text{H}-\text{H}$ в молекуле H_2 равна 435 кДж/моль, в молекуле F_2 она равна 159 кДж/моль, в молекуле N_2 — 940 кДж/моль. Из этих примеров следует, что при образовании 1 моля H_2 , F_2 и N_2 из изолированных атомов выделяется 435 кДж/моль для H_2 , 159 кДж/моль для F_2 и 940 кДж/моль для N_2 . Такое же количество энергии должно быть поглощено при распаде 1 моль указанных простых веществ до атомарных.

Для многоатомных молекул типа MX_n средняя энергия связи E_{MX} равна $1/n$ полной энергии образования молекулы. Только при $n = 1$ энергия связи равна энергии разрыва связи. В остальных случаях может быть значительное различие между этими двумя величинами. Например, энергия, поглощаемая в процессе разложения воды



равна 924 кДж/моль. Однако в молекуле воды обе связи равноценны, поэтому средняя энергия связи $\text{O}-\text{H}$ равна $924 \text{ кДж/моль} : 2 = 462 \text{ кДж/моль}$. Если же проводить последовательный отрыв атомов водорода, то истинная энергия разрыва связи (так называемая энергия диссоциации) будет существенно отличаться от средней энергии связи. Для отрыва первого атома водорода требуется 494 кДж/моль:



Для отрыва второго атома водорода затрачивается лишь 430 кДж/моль. Эта величина характеризует энергию связи в радикале $\text{OH}\cdot$ (**радикал** — любой атом или группа атомов, содержащие неспаренный электрон, который обозначается точкой по центру символа).

В настоящее время различают несколько типов химической связи: ковалентную, ионную, металлическую и водородную.

4.2. Ковалентная связь. Свойства ковалентной связи

В молекуле H_2 четыре частицы — два ядра и два электрона, между которыми возникает шесть видов взаимодействия: отталкивание между ядрами, отталкивание между электронами, притяжение каждого из электронов к двум ядрам (рис. 4.2).

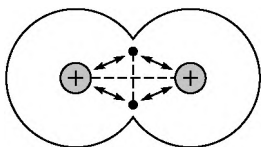


Рис. 4.2. Взаимодействие частиц в молекуле H_2 :

— притяжение; --- отталкивание

Следовательно, чтобы молекула H_2 реально существовала, необходимо, чтобы силы притяжения и отталкивания уравнивали друг друга. Такое состояние отвечает минимуму энергии и определенной длине связи.

Исследования показывают, что два ядра в молекуле H_2 удерживаются достаточно прочно. Оба связывающих электрона в молекуле H_2 располагаются в определенной области, окружающей два ядра, образуя молекулярное электронное облако. Оно находится между центрами обоих ядер и обладает повышенной электронной плотностью по сравнению с плотностью атомного электронного облака. Образовавшаяся молекулярная орбиталь обладает более низким энергетическим уровнем, чем исходные атомные орбитали. Два электрона, удерживаемые вместе этими ядрами, образуют химическую связь между двумя данными атомами водорода.

Таким образом, на формирование пары электронов, осуществляющей такую связь, предоставляется по одному электрону от каждого из соединяющихся атомов. Неспаренные электроны, образующие общую для двух атомов пару электронов, называются **поделенными**, а эта пара электронов — **поделенной парой**. Схематически это можно изобразить так: $H\cdot + H\cdot \rightarrow H\cdot H (H_2)$. Итак, химическая связь, осуществляемая за счет формирования общих для взаимодействующих атомов электронных пар, называется **ковалентной связью**.

Сравнивая между собой ковалентные связи между атомами в молекулах простых веществ, можно заметить одну и ту же закономерность: электроны, располагаясь между ядрами двух атомов, нейтрализуют отталкивающее действие положительных зарядов ядер и связывают их в единую молекулу — H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 и т.д. Если молекулы образованы одноименными атомами, то одностороннего перетягивания общей электронной пары происходить не будет. Каждая пара электронов окажется, следовательно, в равной мере принадлежащей двум атомам. Это означает, что центр тяжести облака спаренных электронов располагается симметрично между центрами тяжести положительных зарядов обоих ядер. Таким образом, общие электронные пары будут находиться на одинаковом расстоянии от их ядер.

Связь, осуществляемая парой общих электронов, находящейся на одинаковом расстоянии от ядер и в равной мере принадлежащей обоим соединяющимся атомам, называется **неполярной ковалентной связью**. Подобным образом соединяются все одноименные или очень близкие по значениям

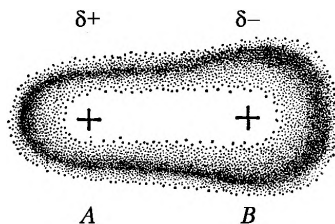
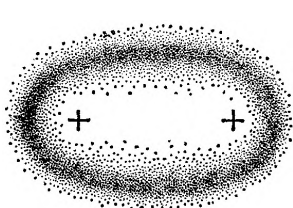


Рис. 4.3. Неполарная ковалентная связь Рис. 4.4. Полярная ковалентная связь

электроотрицательности атомы (рис. 4.3). К ним же относятся молекулы сложных соединений, имеющих симметричную форму — треугольную (BCl_3), тетраэдрическую (CO_2 , CH_4 , CCl_4 , CF_4 и т.д.).

Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, неодинакова, то связующая пара электронов смещается из симметричного положения в сторону более электроотрицательного атома. Следовательно, электронная пара становится более или менее односторонне оттянутой одним из соединяющихся атомов. Орбитали электронов этой пары остаются связанными с обоими ядрами. В результате такого частичного смещения, называемого **поляризацией**, центры тяжести электрических зарядов в молекуле не будут совпадать, между ними появится некоторое расстояние, т.е. длина диполя. Такая ковалентная связь называется **полярной** (рис. 4.4).

Чем больше длина диполя, тем больше поляризация и полярность молекулы. Для определения степени полярности молекул обычно пользуются электрическим моментом диполя P , представляющим собой произведение электрического заряда Q на длину диполя l . Электрический момент диполя измеряют в кулон-метрах (Кл·м).

Полярная ковалентная связь характерна, например, для молекул типа H_2O , H_2S , HCl , N_2O_5 и для всех кислот.

4.3. Способы формирования ковалентной связи

На основании квантово-механических расчетов В. Г. Гейтлером и Ф. Лондоном было показано, что химическая связь в молекуле H_2 осуществляется парой электронов, имеющих противоположные спины.

Понятно, что если в атоме имеется n неспаренных электронов, то он может образовывать химические связи с n другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону.

При поглощении атомом энергии возможен процесс разъединения спаренных электронов внешнего энергетического уровня только в том случае, если у него имеются вакантные ячейки в одном из подуровней. Вследствие этого число неспаренных электронов увеличивается, и, следовательно, увеличивается ковалентность атома. Такой процесс называется переходом атома из нормального состояния в возбужденное.

Таким образом, **переход атома в возбужденное состояние** есть процесс поглощения энергии, при котором происходит разъединение спаренных электронов в подуровнях и переход любого из них с одного подуровня на другой в пределах того же энергетического уровня. Например, в нормальном состоянии ковалентность атома углерода формально равна 2, так как из четырех электронов внешнего энергетического уровня ($2s^2 2p^2$) s -электроны — спаренные, а p -электроны — неспаренные (рис. 4.5).

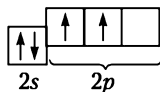


Рис. 4.5

Поглощая квант энергии, один из s -электронов второго уровня переходит в вакантную ячейку p -подуровня этого же уровня, вследствие чего образуются уже четыре неспаренных электрона на втором уровне. Таким образом, в возбужденном состоянии атома углерода уже несколько изменяется структура внешнего энергетического уровня и конфигурация $2s^2 2p^2$ переходит в конфигурацию $2s^1 2p^3$ (рис. 4.6).

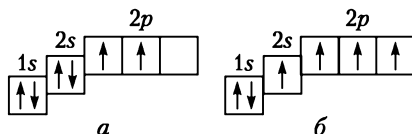
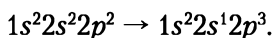


Рис. 4.6. Атом углерода:

a — невозбужденный; b — возбужденный

Значит, фактически углерод является четырехвалентным. По Полингу, это объясняется тем, что энергии $2s$ - и $2p$ -состояний очень близки, и поэтому один из двух спаренных $2s$ -электронов переходит на p -подуровень (в вакантную ячейку) и, следовательно, в таком возбужденном состоянии во второй электронной оболочке оказывается только один $2s$ -электрон и три $2p$ -электрона, что запишется следующим образом:



Энергия, затрачиваемая для перехода электрона, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся вследствие образования четырех связей.

У атомов азота и фосфора внешние электроны имеют конфигурацию $ns^2 np^3$, их распределение показано на рис. 4.7.

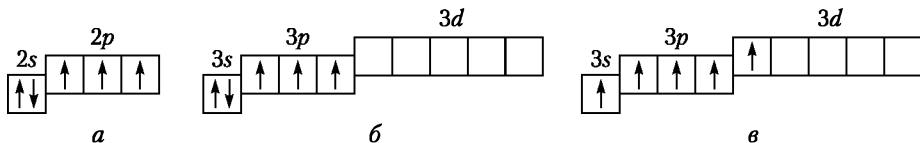


Рис. 4.7. Распределение электронов у атомов:

a — азот; $б$ — фосфор (невозбужденное состояние); $в$ — фосфор (возбужденное состояние)

Сравнивая электронные структуры атомов азота и фосфора, замечаем, что у этих атомов на внешних электронных оболочках имеется пять электронов: $ns^2 np^3$. Однако у атома фосфора в отличие от азота на внешней оболочке (третьей, считая от ядра атома) кроме заполненных ячеек s - и p -подуровней имеются вакантные ячейки d -подуровня. Следовательно, в невозбужденном состоянии и у азота, и у фосфора имеются по три неспаренных электрона, т.е. они имеют ковалентность, равную 3. У фосфора один из спаренных электронов в s -состоянии может быть возбужден на d -подуровень того же уровня. Это возможно потому, что имеются вакантные ячейки d -подуровня в пределах того же внешнего уровня. Таким образом, в возбужденном состоянии ковалентность фосфора равна 5 (рис. 4.7, $в$).

Для азота такой процесс исключается, так как у него отсутствуют вакантные ячейки в пределах подуровней внешнего уровня. Следовательно, азот проявляет ковалентность, равную 3.

У кислорода и серы на внешней оболочке имеется по шесть электронов с конфигурацией ns^2np^4 , распределение которых показано на рис. 4.8.

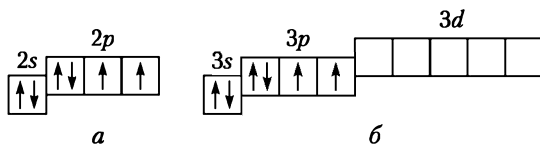


Рис. 4.8. Распределение электронов у атомов:

a — кислород; *б* — сера (невозбужденное состояние)

По числу неспаренных электронов их ковалентность равна 2. У кислорода иной ковалентности быть не может, так как возбудить электроны из спаренного состояния нельзя (во втором уровне нет вакантных ячеек). Электроны же серы можно возбудить, повышая ковалентность до 4 или до 6, так как на внешнем (третьем) уровне имеются вакантные ячейки *d*-подуровня (рис. 4.9).

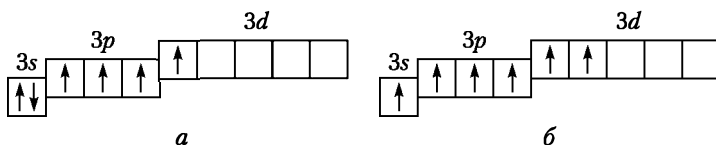


Рис. 4.9. Распределение электронов у атомов серы в возбужденном состоянии:

a — состояние $3s^23p^33d^1$; *б* — состояние $3s^23p^33d^2$

Атомы галогенов имеют на внешней оболочке по семь электронов: их электронная конфигурация ns^2np^5 .

Невозможность возбудить спаренные электроны фтора (отсутствие во внешнем уровне вакантных ячеек) свидетельствует о том, что единственно возможной его ковалентностью является 1. У других галогенов (Cl, Br, I) можно возбуждать последовательно спаренные электроны и повышать ковалентность до 3, 5 и 7.

Следовательно, ковалентность элемента определяется общим числом неспаренных электронов как в нормальном, так и в возбужденном состоянии. Атомы с 1, 2 и 3 неспаренными *p*-электронами в валентной оболочке имеют ковалентность, равную 1, 2 и 3 соответственно. Атомы элементов 15-й, 16-й и 17-й групп в невозбужденном состоянии имеют ковалентности соответственно 3, 2 и 1. Возбуждение электрона с одной атомной орбитали на другую приводит к увеличению числа неспаренных электронов на два и, следовательно, к увеличению ковалентности на две единицы. Возбуждение *s*-электронов на *p*-подуровень или *p*-электронов на *d*-подуровень в пределах одной и той же валентной оболочки происходит сравнительно легко. Именно этим можно объяснить, что углерод, фосфор, сера и хлор могут проявлять ковалентность соответственно 4, 5, 6 и 7. Валентные электроны, находясь на внешнем (и иногда на предвнешнем) уровне, менее прочно связаны с ядром по сравнению с остальными (невалентными) электронами. Поэтому для отрыва валентных электронов от атомов требуются незначительные затраты энергии. Этим и объясняется, что в образовании химической связи между атомами участвуют именно эти электроны.

4.4. Кривая потенциальной энергии для молекулы

Рассмотрим самую простейшую систему — молекулярный ион водорода H_2^+ , получаемый облучением молекулы H_2 электронами. В этом ионе имеет-ся один электрон, который движется между двумя ядрами (протонами). Длина связи H_2^+ равна 0,106 нм, а энергия связи — 255,7 кДж/моль. Сила межъядерного взаимодействия между H^+ и H^0 в H_2^+ направлена вдоль оси соединения центров ядер и стремится оттолкнуть ядра друг от друга.

Молекула может существовать лишь тогда, когда равнодействующая сил притяжения и отталкивания равна нулю. Химическая связь образуется в том случае, когда электрон оказывается между ядрами (область связыва-ния), а когда он за ядрами, то молекула образоваться не может.

Используя уравнение Шрёдингера, можно с достаточной точностью вычислить энергию электрона и распределение электронной плотности в ионе H_2^+ , допуская при этих расчетах, что ядра неподвижны. Такое допу-щение оправдано вследствие большого различия между массами ядер и элект-рона. Если расстояние между ядрами изменяется, то электронная плотность перераспределяется в соответствии с новым положением ядер. При этом меняются энергия электрона, а также энергия молекулы в целом. Если оп-ределить энергию системы в зависимости от расстояния между ядрами, то можно графически показать взаимосвязь между энергией молекулы и рас-стоянием между ядрами (рис. 4.10).

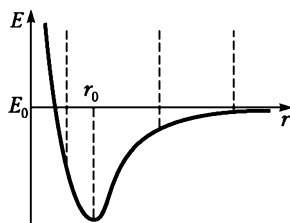


Рис. 4.10. Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния

Вначале преобладает притяжение, и энергия продолжает уменьшаться до наиболее низкого уровня, что отвечает основному состоянию молеку-лярного иона H_2^+ . Минимум на кривой показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается образование H_2^+ . Кривая отвечает состоянию, ког-да электрон находится в связывающей области. Энергетический уровень этого состояния электрона называется **связывающим**.

Итак, образование химической связи обусловлено движением связую-щего электрона между ядрами взаимодействующих атомов. Такое положе-ние электрона создает между ядрами область с высокой плотностью отри-цательного заряда, стягивающего положительно заряженные ядра атомов.

4.5. Метод валентных связей

Первой квантово-механической теорией двухэлектронной связи была теория молекулы водорода, предложенная В. Г. Гейтлером и Ф. Лондоном в 1927 г. Эта теория в 1930-х гг. была развита Л. К. Полингом и другими ис-следователями во всеобъемлющую теорию химической связи, названную **методом валентных связей (МВС)**.

МВС исходит из следующих положений:

1) химическая ковалентная связь образуется за счет спаривания двух свободных электронов, имеющих противоположные спины и принадлежащих разным атомам;

2) при образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей взаимодействующих атомов, в межъядерном пространстве увеличивается электронная плотность, атомы притягиваются друг к другу, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, при образовании молекулы электронная структура входящих в состав ее атомов в основном сохраняется, за исключением наружных оболочек;

3) ковалентная связь направлена в сторону наибольшего перекрывания атомных орбиталей.

Все химические связи в молекуле могут быть представлены в виде фиксированных (локализованных) двухцентровых двухэлектронных связей. Каждая такая связь в схемах изображается короткой линией, а электронная структура молекулы выглядит как набор различных валентных схем (ВС), в связи с чем этот метод иначе называют **методом локализованных электронных пар**.

Так, водород представляет собой систему из двух электронов и двух протонов. Если два атома водорода удалены друг от друга на некоторое расстояние, то в МВС при построении волновой функции электронов молекулы исходят из волновых функций электронов составляющих атомов. Обозначив волновые функции электронов изолированных атомов H_A и H_B через $\Psi_{A(1)}$ и $\Psi_{B(2)}$ соответственно, получим выражение для волновой функции молекулярной системы:

$$\Psi_1 = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)}. \quad (4.1)$$

Поскольку электроны в H_2 неразличимы, то нет оснований считать, что в этой молекуле электрон 1 принадлежит ядру атома H_A , а электрон 2 — ядру атома H_B . Следовательно, вероятно и обратное распределение, поэтому уравнению (4.1) эквивалентно уравнение

$$\Psi_1 = \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}. \quad (4.2)$$

По Гейтлеру и Лондону, волновая функция молекулы водорода представляет собой линейную комбинацию функции Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Psi_{\text{ков}} = \Psi_1 + \Psi_2. \quad (4.3)$$

Кроме ковалентной структуры (I) для молекулы H_2 можно допустить и существование двух ионных структур (II) и (III), которые соответственно могут быть охарактеризованы волновыми функциями Ψ_3 и Ψ_4 :



Существование структур (II) и (III) возможно при условии смещения электронов в сторону атома A (II) и атома B (III).

Волновая функция для ионных структур может быть записана как

$$\Psi_{\text{ион}} = \Psi_3 + \Psi_4 = \Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)}. \quad (4.4)$$

В конечном итоге полная волновая функция молекулы H_2 с учетом всех структур может быть представлена в виде

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{\text{ков}} + \Psi_{\text{ион}} \quad (4.5)$$

В уравнении (4.5) учтены одновременно все валентные схемы для молекулы водорода, поэтому функция Ψ_{H_2} представляет собой наложение структур (I), (II) и (III). Поэтому важное значение приобретает понятие резонанса: *если молекула может быть представлена двумя или более структурами, отличающимися только распределением электронов, т.е. структурами, в которых атомные ядра расположены одинаково, то становится возможным резонанс.*

Молекула представляет собой гибрид этих структур и не может быть удовлетворительно представлена ни одной из них. Каждая из резонансных структур вносит свой вклад в гибрид, который стабильнее, чем любая из участвующих в резонансе структур. Необходимо учесть, что понятие резонанса возникает как следствие построения волновой функции в МВС.

При образовании связи электроны должны находиться между ядрами атомов, т.е. в области связывания. Когда же электроны находятся вне области связывания, то она называется антисвязываемой, или разрыхляющей, и связь не образуется. Поскольку в связывающем состоянии электроны втягиваются в область между ядрами, а в разрыхляющем — выталкиваются, то волновую функцию H_2 обозначают ψ_+ , а функцией ψ_- описывают разрыхляющее состояние. Поэтому уравнение (4.3) может быть записано в виде двух самостоятельных выражений:

$$\Psi_+ = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}; \quad (4.6)$$

$$\Psi_- = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} - \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}. \quad (4.7)$$

Из уравнения (4.6) ясно, что перестановка электронных координат (1) и (2) не влияет на знак функции ψ_+ . Такая функция называется симметричной. В уравнении же (4.7) перестановка координат электронов приводит к изменению функции ψ_- . Поэтому функция ψ_- называется антисимметричной (рис. 4.11).

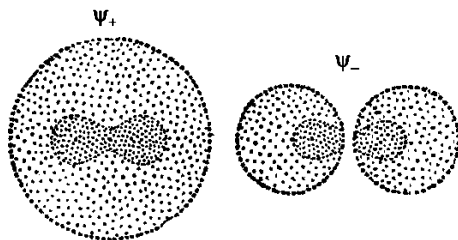


Рис. 4.11. Вид электронного облака в системе из двух атомов водорода для симметричной и антисимметричной волновых функций

При ψ_+ электроны в атоме характеризуются различными спиновыми квантовыми числами, т.е. имеют антипараллельные спины. Симметричным и антисимметричным волновым функциям отвечают различные распределения электронного облака в H_2 между ядрами атомов. Итак, в симметричной волновой функции имеются антипараллельные спины электронов, поэтому их волновые функции суммируются (см. формулу (4.6)), что, в свою

очередь, приводит к увеличению электронной плотности между ядрами. Следовательно, когда имеет место ψ_+ , то происходит перекрывание волновых функций электронов, или, как иначе говорят, перекрывание электронных облаков.

Для антисимметричной волновой функции электроны характеризуются параллельными спинами, поэтому наблюдается уменьшение электронной плотности между ядрами атомов, что говорит об отсутствии возможности образования химической связи. При этом электронная плотность между ядрами падает до нуля.

Так как теория валентных связей исходит из представления об образовании ковалентных связей в результате перекрывания атомных орбиталей, то критерий положительного перекрывания атомных орбиталей имеет исключительную ценность для установления возможности образования связи (см. формулы (4.6), (4.7)).

Орбитали называются **перекрывающимися**, если взаимодействующие атомы сближаются настолько, что одна из орбиталей имеет значительную амплитуду в пространстве, общем для обоих атомов. В зависимости от свойств орбиталей величина перекрывания может быть положительной, отрицательной или нулевой (рис. 4.12).

Положительное значение перекрывания наблюдается в том случае, когда перекрывающиеся области обеих орбиталей имеют один и тот же знак; отрицательное значение перекрывания имеет место, если перекрывающиеся области обеих орбиталей имеют противоположные знаки. Если же имеются абсолютно равные области отрицательного и положительного перекрывания, то в целом характерно нулевое перекрывание. В области

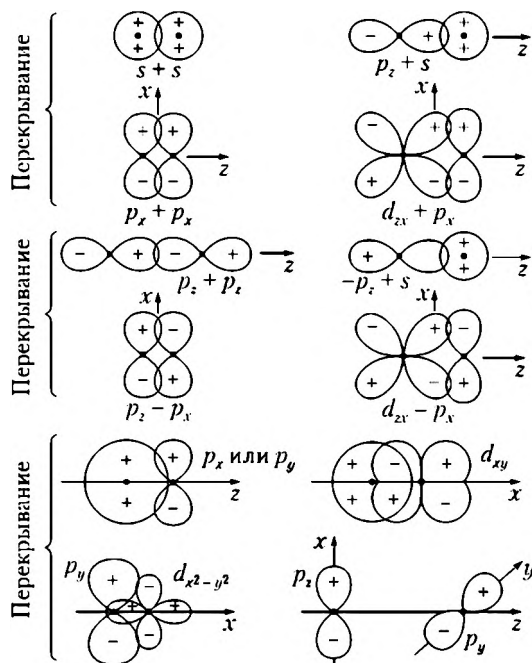


Рис. 4.12. Некоторые типичные случаи положительного, отрицательного и нулевого перекрывания орбиталей

положительного перекрывания электронная плотность между ядрами атомов повышается, поэтому притяжение ядер к связующим электронам преобладает над взаимным отталкиванием и возникает связывающее взаимодействие.

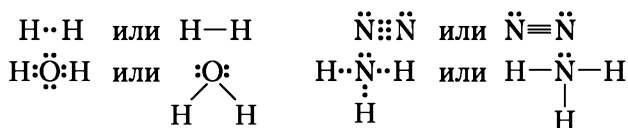
Положительное перекрывание двух орбиталей следует рассматривать как новую, так называемую **молекулярную орбиталь (МО)**. При отрицательном перекрывании электронная плотность между ядрами взаимодействующих атомов уменьшается, поэтому межъядерное отталкивание возрастает, что приводит к избыточному отталкиванию между ними. Когда же перекрывание равно нулю, то между атомами не наблюдается ни уменьшения, ни увеличения электронной плотности, вследствие чего нет ни отталкивания, ни дополнительного притяжения. Такое состояние называется **несвязывающим взаимодействием**.

4.6. Насыщаемость и направленность ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется насыщаемостью, поляризацией и направленностью.

Насыщаемость ковалентной связи определяет стехиометрию молекулярных химических соединений. Теория МВС исходит из положения, что каждая пара атомов в молекуле удерживается с помощью одной или нескольких электронных пар. Из этого следует, что химическая связь локализована между двумя атомами, т.е. она двухэлектронная и двухцентровая.

Если каждую пару связующих электронов обозначить черточкой, то такое изображение связей в молекулах позволит судить о том, в какой степени один атом насыщается другим атомом. Вследствие этого молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц с определенной структурой, например:



В каждом из приведенных примеров количество черточек соответствует числу неспаренных электронов в каждом атоме. Таким образом, насыщаемость указывает на способность атома соединяться с максимальным числом других атомов с образованием ковалентной связи.

Атомные орбитали характеризуются различной энергией и формой, поэтому их взаимное перекрывание осуществляется различными способами. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующейся молекулярной орбитали различают σ -, π - и δ -связи (сигма-, пи- и дельта-связи).

Так как s -орбитали сферически симметричны относительно ядра, они могут взаимодействовать с ядрами других атомов независимо от направления. Орбитали других типов характеризуются пространственной направленностью, чем и вызвано образование направленных связей.

Например, сравним H_2 и HCl . Молекула водорода образуется за счет перекрывания s -орбиталей. Связь в молекуле HCl формируется путем перекрывания s -орбитали водорода с $2p$ -орбиталью хлора. В данном случае область перекрывания располагается в направлении, соответствующем

наибольшей электронной плотности. Такая особенность ковалентной связи имеет важное значение для описания геометрии молекул. Поэтому МВС называют также методом направленной валентности.

Если рассматривать молекулярную орбиталь между двумя атомами вдоль направления связи, то возможны различные типы перекрывания орбиталей (рис. 4.13), откуда следует, что:

а) связь осуществляется при перекрывании орбиталей вдоль линии соединения атомов. При этом видна волновая функция, сечение которой представляет собой круг с центром на оси связи. Внутри этого круга волновая функция не меняет знак. Молекулярная орбиталь такого типа называется σ -МП, а связи — σ -связями;

б) связь осуществляется за счет перекрывания орбиталей по обе стороны от линии соединения атомов. При этом волновая функция разделяется на две области с противоположными знаками. По отношению к МО здесь существует узловая плоскость. Молекулярные орбитали такого типа обозначают символом π , а связи — π -связями;

в) иногда происходит перекрывание всех четырех долей d -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях. Тогда МО имеют две узловые плоскости и обозначаются δ -орбиталями (соответственно δ -связи). Молекулярные орбитали этого типа не могут образоваться при перекрывании s - и p -орбиталей. Они возникают только при взаимодействии d -орбиталей, например двух d_{xy} или двух $d_{x^2-y^2}$.

Поскольку в формировании связей между атомами участвуют электроны различных энергетических состояний, то возникает вполне обоснованный вопрос, касающийся равноценности и прочности этих связей. Так, в возбужденном состоянии у атома бериллия ($1s^2 2s^1 2p^1$) на внешней оболочке имеется два неспаренных электрона. Нужно было ожидать, что в молекуле BeCl_2 связи неравноценны, ибо одна из них образуется за счет взаимодействия $2s$ -электрона бериллия с $3p$ -электроном хлора, а вторая связь — за счет взаимодействия $2p$ -электрона бериллия с $3p$ -электроном второго атома хлора. Однако экспериментальные данные показывают, что валентный угол в BeCl_2 равен 180° , т.е. молекула линейна, а обе связи одинаково прочны.

У возбужденного атома углерода ($1s^2 2s^1 2p^3$) имеется один $2s$ -электрон и три $2p$ -электрона, однако в молекуле CCl_4 все четыре связи равноценны,

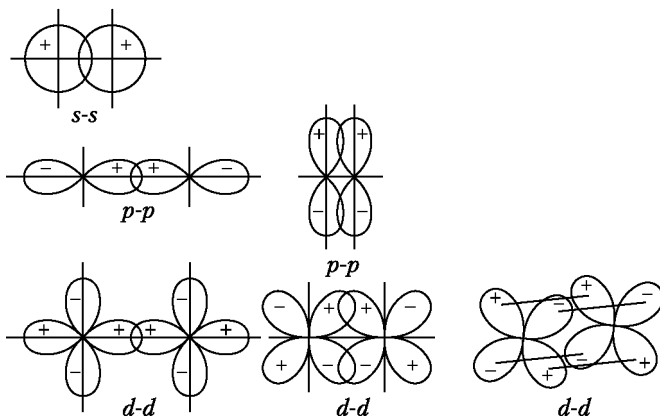


Рис. 4.13. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ -, π -, δ -связей

а валентный угол равен $109,5^\circ$. Может показаться противоречивым, что неравноценные по исходному состоянию электроны образуют равноценные связи. Для объяснения этих фактов Л. К. Полинг ввел понятие о **гибридизации орбиталей**, согласно которому химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», или гибридных, орбиталей.

Состояние электронов описывается не чистыми s -, p -, d -функциями, а смешанными, или гибридными, волновыми функциями, представляющими собой линейную комбинацию собственных функций, характеризующих состояние исходных электронов. Следовательно, при гибридизации взаимно изменяются первоначальная форма и энергия орбиталей и образовавшиеся гибридные орбитали отличаются от исходных.

Например, распаривание $2s^2$ -электронов у бериллия и переход в состояние $2s^1 2p^1$ фактически приводит к гибридизации s - и p -орбиталей. Обладая парой sp -гибридных орбиталей, бериллий способен образовать молекулы типа BeX_2 линейной формы. На рис. 4.14–4.17 показаны различные типы

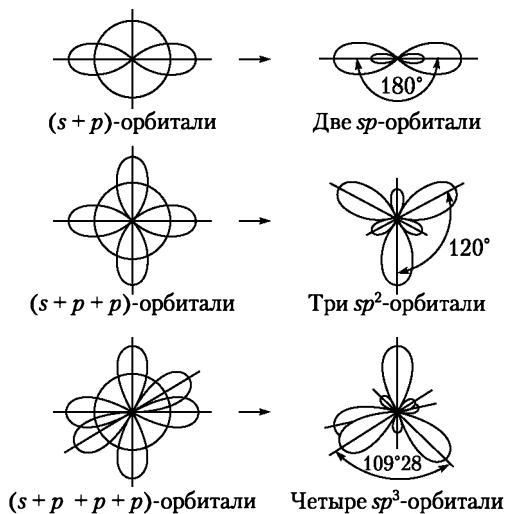


Рис. 4.14. Гибридизация валентных орбиталей

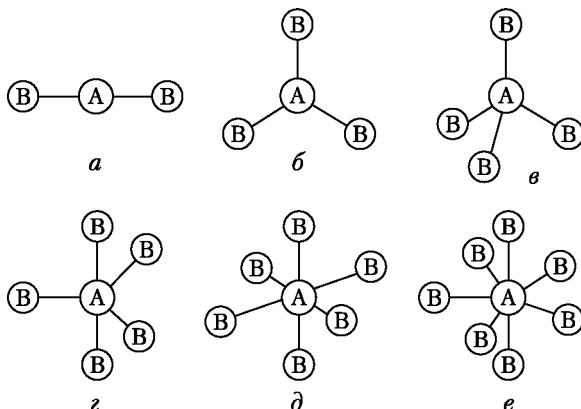


Рис. 4.15. Пространственное распределение связей и конфигурации молекул:

a — линейная; $б$ — треугольная; $в$ — тетраэдрическая; $г$ — тригонально-бипирамидальная; $д$ — октаэдрическая; $е$ — пентагонально-бипирамидальная

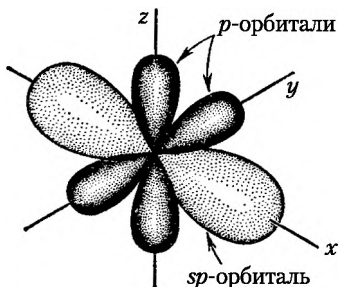


Рис. 4.16. Две sp -гибридные орбитали и две p -орбитали

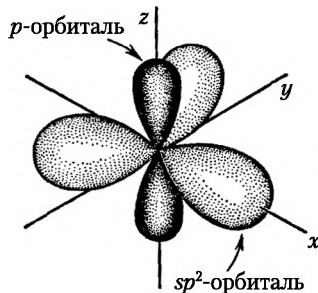


Рис. 4.17. Три sp^3 -гибридные орбитали и одна p -орбиталь

гибридизации орбиталей. Комбинация одной s - и двух p -орбиталей приводит к образованию sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° . Под таким же углом располагаются и связи, образованные с участием электронов этих орбиталей.

Так, вследствие sp^2 -гибридизации орбиталей атома бора молекула BCl_3 имеет тригональную структуру. Комбинация четырех орбиталей — одной s и трех p — приводит к sp^3 -гибридизации (например, у атома углерода при переходе из невозбужденного состояния $2s^2 2p^2$ в возбужденное $2s^1 2p^3$), при которой все гибридные орбитали симметрично направлены в пространстве под углом $109,5^\circ$.

Такое расположение, называемое тетраэдрическим, наблюдается в соединениях CH_4 , CCl_4 , CF_4 , NH_4^+ , BH_4^- и т.д. (рис. 4.18).

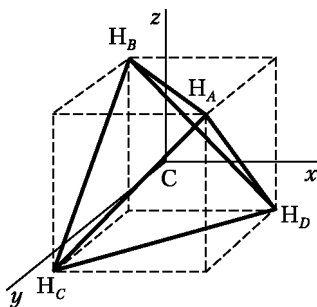


Рис. 4.18. Взаимное расположение атомов в молекуле CH_4

Из рассмотренных примеров ясно, что *число гибридных орбиталей всегда равно суммарному числу исходных орбиталей*.

Кроме рассмотренных sp -, sp^2 - и sp^3 -типов гибридизации возможны и другие. Так, комбинация одной s -, трех p - и одной d -орбитали приводит к sp^3d -гибридизации, что соответствует пространственной ориентации пяти sp^3d -гибридных орбиталей к вершинам тригональной бипирамиды. Если осуществляется гибридизация sp^3d^2 , то шесть гибридных sp^3d^2 -орбиталей направлены к вершине октаэдра, а sp^3d^3 -гибридизация ориентирует семь гибридных орбиталей к вершинам пентагональной бипирамиды.

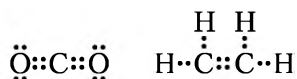
Одной из теорий, объясняющих расположение связей вокруг центрального атома, является теория локализованных электронных пар: расположение связей определяется числом электронных пар (как связывающих, так и несвязывающих) центрального атома. Наиболее предпочтительным расположе-

нием электронных пар относительно друг друга является их максимальная удаленность при минимуме межорбитального взаимодействия. Связывающая электронная пара, будучи локализованной между двумя атомами, занимает меньше места, чем несвязывающая. Поэтому наибольший отталкивающий эффект наблюдается между несвязывающими электронными парами, а наименьшее отталкивание — между связывающими. С увеличением числа несвязывающих электронных пар центрального атома уменьшается валентный угол в ряду CH_4 ($109,5^\circ$) — NH_3 ($107,3^\circ$) — H_2O ($104,5^\circ$) — NF_3 (102°).

Объем связывающего электронного облака существенно зависит от электроотрицательности периферического атома: чем выше электроотрицательность последнего, тем меньший объем занимает связывающее электронное облако (тем больше локализация). Так, электронная пара связи $\text{N}-\text{F}$ в молекуле NF_3 локализована в меньшем объеме, чем связи $\text{N}-\text{H}$ в молекуле NH_3 , так как фтор более электроотрицателен, чем водород. Эта зависимость сказывается и на величине валентного угла: отталкивающее действие несвязывающих пар в случае NF_3 приводит к уменьшению валентного угла в большей степени, чем в случае NH_3 .

4.7. Кратность связи. Делокализация

Часто приходится встречаться с таким явлением, когда атом насыщает свои валентные возможности путем образования кратных связей. **Кратные связи** — это ковалентные связи, образованные более чем одной парой электронов. Так, строение молекул CO_2 и C_2H_4 лучше всего описывается следующими электронными формулами:



Образование кратных связей связано с наложением на σ -связь π - и δ -связей. Так, в линейной молекуле CO_2 атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двойными связями. Первая связь, называемая σ -связью, имеет максимальную электронную плотность. Для этой связи линия, соединяющая атомные ядра, является осью симметрии. Атом углерода находится в sp -гибридном состоянии. σ -Связь возникает при «лобовом» перекрывании орбиталей. Вторая связь (π -связь) между углеродом и кислородом возникает в результате бокового перекрывания двух параллельно ориентированных атомных орбиталей. В данном случае перекрываются p -орбитали углерода и кислорода, перпендикулярно направленные к плоскости σ -связи (рис. 4.19, 4.20). Следовательно, π -связь отличается по пространственно-

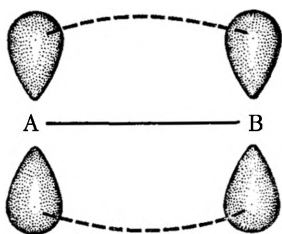


Рис. 4.19. Перекрывание атомных p -орбиталей при образовании π -связи

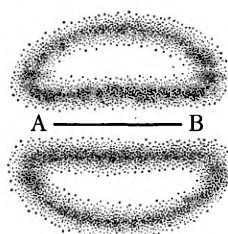


Рис. 4.20. Распределение электронной плотности для связывающей π -орбитали

му распределению и характеру от σ -связи. Итак, в молекуле CO_2 атом углерода связан с каждым из атомов кислорода одной σ - и одной π -связью.

В молекуле этилена атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридизацию вовлекаются одна s - и две p -орбитали, а одна p -орбиталь находится «в чистом виде». Три гибридные sp^2 -орбитали каждого атома углерода образуют одну σ -связь между $\text{C}-\text{C}$ и по две $\text{C}-\text{H}$. Оставшиеся негибридизированные p -орбитали каждого атома углерода за счет бокового перекрывания образуют вторую связь — π -связь, которая направлена перпендикулярно плоскости σ -связи. Таким образом, в молекуле C_2H_4 имеются пять σ -связей и одна π -связь (рис. 4.21).

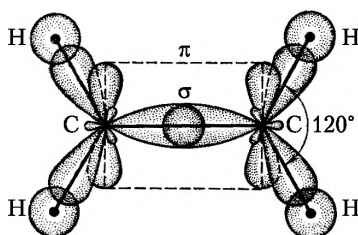
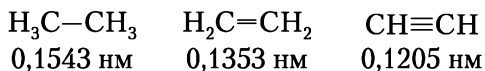


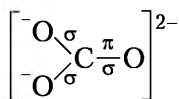
Рис. 4.21. Строение молекулы этилена

В молекуле азота атомы связаны тройной связью. При образовании N_2 каждый из атомов находится в sp -гибридном состоянии, поэтому между ними формируется одна σ -связь и две π -связи. Последние образуются за счет двух «чистых» негибридных p -орбиталей и ориентированы взаимно перпендикулярно.

Повышение кратности связи приводит к упрочению межатомной связи и уменьшению ее длины. Так в молекулах этана, этилена и ацетилена длины связей равны:

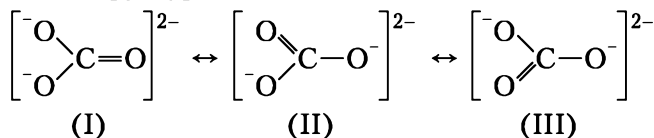


Изучение свойств σ - и π -связей указывает на то, что локализация относится только к σ -связям, а в π -связях наблюдается так называемая делокализация. В качестве примера рассмотрим строение карбонат-иона CO_3^{2-} , имеющего треугольную форму. За счет своих гибридных sp^2 -орбиталей атом углерода образует три σ -связи, располагающиеся относительно друг друга под углом 120° . Четвертый электрон углерода образует π -связь. Один из атомов кислорода связан с атомом углерода двойной связью — одной σ - и одной π -связью:

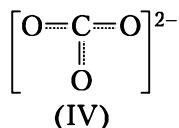


т.е. его насыщение достигается за счет образования π -связи. Два других атома кислорода насыщают свою валентность за счет присоединения по одному электрону. Приведенная структура CO_3^{2-} -иона имеет один существенный недостаток, заключающийся в том, что в ней π -связь показана локализованной, а это противоречит экспериментальным данным. В действительности же все связи здесь равноценны, поэтому исходя из теории МВС строение

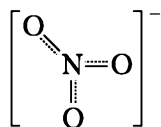
CO_3^{2-} должно быть изображено не одной схемой, а набором трех равноценных резонансных структур:



Для более краткой записи обычно пользуются одной формулой, в которой делокализованное π -электронное облако показывается пунктиром:

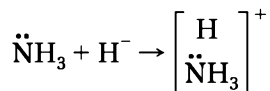
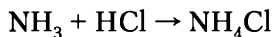


Структура (IV) является резонансным гибридом структур (I–III). Аналогично может быть представлена структура NO_3^- :



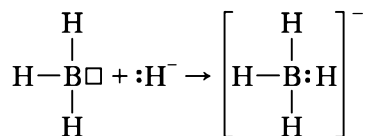
4.8. Донорно-акцепторные ковалентные связи

В некоторых молекулах с ковалентными связями соединяющиеся атомы поставляют на образование связей неодинаковое число электронов. Один из взаимодействующих атомов имеет свою пару электронов, а другой — свободную орбиталь, иными словами, у одного атома имеются неподеленные пары электронов, а у второго — вакантные орбитали. Рассмотрим взаимодействие аммиака с хлороводородом:



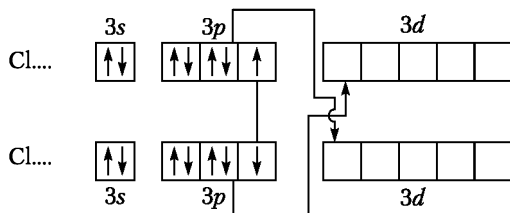
Неподеленная пара электронов азота смещается к иону водорода H^+ (протону), у которого имеется вакантная $1s$ -орбиталь. Атом азота как поставщик двухэлектронного облака называется **донором**, а H^+ -ион, имеющий свободную вакантную орбиталь и принимающий эту электронную пару, — **акцептором**. Возникающая по такому механизму связь называется **координационно-ковалентной**, или **донорно-акцепторной**.

В молекуле BH_3 атом бора имеет свободную орбиталь, т.е. это соединение может быть акцептором электронной пары. Это наглядно иллюстрируется взаимодействием BH_3 с гидрид-ионом H^- , являющимся донором электронной пары:



где \square — вакантная орбиталь.

Разновидностью донорно-акцепторной связи является **дативная связь**: это связь между атомами в пределах одной молекулы, где один атом одновременно является и донором, и акцептором электронной пары. В качестве примера приведем схему формирования такой связи в молекуле Cl_2 :



4.9. Понятие о методе молекулярных орбиталей

Метод валентных связей в своей простейшей форме дает не совсем удовлетворительное описание химической связи, поскольку трудно перенести его на неэмпирический уровень для всех молекул, за исключением простейших.

Более универсальным квантово-механическим методом описания химической связи является метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод молекулярных орбиталей представляет собой квантово-химическое описание химической связи и рассматривает молекулу как «много-ядерный атом», в котором электроны заселяются по молекулярным орбиталям. В этом случае атомные и молекулярные орбитали представляют собой одноэлектронные волновые функции соответственно атома или молекулы с той лишь разницей, что АО — одноцентровые, а МО — многоцентровые. Молекулярные орбитали строятся как линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

Для образования молекулярных орбиталей необходимо, чтобы: 1) атомные орбитали имели примерно равные энергии; 2) заметно перекрывались; 3) обладали одинаковой симметрией относительно образуемой химической связи.

С точки зрения используемой терминологии метод валентных схем можно рассматривать как частный вариант метода молекулярных орбиталей, где используются только двухцентровые МО.

Рассмотрим связь в молекуле H_2 по ММО. При сближении атомов H_A и H_B вместо первоначальных атомных орбиталей, центрированных по одной на каждом атоме, возникает молекулярная орбиталь, охватывающая оба атома (рис. 4.22). Когда один электрон находится вблизи ядра атома H_A , то принято считать, что молекулярная орбиталь очень близка к атомной, обозначаемой как φ_A . Аналогично если электрон находится вблизи ядра H_B , то молекулярная орбиталь соответственно сходна с φ_B . Так как МО попеременно характеризуется функциями ψ_A и ψ_B , то ее можно представить в виде суммы:

$$\psi_{\text{св}} = \psi_A + \psi_B. \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) показывает, что сложение двух атомных орбиталей с образованием одной молекулярной говорит о том, что два электрона в молекуле H_2 взаимодействуют с обоими ядрами, находясь преимущественно

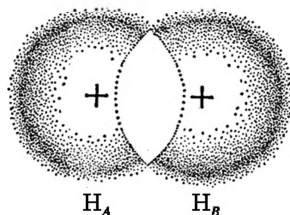


Рис. 4.22. Перекрывание $1s$ -орбиталей двух атомов водорода

между ними и связывая их. Следовательно, функция $\psi_{\text{св}}$ называется **связывающей орбиталью**. На рис. 4.23, а показан процесс сложения двух АО. Знак «плюс» на МО указывает на то, что волновая функция везде положительна. Образовавшаяся молекулярная орбиталь имеет цилиндрическую симметрию и называется σ -орбиталью.

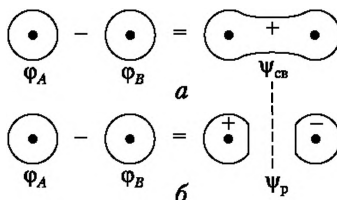


Рис. 4.23. Сложение (а) и вычитание (б) двух атомных $1s$ -орбиталей с образованием связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей

Поскольку из двух АО возможно образование двух МО, то помимо функции, представленной в виде суммы (уравнение (4.8)), возможна и вторая функция в виде разности атомных орбиталей:

$$\psi_p = \psi_A - \psi_B \quad (4.9)$$

Такая молекулярная орбиталь имеет противоположные знаки (рис. 4.23, б) у разных ядер, следовательно, вероятность нахождения электронов между ядрами равна нулю. Эта орбиталь не способствует образованию химической связи, так как ядра из-за отсутствия электронов между ними отталкиваются. Такая орбиталь называется **разрыхляющей орбиталью** и обозначается σ^* (рис. 4.24).

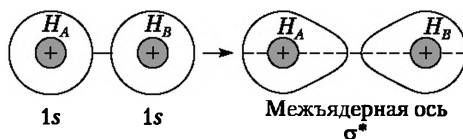


Рис. 4.24. Образование разрыхляющей молекулярной орбитали

Молекулярные орбитали, так же как и атомные, подчиняются принципу Паули, т.е. на каждой из них может находиться не более двух электронов, и только тогда, когда эти два электрона имеют противоположные спины.

Если известны знак и величина перекрывания между конкретной парой атомных орбиталей, то образование молекулярной орбитали можно изобразить в виде энергетической диаграммы (рис. 4.25).

Распределение электронов по МО позволяет объяснить многие свойства молекул. Вместо понятия «ковалентность» ММО вводит понятие «порядок связи», которое определяется как частное от деления разности между

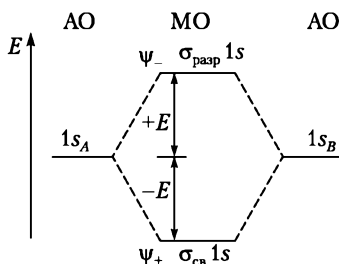


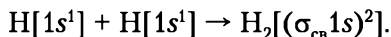
Рис. 4.25. Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей водорода

количеством электронов на связывающей МО и на разрыхляющей МО на число взаимодействующих атомов. Порядок связи (или кратность связи) может принимать как целочисленные, так и дробные значения, но всегда с положительным знаком.

Из этого следует, что для образования связи между атомами необходимо, чтобы на связывающей МО заселенность электронами всегда была больше, чем на разрыхляющей МО. Только в этом случае система энергетически выгодна и стабильна. Если порядок связи равен нулю, то связь не образуется. В молекуле H_2 порядок связи равен единице, в H_2^+ — 0,5, а в системе из двух атомов He — нулю.

Метод молекулярных орбиталей позволяет правильно объяснить строение гомо- и гетероядерных молекул.

Двухатомные гомоядерные молекулы. Элементы первого периода — водород и гелий — характеризуются тем, что валентной является $1s$ -орбиталь. Приведенная на рис. 4.25 энергетическая диаграмма МО справедлива для систем H_2 , H_2^+ , He_2 и He_2^+ . В молекуле H_2 имеется два электрона, которые согласно принципу наименьшей энергии и запрету Паули заселяют $\sigma_{св} 1s$ -орбиталь. Процесс формирования молекулы H_2 можно представить так:



Поскольку у каждого из атомов имеется по одному электрону, то их спины спариваются и образовавшаяся пара заполняет связывающую МО, благодаря чему образуется связь.

Атом гелия отличается от атома водорода тем, что у него имеется два электрона ($1s^2$). Следовательно, в гипотетической молекуле He_2 должно быть четыре электрона, из которых одна пара должна занять связывающую МО, а другая — разрыхляющую МО. Стабилизация, обусловленная парой электронов на связывающей МО, компенсируется антисвязывающим влиянием электронов на разрыхляющей МО, вследствие чего два атома гелия не могут соединиться друг с другом. Образование молекулы He_2 исключено, так как два изолированных атома гелия более устойчивы.

Молекулярный ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона, который занимает энергетически наиболее выгодную $\sigma_{св} 1s$ -орбиталь.

В He_2^+ имеется три электрона, из которых два заселяют связывающую МО, а третий — разрыхляющую МО. Это и определяет стабильное существование этой системы.

У элементов второго периода кроме $1s$ -орбиталей имеются $2s$ - и $2p$ - ($2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -)орбитали, которые принимают участие в образовании молекулярных орбиталей. Если для $2s$ - и $2p$ -орбиталей различие по энергии незначительно, то при построении молекулярной σ -орбитали их необходимо учитывать. При этом возникнут МО, не имеющие «чистого» s - или p -характера. Если же для $2s$ - и $2p$ -орбиталей различие по энергии значительно, то перекрывание по типу $s_A - p_B$ или $s_B - p_A$ не осуществляется. При комбинации $2s$ -орбиталей должны образоваться две молекулярные σ -орбитали: одна связывающая $\sigma_{\text{св}}2s$ -орбиталь и одна разрыхляющая $\sigma_{\text{разр}}2s$ -орбиталь. Если взаимодействуют $2p$ -орбитали, то характер перекрывания $2p_x$ -орбиталей отличается от таковых $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей. Атомные $2p_x$ -орбитали вытянуты вдоль оси x , поэтому при их комбинации образуются молекулярные σ -орбитали: $\sigma_{\text{св}}2p_x$ и $\sigma_{\text{разр}}2p_x$ (рис. 4.26).

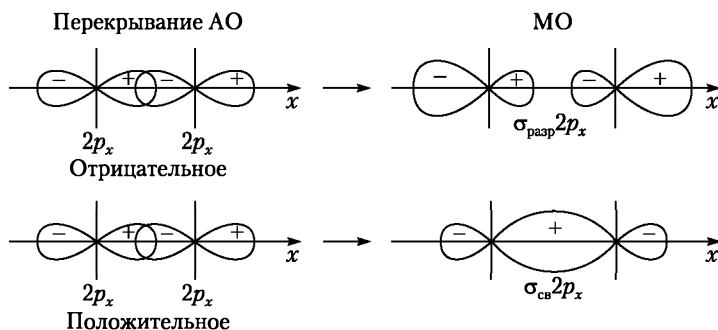


Рис. 4.26. Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных σ -орбиталей

Взаимодействие же $2p_z$ -орбиталей дает две молекулярные π -орбитали: $\pi_{\text{св}}2p_z$ и $\pi_{\text{разр}}2p_z$. Молекулярные орбитали, образованные за счет $2p_y$ -орбиталей, также аналогичны тем, которые образуются за счет $2p_z$ -орбиталей, но в отличие от последних они повернуты на 90° вокруг межъядерной оси молекулы (рис. 4.27). Молекулярные орбитали $\pi_{\text{св}}2p_y$ и $\pi_{\text{св}}2p_z$, а также $\pi_{\text{разр}}2p_y$

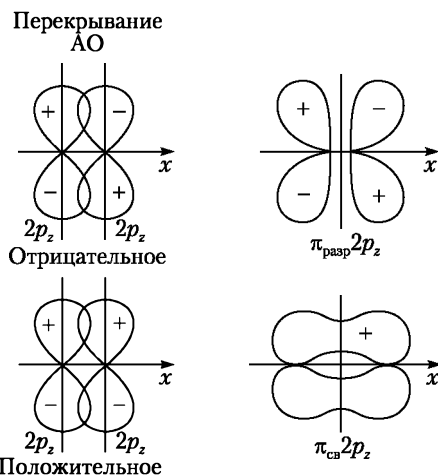


Рис. 4.27. Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных π -орбиталей

и $\pi_{\text{разр}} 2p_z$ попарно имеют одинаковую энергию и форму, поскольку исходные $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали характеризуются одинаковой энергией и перекрываются одинаковым способом.

Окончательный вид энергетической диаграммы гомоядерных молекул, образованных за счет атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей, показан на рис. 4.28. Слева и справа расположены атомные орбитали, взаимодействие которых приводит к образованию молекулярных орбиталей, изображенных в центре. Пунктиром указано участие атомных орбиталей в построении молекулярных.

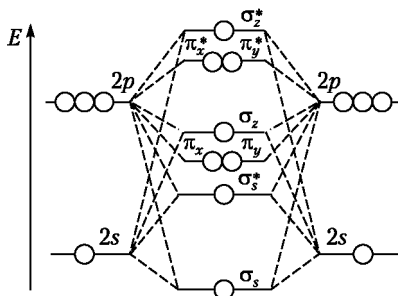


Рис. 4.28. Диаграмма энергетических уровней двухатомных молекул, образующихся из атомных $2s$ - и $2p$ -состояний

Для элементов второго периода перекрывание $1s$ -орбиталей настолько незначительно, что их участием в образовании химической связи можно пренебречь. Внутренние электроны обычно рассматривают как несвязывающие, т.е. принадлежащие отдельным атомам.

Исходя из приведенных представлений о формировании МО рассмотрим всю серию возможных молекул от Li_2 до F_2 .

В молекуле Li_2 самая слабая и самая длинная одинарная связь, так как она образована за счет $2s$ -орбиталей. Внутренние $1s^2$ -орбитали каждого атома лития усиливают отталкивание ядер, что приводит к еще большему ослаблению связи.

Бериллий имеет конфигурацию $1s^2 2s^2$, поэтому в предполагаемой молекуле Be_2 должно быть четыре электрона, из которых два должны располагаться на связывающей молекулярной орбитали, а два — на разрыхляющей. Поэтому по аналогии с гипотетической молекулой He_2 связывающий и разрыхляющий эффекты уравниваются и устойчивой молекулы Be_2 не существует.

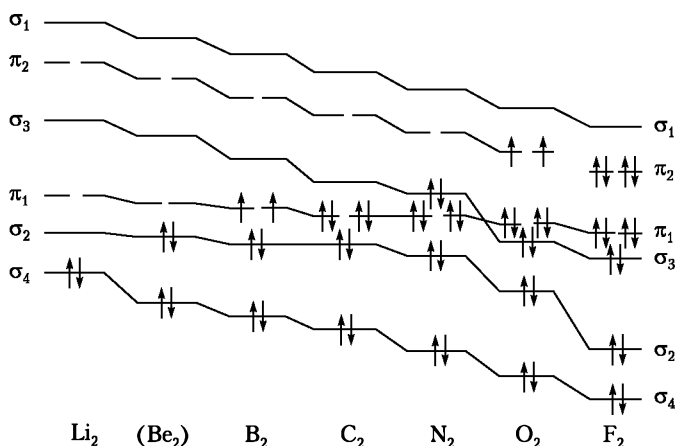
В молекуле B_2 имеется шесть электронов (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^1$) на молекулярной орбитали. Два электрона располагаются на $\sigma_{\text{св}}$ -орбитали, а два электрона — на $\sigma_{\text{разр}}$ -орбитали. Последние же два электрона имеют параллельные спины и занимают разные орбитали, следовательно, ведут себя точно так же, как вели бы себя в атоме в соответствии с правилом Гунда. Таким образом, молекула B_2 содержит два неспаренных электрона, каждый из которых занимает $\pi_{\text{св}} 2p_y$ - и $\pi_{\text{св}} 2p_z$ -орбитали. Длина связи в B_2 короче, а энергия связи — больше, чем в Li_2 .

В молекуле C_2 имеется восемь электронов (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$). По два электрона располагаются на $\sigma_{\text{св}}$ - и на $\sigma_{\text{разр}}$ -орбиталях. Остальные четыре электрона образуют $\pi_{\text{св}}-p_y$ - и $\pi_{\text{св}}-p_z$ -орбитали.

Из приведенных на рис. 4.29 и 4.30 данных об энергии МО, длине связи и электронных конфигурациях для двухатомных молекул от Li_2 до F_2 вид-

	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	—
$\pi_y^{\text{разр}}$ $\pi_z^{\text{разр}}$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
$\pi_y^{\text{св}}$ $\pi_z^{\text{св}}$	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	3	2,5
Межъядерное расстояние, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	940	828

Рис. 4.29. Измерение энергии МО, электронных конфигураций, длины и энергии связей для некоторых двухатомных молекул



	Li ₂	(Be ₂)	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
Длина связи, нм	0,267	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142
Энергия связи, кДж/моль	110	—	272	602	941	493	159

Рис. 4.30. Изменение энергии МО, электронных конфигураций, длины и энергии связей для двухатомных молекул от Li₂ до F₂

ны особенности образования молекул N₂, O₂ и F₂, поэтому подробный их разбор опущен. Исходя из этих сведений можно сделать ряд важных выводов:

а) в ряду B₂—C₂—N₂ по мере заполнения молекулярных орбиталей уменьшается длина связи и увеличивается энергия диссоциации молекул;

б) в ряду N₂—O₂—F₂ по мере заполнения разрыхляющих орбиталей межъядерное расстояние возрастает, а энергия диссоциации молекул уменьшается;

в) удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к возрастанию энергии диссоциации молекул и уменьшению длины связи (например, в O₂ и O₂⁺);

г) удаление электрона со связывающей орбитали приводит к уменьшению энергии диссоциации молекул и увеличению длины связи (например, N_2 и N_2^+);

д) молекула Ne_2 не может существовать вследствие одинакового числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Аналогично не существуют и Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 и Rn_2 .

Теория МО позволяет объяснить ряд важных свойств молекул. Так, распределение электронов на МО влияет на их магнитные свойства. Молекулы, имеющие непарные электроны (B_2 , O_2 , N_2^+ и He^+ -ионы), обладают парамагнитными свойствами. Молекулы, в которых все электроны парные (C_2 , N_2 , H_2), являются диамагнитными.

Окраска веществ является результатом избирательного поглощения соединением видимой части электромагнитного спектра. Поглощение тех или иных квантов света зависит от особенностей электронов, участвующих в построении связей. Так, электроны, образовавшие σ -связи, возбуждаются большими квантами, и поэтому вещества с простыми связями поглощают в далекой ультрафиолетовой части спектра, а квантов видимого спектра они не поглощают и кажутся бесцветными. Электроны, участвующие в построении π -связей, возбуждаются меньшими квантами. Так, окраска иода объясняется переходом электрона при возбуждении с $\pi_{\text{разр}}$ -орбитали на свободную $\sigma_{\text{разр}}$ -орбиталь, что соответствует поглощению электромагнитного излучения с длиной волны около 520 нм (желто-зеленая часть спектра), поэтому наблюдаемая окраска иода оказывается фиолетовой.

Гетероядерные двухатомные молекулы. Рассмотренную теорию для двухатомных гомоядерных молекул можно использовать и для двухатомных гетероядерных, таких как CO или NO. Сравним, например, молекулы N_2 и CO, которые являются **изоэлектронными**, т.е. эти молекулы характеризуются одинаковым числом электронов и имеют аналогичную картину заселенности молекулярных орбиталей. Следует отметить, что:

а) все орбитали атома кислорода энергетически ниже, чем соответствующие АО атома углерода, поскольку заряд ядра атома кислорода на две единицы выше;

б) расщепление 2s- и 2p-орбиталей для кислорода по энергии выше, чем для углерода;

в) в связывающую орбиталь больший вклад вносит орбиталь более электроотрицательного атома, а в разрыхляющую — орбиталь менее электроотрицательного атома;

г) связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома, разрыхляющие — ближе к орбиталям менее электроотрицательного атома. Следовательно, электроны связывающих орбиталей главным образом пребывают вблизи более электроотрицательного атома. Электронная же плотность на разрыхляющих МО, наоборот, смещена в сторону менее электроотрицательного атома;

д) различие в энергии исходных АО определяет полярность связи.

В молекуле CO имеются две несвязывающие σ -орбитали, на которых располагаются две неподеленные пары электронов (рис. 4.31).

Одна из орбиталей, наиболее глубокая, принадлежит кислороду и близка по характеру к s-орбитали. Ее неподеленная пара не отличается реакци-

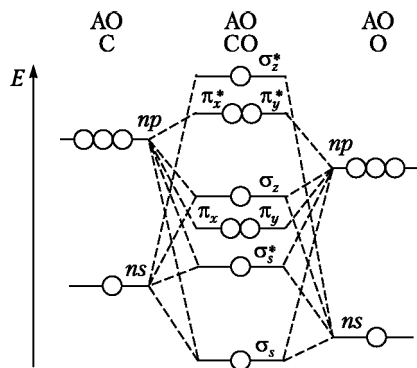


Рис. 4.31. Диаграмма энергетических уровней гетероядерных двухатомных молекул, образующихся из ns - и np -атомных состояний

онной способностью. Другая орбиталь центрируется на атоме углерода и направлена в противоположную сторону от связи С—О; эта орбиталь имеет выраженный p -характер. Реакционная способность электронов на данной орбитали объясняет донорные свойства СО.

Из этих данных следует, что наиболее удовлетворительным описанием молекулы СО является наличие тройной связи между углеродом и кислородом и низко расположенных разрыхляющих акцепторных орбиталей.

Трехатомные линейные молекулы. В качестве примера рассмотрим молекулу BeH_2 , существующую только в газовой фазе. У бериллия $2s$ -орбиталь может образовать с двумя $1s$ -орбиталями атомов водорода две комбинации, соответствующие σ -связывающей и σ -разрыхляющей МО. При этом $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали у бериллия в образовании молекулярных орбиталей участия не принимают и переходят в молекулу BeH_2 в неизменном виде как несвязывающие одноцентровые молекулярные орбитали, принадлежащие только бериллию. Здесь $2p_x$ -орбиталь бериллия также дает две комбинации с $1s$ -орбиталями водорода с образованием σ_x -связывающей и σ_x -разрыхляющей орбиталей. Связывающие σ_s - и σ_x - и разрыхляющие σ_s^* и σ_x^* -орбитали являются трехцентровыми, поэтому осуществляющие химическую связь электронные пары в молекуле BeH_2 располагают на трехцентровых $\sigma_{\text{св}}^s$ - и $\sigma_{\text{св}}^x$ -орбиталях.

Каждая из двух электронных пар в равной степени принадлежит обоим атомам водорода, на основании чего порядок связи Be—H равен 1, а строение молекулы выражается формулой H—Be—H . На рис. 4.32 и 4.33 приведены схемы образования связывающей и разрыхляющей σ_z -орбиталей BeH_2 .

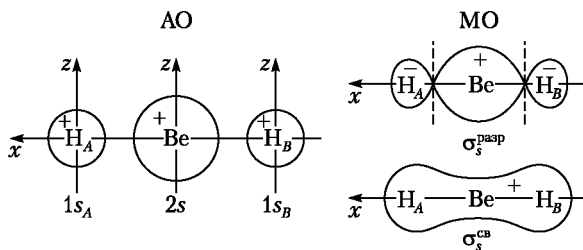


Рис. 4.32. Схема образования связывающей и разрыхляющей σ_z -орбиталей BeH_2

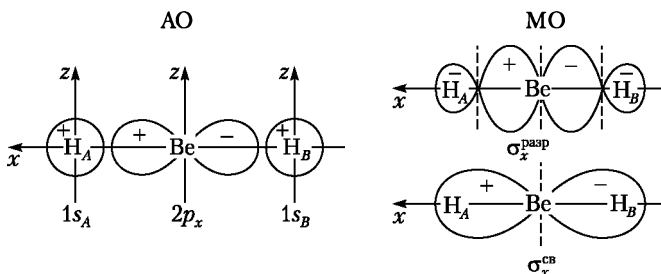


Рис. 4.33. Схема образования связывающей и разрыхляющей σ_x -орбиталей BeH₂

Пятиатомные тетраэдрические молекулы. Классическим примером тетраэдрической пятиатомной молекулы является метан CH₄ (см. рис. 4.18). В образовании молекулярной орбитали в CH₄ принимают участие 2s-, 2p_x-, 2p_y- и 2p_z-орбитали углеродного атома и 1s-орбитали атома водорода. Комбинация 2s-орбиталей атома углерода с четырьмя 1s-орбиталями атома водорода образует пятицентровые молекулярные $\sigma_{св}^s$ - и $\sigma_{разр}^s$ -орбитали, а комбинации 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-орбиталей углерода и 1s-орбиталей водорода дает три связывающие ($\sigma_{св}^x$, $\sigma_{св}^y$ и $\sigma_{св}^z$) и три разрыхляющие ($\sigma_{разр}^x$, $\sigma_{разр}^y$ и $\sigma_{разр}^z$) пятицентровые МО. Поскольку каждая из образовавшихся молекулярных орбиталей охватывает все атомы в молекуле CH₄ и направлена под углом 109,5° к вершине тетраэдра, то по характеру распределения электронной плотности они одинаковы. В невозбужденной молекуле CH₄ имеется две связывающие и две разрыхляющие МО.

Сравнивая структуры трех-, четырех- и пятиатомных молекул, можно сделать два очень важных вывода:

1) переход от линейной молекулы к тетраэдрической (BeH₂ — линейная, BH₃ — треугольная, CH₄ — тетраэдрическая) приводит к тому, что число молекулярных σ -орбиталей увеличивается, а число π -орбиталей уменьшается;

2) в тригонально-пирамидальной молекуле число σ -орбиталей то же, что и в треугольной, но вместо несвязывающей π -орбитали имеется несвязывающая σ -орбиталь.

4.10. Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей

На первый взгляд может показаться, что эти методы совершенно различны, однако более подробное сопоставление их позволяет вскрыть много общих черт в подходе к описанию химической связи.

1. Оба метода являются приближенными и исходят из представлений об одноэлектронных атомных орбиталях, хотя волновые функции в МВС и ММО строятся по-разному.

2. Резонансу структур в МВС соответствует конфигурационное взаимодействие в ММО. Это значит, что волновая функция берется в форме линейной комбинации функций, описывающих различные возбужденные электронные состояния.

3. Гибридизация орбиталей присутствует в обоих методах, но в разной форме: в МВС она является необходимым начальным этапом расчета, а в ММО она лишь удобный прием.

4. МВС базируется на понятии о локализованных связях, что равнозначно так называемым эквивалентным орбиталям в ММО.

В то же время МВС и ММО отличаются следующим.

1. МВС в отличие от ММО не может рассматривать в общем случае многоцентровые связи.

2. ММО более общий и универсальный, он одновременно учитывает и возбужденные состояния молекул, чего не делает МВС.

3. ММО объясняет стехиометрию и геометрию молекул. Последняя определяется не гибридизацией АО (как в МВС), а положением минимума на энергетической поверхности при изменении межатомных расстояний, углов и т.д.

В целом же необходимо отметить, что МВС и ММО не исключают один другого, а взаимно дополняют друг друга.

4.11. Полярность молекул и поляризуемость связи

При образовании ковалентной связи между разноименными атомами связующая пара электронов смещается в сторону более электроотрицательного атома. Это приводит к поляризации молекул, поэтому все двухатомные молекулы, состоящие из несходных элементов, оказываются в той или иной мере полярными. В более сложных молекулах полярность зависит и от геометрии молекулы. Для появления полярности необходимо, чтобы центры распределения положительных и отрицательных зарядов не совпали.

В молекуле CO_2 связи углерод — кислород полярны, причем на атоме углерода находится некоторый положительный заряд, а на каждом из атомов кислорода — такой же отрицательный заряд. Следовательно, на атоме углерода сосредоточен центр положительного заряда. Поскольку атомы кислорода расположены на одной прямой по обе стороны от атома углерода (молекула линейная) на равных расстояниях, то положительный заряд нейтрализуется. Таким образом, несмотря на полярность каждой связи в CO_2 вся молекула в целом является неполярной и причиной этого явля-

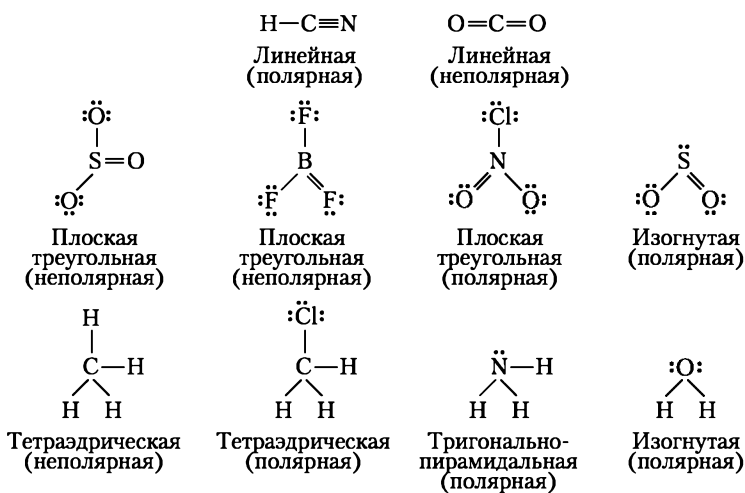


Рис. 4.34. Примеры структуры и полярности молекул

ется ее линейное строение. Наоборот, молекула $S=C=O$ полярна, так как связи углерод — сера и углерод — кислород имеют различную длину и различную полярность. На рис. 4.34 показаны структуры и полярность некоторых молекул.

Из приведенных примеров следует, что если атомы или группы атомов, присоединенные к центральному атому, одинаковы или расположены симметрично относительно него (линейные, плоские треугольные, тетраэдрические и другие структуры), то молекула окажется **неполярной**. Если к центральному атому присоединены неодинаковые группы или имеет место несимметричное расположение групп, то молекулы являются **полярными**.

Важное значение при рассмотрении полярных связей имеет эффективный заряд атомов в молекуле. Например, в молекуле HCl связующее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома хлора, вследствие чего заряд ядра водорода не компенсируется, а на атоме хлора электронная плотность становится избыточной по сравнению с зарядом его ядра. Поэтому атом водорода поляризован положительно, а атом хлора — отрицательно. На атоме водорода возникает положительный заряд, а на атоме хлора — отрицательный. Этот заряд δ , называемый **эффективным зарядом**, обычно устанавливается экспериментально. Так, для водорода $\delta_H = +0,18$, а для хлора $\delta_{Cl} = -0,18$ абсолютного заряда электрона, вследствие этого связь в молекуле HCl имеет на 18% ионный характер (т.е. степень ионности равна 0,18).

Поскольку полярность связи зависит от степени смещения связующей пары электронов в сторону более электроотрицательного элемента, то необходимо при этом учитывать следующее:

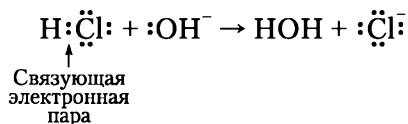
- а) электроотрицательность (ЭО) — не строгая физическая величина, которую можно определить непосредственно экспериментально;
- б) значение электроотрицательности не постоянно, а зависит от природы другого атома, с которым связан данный атом;
- в) один и тот же атом в данной химической связи иногда может функционировать и как электроположительный, и как электроотрицательный.

Экспериментальные данные говорят о том, что элементам можно приписать относительные значения электроотрицательностей (ОЭО), использование которых позволяет судить о степени полярности связи между атомами в молекуле (см. также параграфы 3.6 и 4.3).

В молекуле, состоящей из двух атомов, полярность ковалентной связи тем больше, чем выше ОЭО одного из них, поэтому с увеличением ОЭО второго элемента степень ионности соединения растет.

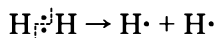
Для характеристики реакционной способности молекул важное значение имеет не только характер распределения электронной плотности, но и возможность ее изменения под влиянием внешнего воздействия. Мерой этого изменения служит **поляризуемость** связи, т.е. ее способность становиться полярной или еще более полярной. Поляризация связи происходит как под воздействием внешнего электрического поля, так и под влиянием другой молекулы, являющейся партнером по реакции. Результатом этих воздействий может быть поляризация связи, сопровождающаяся ее полным разрывом. При этом связующая пара электронов остается у более электроотрицательного атома, что приводит к образованию разно-

именных ионов. Такой тип разрыва связи называется **гетеролитическим**. Например:



В приведенном примере асимметричного разрыва связи водород отщепляется в виде H^+ -иона, а связующая пара электронов остается у хлора, поэтому последний превращается в анион Cl^- .

Кроме такого типа разрыва связи возможен и симметричный разрыв, когда образуются не ионы, а атомы и радикалы. Такой тип разрыва связи называется **гомолитическим**:

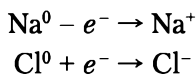


4.12. Ионная связь

Обсуждая различные типы химической связи, удобно пользоваться идеализированными моделями ковалентной и ионной связей. Первая, как было показано, базируется на представлении об обобществлении электронов атомами, а вторая — на представлении о переносе электронов между атомами.

Если два соединяющихся атома сильно отличаются электроотрицательностью (например, Na и Cl), то их взаимодействие в соответствии с теорией ионной связи сопровождается переносом электрона от натрия к хлору. Нейтральный атом натрия, теряя электрон, превращается в положительно заряженный ион (катион), а атом хлора, приобретая электрон, — в отрицательно заряженный ион (анион). Известно, что на внешней оболочке щелочные металлы содержат по одному s -электрону. У них на один электрон больше, чем у атомов предшествующих благородных газов. Поскольку щелочные металлы характеризуются малой энергией ионизации, то они легче всего образуют катионы. Аналогично ведут себя и щелочно-земельные металлы.

У галогенов — элементов 17-й группы — электронные конфигурации внешних оболочек одинаковые и выражаются формулой ns^2np^5 . Это значит, что до восьмиэлектронной оболочки у галогенов не хватает по одному электрону. Поэтому при образовании молекулы из атомов щелочного металла и галогена перенос электрона схематически может быть показан так:



Вследствие этого процесса образуются противоположно заряженные ионы, которые далее взаимодействуют друг с другом за счет электростатического притяжения. Химические связи, в основе которых лежит электростатическое взаимодействие ионов, называются **ионными** (рис. 4.35).

Для натрия характерно образование устойчивого иона Na^+ , обладающего электронным строением предшествующего ему благородного газа неона. У иона же хлора строение внешней оболочки соответствует конфигурации благородного газа аргона.

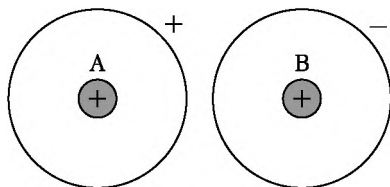


Рис. 4.35. Перенос электрона

Необходимо отметить, что идеальных ионных соединений вообще не существует, поэтому целесообразнее говорить о частичном ионном характере связей. Экспериментально доказано, что при взаимодействии наиболее электроположительных и электроотрицательных элементов возникает связь преимущественно ионного характера.

Различие в электроотрицательности взаимодействующих атомов приводит к образованию полярной связи вследствие смещения электронной плотности связующего электронного облака к более электроотрицательному атому. Пользуясь значениями относительных электроотрицательностей химических элементов, можно оценивать полярность химической связи между двумя атомами. Разность ОЭО двух элементов может служить мерой полярности связи: чем больше эта разность, тем более полярна связь.

Полингом установлены количественные соотношения между разностью ОЭО и степенью ионности (долей ионного характера связи).

Из-за сложности и необходимости использования экспериментальных данных мы сознательно опускаем математическое уравнение, отражающее указанную зависимость.

В табл. 4.1 приведены примерные соотношения между разностью ОЭО и степенью ионности, пользуясь которыми, можно ориентировочно оценивать степень ионности химической связи в соединениях.

Таблица 4.1

Разность ОЭО элементов и степень ионности связи

$\chi_A - \chi_B$	Степень ионности связи, %	$\chi_A - \chi_B$	Степень ионности связи, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Кроме этого для расчета степени ионности химической связи можно использовать эмпирическое соотношение:

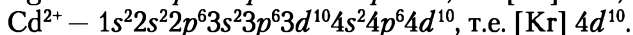
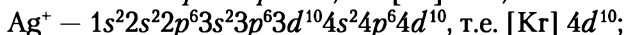
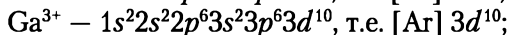
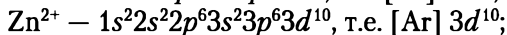
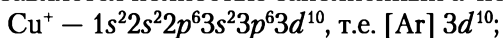
$$\text{Ионный характер связи, \%} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2,$$

где χ_A — относительная электроотрицательность элемента А; χ_B — относительная электроотрицательность элемента В.

Если разница ОЭО составляет 1,7, то степень ионности связи соответствует примерно 50%. При разнице между ОЭО большей, чем 2,0, по мнению Полинга, вещество следует рассматривать с позиций ионной структуры. Если же разница находится в пределах 0,4–2,0, то вещество следует описывать с точки зрения ковалентной структуры с частично ионным характером; при разнице менее 0,4 связь считается чисто ковалентной. Если же различие между относительными электроотрицательностями атомов ближе к 3, то можно говорить о полном переходе электронной пары к более электроотрицательному атому.

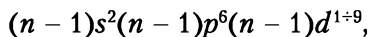
В молекулах и кристаллах ионная связь должна рассматриваться как предельный случай частично ионной связи. Об этом свидетельствуют данные по определению эффективных зарядов атомов, входящих в состав молекул. Доказано, например, что атомы кислорода или серы могут присоединять лишь только по одному электрону, поскольку энергия присоединения двух электронов (сродство к электрону второго порядка) отрицательна. Следовательно, свободные многозарядные ионы типа O^{2-} или S^{2-} практически не существуют. По этой причине все оксиды и сульфиды, независимо от активности металлов, относятся лишь к частичным ионным соединениям. К чисто ионным соединениям близки лишь галогениды щелочных металлов, хотя для них эффективные заряды составляют лишь 0,94 заряда электрона.

Все устойчивые одноатомные анионы имеют электронное строение соответствующего для данного периода благородного газа, а простейшие катионы имеют электронное строение благородного газа, предшествующего данному периоду (сравните, например, Na^+ и Ne, K^+ и Ar и т.д.). Такой тип ионной оболочки называется благородногазовым. Однако встречаются катионы с иным строением. Например, отдача нескольких электронов атомами металлов, расположенных сразу же за переходными металлами, приводит к образованию устойчивых катионов, конфигурация электронных оболочек которых может быть представлена как $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$. В данном случае к внешней оболочке соответствующего благородного газа добавляется полностью заполненный d -подуровень. Например:

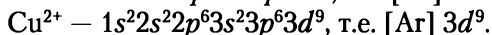
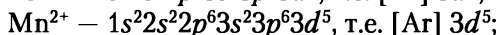
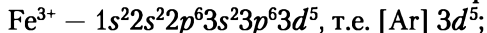


Такие ионы носят название ионов псевдоблагородногазового типа.

Переходные металлы d -семейства образуют ионы типа

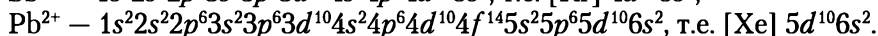
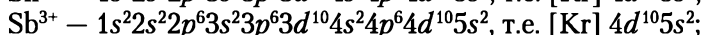
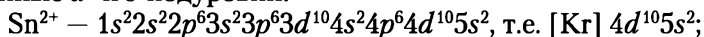


такие ионы называются ионами с незавершенным d -подуровнем. Например:



Элементы, расположенные за переходными металлами, могут образовывать ионы, конфигурация внешних электронных оболочек которых может быть представлена так: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$. При этом к электрон-

ным оболочкам соответствующего благородного газа добавляются заполненные d - и s -подуровни:



Такие ионы называются ионами с неподеленной электронной парой в ns -орбитали.

Формулы ионных соединений определяются простым соотношением числа положительных и отрицательных ионов, что соответствует нейтральной молекуле: Na^+Cl^- ; $\text{Ca}^{2+}\text{F}_2^-$; $\text{Al}^{3+}\text{Cl}_3^-$ и т.д. Таким образом, ионную связь следует считать предельным случаем ковалентной полярной связи. В отличие от ковалентной ионная связь не обладает ни направленностью, ни ненасыщаемостью. Силы притяжения между зарядами не зависят от направления, по которому эти заряды сближаются (отсутствие направленности). Кроме этого, два разноименных иона, связанных силами притяжения, не теряют своей способности взаимодействовать с ионами противоположного знака. В этом и заключается отсутствие насыщенности у ионной связи.

4.13. Металлическая связь

Металлические элементы отличаются от остальных элементов тем, что в обычных условиях характеризуются высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Эти важнейшие свойства тесно связаны с электронной структурой атомов металлов и особенностями образования их кристаллов. Первая особенность металлов — электрическая проводимость — уже говорит о том, что в металлическом проводнике происходит передвижение электронов по всему его объему.

Электронная структура атомов характеризуется наличием вакантных орбиталей, а также тем, что электроны внешних оболочек относительно слабо притягиваются ядром. Поскольку для металлических элементов (за исключением ртути) характерна кристаллическая структура, то их атомы не связаны друг с другом локализованными двухэлектронными связями, так как валентных электронов недостаточно в количественном отношении для образования таких связей между соседними атомами.

Стабильность кристаллической решетки металла невозможно объяснить на основании рассмотренных типов химической связи. В самом деле, ионная связь между атомами металла как между одноименными частицами мало вероятна. Невозможно и образование ковалентной связи между ними, так как каждый атом окружен восемью-двенадцатью ближайшими соседними атомами. Обобществление такого количества электронных пар с образованием стабильных ковалентных связей неизвестно.

Рассмотрим, например, литий, который кристаллизуется в кубической объемно-центрированной решетке (см. гл. 5). В данной структуре атом лития для образования двухэлектронных связей должен был бы предоставить восемь электронов, что невозможно, поскольку у атома лития только один внешний $2s$ -электрон. Каждый атом лития для связи может предоставить четыре валентные орбитали ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$) и лишь только один электрон. Поэтому в кристалле металла число электронов меньше, чем орбиталей, и электроны могут переходить из одной орбитали в другую. Следовательно,

эти электроны принимают участие в образовании связи между всеми атомами кристалла металла. Так как металлы характеризуются низкой энергией ионизации, то валентные электроны слабо удерживаются в атоме и поэтому легко перемещаются по всей кристаллической решетке. Их удобно рассматривать в металле как свободные, образующие некоторый «электронный газ».

В отличие от ковалентных и ионных соединений в металлах сравнительно небольшое число электронов одновременно связывает множество атомных ядер. Следовательно, для металлов характерна нелокализованная химическая связь, т.е. **металлическая связь** — это многоцентровая связь с дефицитом электронов, основанная на обобществлении валентных электронов атомов. Согласно этому определению металл следует рассматривать как плотноупакованную структуру из атомов и катионов, связанных друг с другом коллективизированными электронами, т.е. «электронным газом».

Металлическая связь характерна только для твердого и жидкого состояний. В газообразном состоянии атомы металлов связаны между собой только ковалентной связью (Li_2 , Cu_2 , Ga_2 и т.д.).

4.14. Межмолекулярное взаимодействие

Взаимодействия между атомами и молекулами не исчерпываются ионной, ковалентной и металлической типами химических связей. Большинство взаимодействий между молекулами, отличающихся от обычных ионных и ковалентных связей, принято называть **вандерваальсовыми силами притяжения**, представление о которых было впервые введено голландским ученым Й. Д. Ван-дер-Ваальсом. Наиболее важной и отличительной чертой вандерваальсовых сил является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами. При рассмотрении возможности образования гипотетической молекулы He_2 было показано, что такая молекула существовать не может из-за особенностей строения атома He. Однако это еще не говорит о том, что между атомами гелия вообще отсутствует всякое взаимодействие. Поскольку гелий и вообще благородные газы удается перевести в жидкое и даже твердое состояние, то уже это свидетельствует о наличии между атомами благородных газов сил притяжения. Чрезвычайно низкие температуры, необходимые для перевода благородных газов в жидкое состояние, подтверждают, что эти силы весьма незначительны.

В большинстве случаев вандерваальсовы силы аддитивны и не могут «насыщаться», как обычные валентные связи. Существует несколько объяснений природы вандерваальсовых сил, важнейшим из которых является электростатическое взаимодействие, основывающееся на том, что хотя атомы или молекулы в целом электронейтральны, все же в них вследствие орбитального движения электронов постоянно возникают мгновенные электрические моменты диполя. Взаимодействие мгновенного и индуцированного моментов диполей называется **дисперсионным**.

Существуют молекулы, обладающие постоянным электрическим моментом диполя. Они могут взаимодействовать как с аналогичными молекулами, так и с неполярными, но способными к поляризации. Это явление называется **ориентационным взаимодействием**.

Если полярная и неполярная молекулы приходят в соприкосновение, то под влиянием полярной молекулы неполярная деформируется и в ней возникает (индуцируется) диполь. Индуцированный диполь притягивается к постоянному диполю полярной молекулы. Такое взаимодействие называется **индукционным**, которое тем больше, чем больше электрический момент диполя и поляризуемость молекулы.

Рассмотренные типы взаимодействия являются разновидностями электростатического взаимодействия.

4.15. Водородная связь

Данная связь является одной из разновидностей донорно-акцепторной связи, осуществляющейся между молекулами веществ, в которых водород связан с сильно электроотрицательным атомом. Чаще всего это характерно для молекул типа $H-X$, где $X = F, O, N, Cl, I, Br$ и др. (рис. 4.36).

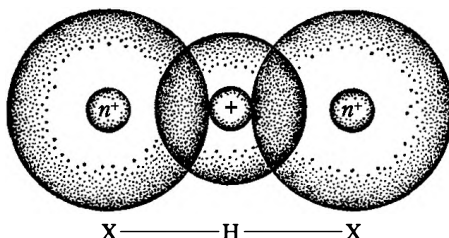
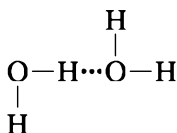


Рис. 4.36. Модель водородной связи

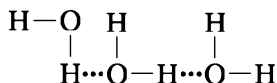
В таких молекулах электронная пара, как правило, бывает смещена в сторону более электроотрицательного атома, и поэтому ядро водорода испытывает дефицит электрона. По этой причине ядро атома водорода, химически связанного с другим атомом-партнером в одной молекуле, может притягиваться неподеленной парой электронов второй молекулы. Ядро атома водорода оказывает значительное электростатическое притяжение на неподеленные пары электронов сильно электроотрицательных атомов.

Рассмотрим водородную связь на примере молекул воды.

Первоначальная связь между кислородом и водородом в молекуле воды $H-O-H$ не теряется, однако водород оказывается одновременно стянутым к кислороду второй молекулы:



Водород второй молекулы стянут к кислороду третьей молекулы и т.д.:

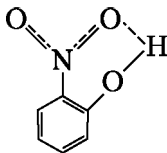


Водородная связь обозначается тремя точками или тремя пунктирами.

Таким образом, **водородная связь** — это разновидность трехцентровой связи типа $X-H \cdots B-Y$, где атом H , связанный ковалентной связью с элект-

роотрицательным атомом Х, образует дополнительную, невалентную связь с электроотрицательным атомом В другой молекулы, содержащей неподеленную электронную пару. Можно сказать, что атом Н становится своеобразным мостиком, связывающим два фрагмента — Х и ВУ.

Рассмотренный на примере воды вид водородной связи называется *межмолекулярной* водородной связью. Если же в самой молекуле имеются соответствующие функциональные группы, то возможно и образование *внутримолекулярной* Н-связи. Примером может служить ортонитрофенол:



Все виды водородной связи делятся на две разные группы:

1) прочные водородные связи, характеризующиеся большой энергией, относительно короткими расстояниями А—Н...В и симметричным расположением атомов водорода;

2) слабые водородные связи с малой энергией, увеличенным расстоянием А—Н...В и расположением атома водорода ближе к атому А.

Образование водородных связей играет важную роль как в химических, так и в биологических системах.

Существование Н-связей в воде чрезвычайно важно для биологических процессов, так как свойства воды (температуры кипения и замерзания) в значительной мере определяются наличием системы связей О—Н...О... . Благодаря Н-связям вода имеет температуру кипения, которая гораздо выше, чем следовало бы ожидать по ее молекулярной массе, а температура плавления воды почти на 200°С превышает ожидаемую на основании ее молекулярной массы.

Резюме

Одним из важных разделов теоретической химии является учение о химической связи. Ковалентная связь осуществляется общей электронной парой, облако которой по-разному может распределяться в пространстве относительно ядер атомов. Если электронное облако располагается симметрично между ядрами обоих атомов, то такая связь является неполярной ковалентной связью. Если электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома, то происходит поляризация связи. Такая ковалентная связь называется полярной. Другой разновидностью химической связи является ионная связь, которую следует рассматривать как результат полного переноса электрона от одного атома к другому. Здесь допускается, что связь обусловлена силами электростатического притяжения между частицами противоположного заряда. В металлах между атомами осуществляется металлическая связь, характерной особенностью которой является обобществление валентных электронов множеством атомов в кристалле (делокализация).

Вопросы и задания

1. Какие электроны принимают участие в образовании ковалентной связи?
2. Объясните, при участии каких орбиталей в молекулах H_2 и Cl_2 формируется ковалентная неполярная связь.
3. Почему в молекулах галогеноводородов формируется ковалентная полярная связь?
4. В чем особенности ионной связи и почему она считается предельным случаем ковалентной полярной связи?
5. Объясните сущность понятия гибридизации и механизма образования простой и кратной связи.
6. Сравните методы валентных связей и молекулярных орбиталей.
7. Почему для ковалентной связи характерны направленность, полярность и поляризуемость?
8. Каков механизм образования катиона аммония?
9. Почему некоторые молекулы, имеющие полярные связи, например CCl_4 , в целом являются неполярными?
10. В чем отличия ковалентной, ионной и металлической связей? Почему металлическая связь выделена в особый вид?

Глава 5

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- какие агрегатные состояния характерны для веществ;
- определение понятия «анизотропия»;
- особенности кристаллических решеток, аморфного и жидкого состояний;

уметь

- определять типы кристаллических решеток;

владеть

- навыками распознавания типов кристаллических решеток в зависимости от агрегатного состояния.
-

5.1. Твердое состояние

В зависимости от внешних условий вещества могут находиться в четырех агрегатных состояниях — твердом, жидком, газообразном и плазмы¹. Наиболее изученными являются твердые вещества. Из-за высокой упорядоченности частицы твердого вещества прочно упакованы, что отличает твердое вещество от жидкостей и газов. Вследствие этого свойства твердых веществ резко отличаются от свойств жидкостей и газов.

Вещества, будучи в твердом состоянии, обладают большей плотностью, чем те же вещества, находящиеся в жидком и газообразном состояниях. Наиболее характерным свойством твердых веществ является их способность сохранять форму. Прочность твердых веществ изменяется в широких пределах. При соответствующих нагрузках твердое вещество может разрушаться (хрупкость), расплющиваться в тонкие листы (ковкость, пластичность) или восстанавливать свою первоначальную форму после снятия нагрузки (упругость).

Основное состояние твердых веществ — кристаллическое, которое характеризуется строго определенной ориентацией атомов, ионов или молекул относительно друг друга. Каждое вещество образует кристаллы строго определенной формы. Например, NaCl кристаллизуется в форме кубов, NaNO_3 — в форме призм и т.д. Для описания формы кристаллов пользуются системой трех кристаллографических осей, которые представляют собой конечные отрезки a , b и c , а углы между ними бывают различные (рис. 5.1). В соответствии с геометрической формой кристаллов возможны семь групп, или кристаллических систем, отличающихся характером взаимного

¹ Плазма — частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы.

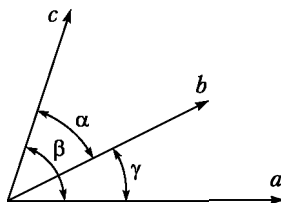


Рис. 5.1. Система кристаллографических осей

расположения кристаллографических осей и их длин: кубическая, тетрагональная, орторомбическая, гексагональная, моноклинная, триклинная и ромбоэдрическая.

Особенности кристаллических тел не ограничиваются только формой кристаллов, отражающих симметрию внутренней структуры кристалла. Хотя вещество в кристалле абсолютно однородно, но многие его физические свойства (теплопроводность, электрическая проводимость, механические свойства и т.д.) зависят от направления осей в кристалле. Эта особенность кристаллических веществ называется **анизотропией**.

5.2. Кристаллические решетки

Внешняя симметрия кристаллов является проявлением их внутренней структуры, которая зависит от правильного, периодически повторяющегося расположения частиц, составляющих кристалл (молекул, атомов, ионов). Расположение этих частиц обычно представляют в виде кристаллической решетки, т.е. пространственного каркаса, образованного воображаемыми пересекающимися прямыми линиями. В точках пересечения этих линий, называемых **узлами решетки**, расположены центры частиц. В зависимости от природы составляющих частиц кристаллические решетки делятся на атомные (ковалентные или металлические) и молекулярные.

В *атомных* кристаллических решетках в узлах располагаются атомы, а характер связи — ковалентный неполярный.

В *молекулярных* кристаллических решетках в узлах располагаются молекулы, между которыми реализуются силы межмолекулярного взаимодействия, в том числе водородные.

Ионная кристаллическая решетка состоит из ионов противоположного знака, чередующихся в узлах.

На рис. 5.2 показаны наиболее важные и чаще всего встречающиеся типы структур, образуемых ионными соединениями. Общей качественной чертой всех этих структур является такая упаковка ионов, при которой число контактов между ионами противоположного знака максимально, а отталкивание между одноименными ионами сводится к минимуму.

В трехмерном пространстве ионы противоположного знака чередуются, но эта качественная характеристика не объясняет всех особенностей структур, приведенных на рис. 5.2. Так, для бинарных молекул типа АВ существует четыре типа структур. Если сравнить, например, хлориды натрия (рис. 5.3) и цезия (рис. 5.4), то разница между этими структурами заключается в том, что в NaCl каждый катион Na^+ окружен шестью соседними анионами, а в CsCl катион Cs^+ окружен восемью соседними анионами.

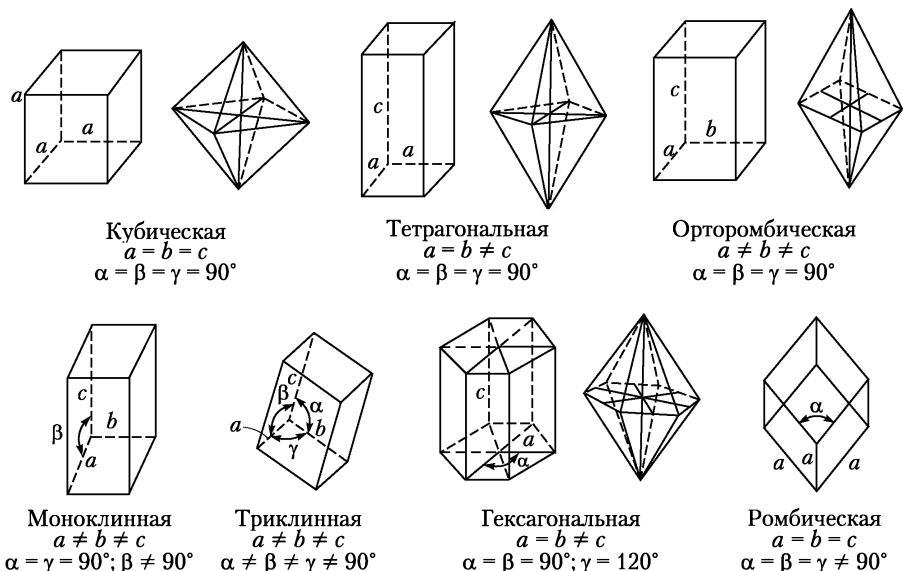


Рис. 5.2. Основные системы кристаллов

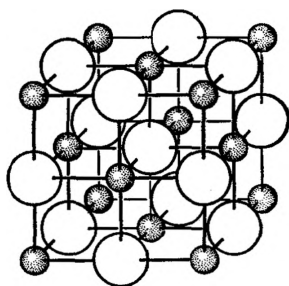


Рис. 5.3. Структура кристалла хлорида натрия

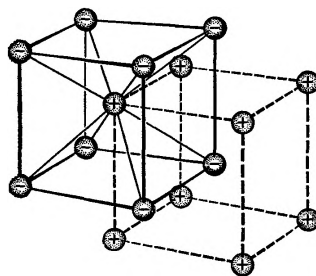


Рис. 5.4. Структура кристалла хлорида цезия

В структуре ZnS катион цинка окружен четырьмя анионами.

В соединениях типа AB_2 также наблюдаются аналогичные закономерности, т.е. катион бывает окружен четырьмя (CaF_2) или шестью (TiO_2) анионами. Причина однотипности структур молекул AB и AB_2 частично может быть объяснена в соответствии с относительными размерами ионов. Обычно катионы характеризуются меньшими размерами, чем анионы, так как избыточный отрицательный заряд аниона придает электронной оболочке большую диффузность. Избыточный же положительный заряд катиона втягивает внутрь электронное облако. Следовательно, оптимальным будет такое расположение ионов в решетке, при котором больше ионов противоположного знака являются соседними. При этом не должно быть чрезмерного сближения одноименных ионов. Поэтому чем значительнее соотношение размеров катиона и аниона, тем большим числом анионов может быть окружен каждый катион (сравните $CsCl$ и $NaCl$).

Если соблюдается соотношение анион/катион $\gg 4,44$, т.е. если катион очень мал по сравнению с анионом, то максимальный контакт между катионами и анионами в решетке не достигается даже тогда, когда анионы нахо-

дятся на кратчайшем расстоянии между собой. Поэтому ионные соли такого типа малоустойчивы. К числу таких катионов относятся Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} и Mg^{2+} , образующие с большими полиатомными анионами ClO_4^- , CO_3^{2-} , NO_3^- неустойчивые соли.

Таким образом, вследствие ненасыщаемости и ненаправленности ионной связи строение ионных кристаллов определяется соотношением размеров ионов. Силы, удерживающие частицы ионного кристалла, очень велики, поэтому такие кристаллы обычно характеризуются высокими температурами плавления и кипения, а также чрезвычайно низким давлением паров. Ионные кристаллы растворяются в наиболее полярных растворителях.

Кристаллические структуры, частицы которых соединяются друг с другом за счет обобществления электронных пар, относятся к типу твердых веществ, называемых **ковалентными кристаллами** (рис. 5.5).

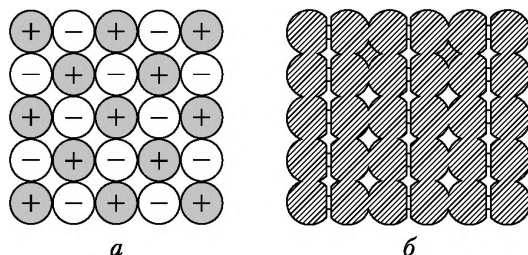


Рис. 5.5. Сопоставление идеальных ионной и ковалентной структур:

a — ионное вещество; *б* — ковалентное (молекулярное) вещество

Силы взаимодействия между атомами в таких кристаллах аналогичны силам, действующим между атомами в молекулах типа CO_2 , CCl_4 или NH_3 , но в отличие от последних ковалентные кристаллы характеризуются наличием в них протяженного трехмерного каркаса между соседними атомами. Примерами веществ с атомно-ковалентными решетками являются алмаз, SiO_2 и др. Строение этих кристаллов может быть объяснено на основании представлений о направленности химической связи. Так, в кристаллической структуре алмаза каждый атом углерода за счет sp^3 -гибридных орбиталей ковалентно связан с четырьмя соседними атомами углерода, располагающимися вокруг него в тетраэдрической конфигурации (рис. 5.6).

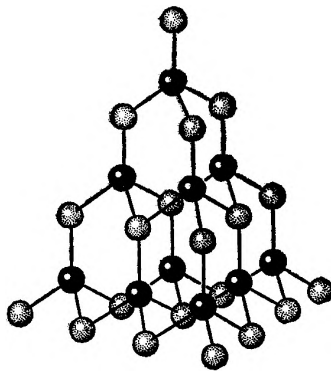


Рис. 5.6. Структура кристалла алмаза (длина всех связей С—С равна 0,154 нм)

Ориентация четырех возникающих связей идентична с простыми углерод-углеродными связями, поэтому весь кристалл алмаза можно рассматривать как одну молекулу, где существует очень большая протяженность углерод-углеродных связей. Кристаллы подобного типа называются **гигантскими молекулами**.

Другим типом кристаллов являются **металлические кристаллы**, в которых атомы металла образуют плотноупакованные структуры, где не обнаруживается никакой видимой связи с их ковалентностью. Взаимодействие, удерживающее атомы металла в кристалле, обуславливает *металлическую связь* (см. гл. 4). Необходимо отметить, что тип связи в металлических кристаллах отличается от известных связей для других веществ: здесь нет ионных вкладов, но в то же время невозможно и образование ковалентных двух-электронных связей между всеми соседними атомами, поскольку для этого недостаточно электронов либо орбиталей.

Для металлических кристаллов характерны три типа кристаллических решеток (рис. 5.7): кубическая гранецентрированная, гексагональная и кубическая объемно-центрированная. Они являются плотноупакованными структурами. В кубической плотноупакованной структуре атомные слои чередуются таким образом, что лишь четвертый по счету слой повторяет первый слой, т.е. характерно чередование по типу *ABCABC...*, где *A, B, C* — условные обозначения слоев. Многие металлы кристаллизуются в одной из этих двух кубических структур. Например, щелочные металлы кристаллизуются в кубической объемно-центрированной структуре, а металлы восьмой группы — в кубической гранецентрированной.

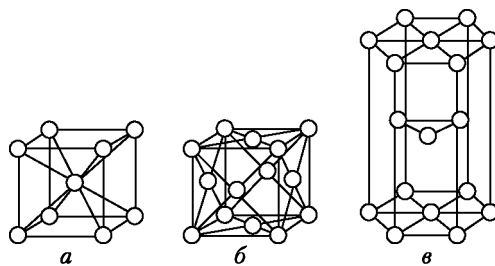


Рис. 5.7. Кристаллические решетки металлов:

a — кубическая объемно-центрированная; *б* — кубическая гранецентрированная;
в — гексагональная плотноупакованная

В гексагональной структуре атомы располагаются в плотноупакованных слоях, чередующихся друг с другом по типу *ABAB...*. Такой тип структур очень распространен среди металлов.

Многие свойства металлов (температуры кипения, плавления, электрическая проводимость и теплопроводность и др.) можно объяснить с помощью структур кристаллов.

Молекулярные кристаллические решетки характеризуются тем, что узлы их образованы молекулами. Такой тип решеток свойствен кристаллам водорода, кислорода, азота, благородных газов, диоксида углерода и т.д. Форма кристаллов в этом случае различна. Так, водород и гелий имеют гексагональную упаковку молекул, а аргон и иод — кубическую гранецентрированную.

В соединениях, где возможна водородная связь, структура кристаллов определяется наличием этой связи. Так, под действием межмолекулярных

сил взаимодействия молекулы воды в кристаллах льда ориентируются в соответствии с направлением своих диполей таким образом, что каждая отдельная молекула оказывается тетраэдрически связанной с четырьмя другими молекулами диполь-дипольными взаимодействиями, т.е. водородными связями. Две из этих соседних молекул связаны с атомами водорода данной молекулы, а две другие — с ее атомом кислорода своими атомами водорода. Такое расположение приводит к возникновению протяженной трехмерной структуры, которая состоит из гофрированных шестичленных циклов, образованных молекулами воды (рис. 5.8).

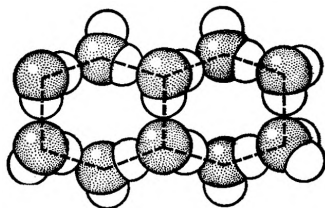


Рис. 5.8. Структура кристалла льда

Занимаемый ими объем превосходит тот объем, который занимают молекулы воды в жидком состоянии, поэтому при ее кристаллизации происходит увеличение объема.

Описанные структуры кристаллов и различия в типах химической связи в них определяют важнейшие физические и химические свойства веществ, о чем свидетельствуют сведения, приведенные в табл. 5.1.



Водородные связи

Рис. 5.9. Водородные связи в кристалле льда

Таблица 5.1

Свойства веществ с различным типом связи в кристаллических решетках

Связь в кристалле/ тип кристаллической решетки	Вещество	Характерные свойства
Ионная/ионная	NaCl, KNO ₃ , CaCl ₂	Высокая температура плавления; электрической проводимостью обладает только в расплавленном состоянии
Ковалентная/ атомная	Алмаз (C), SiO ₂	Высокая температура плавления, очень низкая проводимость
Металлическая/ металлическая	Металлы	Хорошие электрическая проводимость и теплопроводность, умеренно высокие температуры плавления, ковкость, пластичность
Ковалентная/ молекулярная	CO ₂ , NH ₃ , N ₂ , S ₈	Низкая температура плавления, способность к возгонке, хрупкость, электроизоляционные свойства

5.3. Аморфное состояние

Среди твердых веществ часто встречаются структуры, которые характеризуются неполной упорядоченностью взаимного расположения частиц. В этих структурах ближайшие частицы могут занимать почти правильные положения в решетке, но последующие гораздо больше отклоняются от правильных положений, поэтому в целом в расположении частиц не удастся установить достаточной степени упорядоченности.

Подобные твердые вещества называют **аморфными** (бесформенными) **телами**. На рис. 5.10 приведены структуры аморфного и кристаллического вещества. Самое известное аморфное вещество — стекло. Если расколоть кусочек обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и в отличие от изломов кристаллов ограничен не плоскими, а овальными поверхностями.

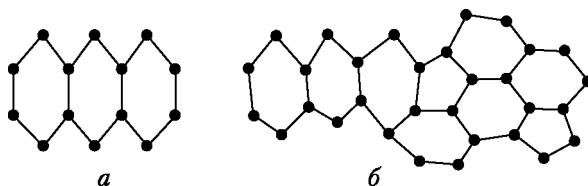


Рис. 5.10. Кристаллическое (а) и аморфное (б) твердые вещества

Отличительное свойство аморфных веществ — отсутствие у них определенной температуры плавления. Обычно при нагревании они размягчаются в довольно значительном температурном интервале, чем напоминают жидкости. Такая особенность может быть объяснена тем, что при соответствующих температурах происходит резкое уменьшение сил, удерживающих вещество в твердом состоянии. При нагревании аморфных тел характер расположения частиц практически не меняется. Изменяется лишь подвижность частиц, поэтому по мере увеличения температуры сначала очень немногие, а затем все большее число частиц приобретают возможность меняться местами с соседними частицами. Таким образом, структура кристаллов характеризуется дальним порядком, структура аморфных веществ — ближним.

Некоторые вещества могут пребывать как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Примером такого вещества может быть SiO_2 , при этом кристаллическое состояние более устойчиво, чем аморфное. Самопроизвольный переход вещества из кристаллического в аморфное невозможен, а переход из аморфного в кристаллическое состояние возможен.

5.4. Жидкое состояние

Характерные свойства жидкостей — это их текучесть и способность принимать форму сосуда, в котором они находятся. Именно по этим свойствам распознаются жидкости. К ним неприменимы те же способы исследования, что к газам или твердым телам. В настоящее время сведения о жидкостях нельзя считать исчерпывающими, поэтому принято их рассматривать как промежуточное состояние между газами и твердыми веществами. Всякую жидкость можно перевести в газообразное состояние, доведя ее до температуры кипения, а в твердое состояние — путем охлаждения.

Структура жидкостей имеет много общего со структурой аморфных веществ. Силы взаимодействия между частицами жидкости достаточно прочны, что препятствует хаотическому движению этих частиц, но в то же время недостаточны для предотвращения такого движения. Экспериментальные исследования показывают, что частицы в жидкостях находятся почти так же близко, как и в твердых веществах, но в жидкостях не наблюдается той большой упорядоченности, распространяющейся на большие расстояния, как это имело место в кристаллах. Все же, несмотря на такое различие, жидкости обладают определенной структурой. Так, структура жидкой воды аналогична структуре льда, т.е. молекулы жидкой воды ассоциированы за счет водородных связей и для большинства молекул характерно тетраэдрическое окружение.

Структура жидкости имеет неустойчивый характер, она непрерывно изменяется, в то время как структура кристаллического вещества остается неизменной. Например, в жидкой воде в отличие от льда проявляется ближний порядок и вследствие перемещения молекул часть водородных связей разрывается с образованием новых ассоциатов, поэтому состав структурных единиц этих ассоциатов постепенно меняется.

Так как жидкости по агрегатному состоянию и свойствам являются промежуточными между газами и твердыми веществами, то для них характерно наличие определенного объема и отсутствие определенной формы. Первая особенность напоминает свойства твердых тел, вторая — газов.

Вязкость и способность к диффузии относятся к числу наиболее характерных свойств жидкостей.

Вязкость жидкого вещества является мерой внутренних сил, которые препятствуют ее течению.

Диффузия — процесс взаимного проникновения жидкостей друг в друга.

Структура и физические свойства жидкости зависят от химического состава ее частиц, а также от характера взаимодействия между ними и не зависят от направления. Такое свойство вещества называется **изотропией**. Изотропия характерна для жидкостей, газов и аморфных состояний твердых тел.

5.5. Газообразное состояние

Газообразное состояние вещества отличается от твердого и жидкого состояний тем, что атомы или молекулы пребывают сравнительно далеко друг от друга в течение длительного времени. Силы взаимодействия между ними оказывают заметное влияние только в течение очень короткого периода времени в процессе столкновения друг с другом. Поэтому действие молекулярных сил проявляется в виде обмена энергиями.

Газообразное состояние вещества очень распространено, и оно характеризуется тем, что газы участвуют в важнейших химических процессах и могут быть как переносчиками, так и источниками энергии. Поскольку закон сохранения энергии распространяется и на газы сполна, то со временем возникла теория газов, которая исходила из следующих принципов:

- 1) газ состоит из огромного числа молекул, находящихся в непрерывном тепловом движении;

- 2) молекулы подчиняются законам механики, между ними отсутствует взаимодействие;

3) постоянно происходящие между молекулами столкновения осуществляются без потери скоростей, при этом молекулы лишь меняют направление движения.

Резюме

Вещества существуют в четырех агрегатных состояниях — твердом, жидком, газообразном и плазмы. Характерной особенностью твердых веществ является их кристаллическое состояние, характеризующееся строго определенной ориентацией атомов, ионов или молекул. Такие физические свойства, как теплопроводность, электрическая проводимость, механические свойства и т.д., зависят от направления осей в кристалле. Структура кристаллов и различия в типах химических связей в них определяют важнейшие химические и физические свойства веществ. Среди твердых веществ существуют такие, для которых характерна неполная упорядоченность взаимного расположения частиц. Подобные твердые вещества называют аморфными. Промежуточное состояние между газом и твердыми веществами принято называть жидким состоянием. Структура жидкости имеет ряд общих признаков с аморфными веществами. Характерной особенностью жидкостей является текучесть.

Вопросы и задания

1. Какими признаками кристаллические решетки твердых веществ отличаются от жидких и газообразных состояний?
2. Объясните понятия «хрупкость», «ковкость», «пластичность», «упругость».
3. В чем заключается смысл понятий «анизотропия» и «изотропия»?
4. Перечислите основные системы кристаллов и дайте краткую характеристику.
5. Какими параметрами определяется строение ионных кристаллов?
6. В чем проявляется различие между ковалентным и металлическим кристаллами?
7. Охарактеризуйте аморфное состояние тел.
8. Какие наиболее характерные свойства присущие жидкостям?
9. Объясните понятия «вязкость» и «диффузия».

Глава 6

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- классификацию химических реакций на основе различных признаков;
- тепловой эффект реакции, закон Гесса;
- понятия энтропии, энтальпии и стандартной энергии Гиббса;
- особенности обратимых реакций и химического равновесия;
- определение скорости химической реакции и ее математическое выражение, зависимость скорости реакции от различных факторов;
- вывод уравнения закона действующих масс;
- сущность катализа;

уметь

- определять типы химических реакций на основе таких критериев, как тепловой эффект и обратимость процесса, а также их направление;
- использовать принцип Ле Шателье к равновесным системам;

владеть

- методиками расчета скорости химических реакций, энтальпийных и энтропийных факторов.
-

6.1. Основные понятия термодинамики. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

Данные об энергетических эффектах химических реакций широко используются для расчетов реакционной способности молекул, определения энергий связей, выяснения строения веществ и т.д., поэтому необходимо рассмотреть энергетические характеристики химических процессов. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или совокупность взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды. Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Понятие изолированной системы является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*, однофазная система — *гомогенной*. Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме и называются гомогенными (например, газообразное вещество реагирует с газообразным). Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными (например, взаимодействие твердого вещества с жидким или газообразным).

Состоянием системы называют совокупность свойств системы. **Процесс** — это переход системы из одного состояния в другое.

Химические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Различают экзотермические реакции, идущие с выделением теплоты, и эндотермические реакции, протекающие с поглощением теплоты. Количество теплоты, выделенной или поглощенной в процессе данной реакции, называется **тепловым эффектом**. Основной закон термохимии — **закон Г. И. Гесса**. Он формулируется так: *тепловой эффект процесса зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий*. Химические процессы обычно протекают либо изобарно (при постоянном давлении), либо изохорно (при постоянном объеме), либо изотермически (при постоянной температуре).

Тепловой эффект химического процесса является следствием изменения в самой системе внутренней энергии U или энтальпии H . Внутренняя энергия данной системы представляет собой общий запас энергии, складывающийся из поступательного и вращательного движений молекул, энергии внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергии движения электронов в атомах, энергии межъядерного и внутриядерного движения и т.п.

Энтальпия подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии является функцией (характеристикой) состояния системы.

Согласно первому началу термодинамики *общий запас внутренней энергии системы остается постоянным до тех пор, пока отсутствует тепловой обмен с окружающей средой*.

Если системе извне сообщить дополнительную тепловую энергию, то за счет поглощения этой теплоты Q система из одного состояния переходит в другое. Поглощенная теплота расходуется на приращение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.1)$$

Уравнение (6.1) выражает закон сохранения энергии. Допустим, что газ находится в цилиндре, закрытом поршнем, и некоторое время его нагревают. Внутренняя энергия U возрастает, газ расширяется, совершая при этом работу подъема поршня. При химических реакциях под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления. Если процесс осуществляется при постоянном давлении, то совершаемая системой работа равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе из одного состояния в другое:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (6.2)$$

Если процесс изохорный (постоянный объем), т.е. не происходит изменения объема, то $A = 0$. Здесь переход системы из одного состояния в другое выражается уравнением

$$Q_V = (U_2 - U_1) = \Delta U. \quad (6.3)$$

Следовательно, если химическая реакция протекает при постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты Q_V связано с изменением внутренней энергии системы.

При изобарном процессе тепловой эффект Q_p равен

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1); \quad (6.4)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + pV_2 - pV_1; \quad (6.5)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (6.6)$$

Энтальпию можно представить как энергию расширенной системы, поэтому

$$U + pV = H. \quad (6.7)$$

Если давление постоянное, то подводимая к системе теплота расходуется на увеличение энтальпии системы, следовательно:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (6.8)$$

Из уравнений (6.3)–(6.8) следует, что при изохорном процессе энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы ($Q_V = \Delta U$), а при изобарном процессе этот эффект равен изменению энтальпии системы ($Q_p = \Delta H$). Так как большинство химических процессов протекает изобарно, то обычно энергетические эффекты реакций определяют по изменению величины энтальпии системы.

Если реакции протекают либо с поглощением, либо с выделением теплоты, то тепловой эффект необходимо характеризовать как абсолютным значением, так и знаком.

При экзотермических процессах теплота выделяется, следовательно, уменьшаются энтальпия и внутренняя энергия, поэтому значения ΔH и ΔU принято обозначать отрицательным знаком. При эндотермических реакциях теплота поглощается, следовательно, энтальпия и внутренняя энергия увеличиваются и ΔH и ΔU обозначают положительным знаком.

Для сравнения энергетических эффектов реакций соответствующие термохимические расчеты принято относить к 1 моль вещества и стандартным условиям (давление 101 325 Па, температура 25°C (298,15 К)). Поэтому стандартные тепловые эффекты обозначают как ΔH_{298}° и ΔU_{298}° . Уравнения реакций, в которых указывается тепловой эффект, называются **термохимическими уравнениями**. В этих уравнениях необходимо указывать фазовое состояние и полиморфную модификацию исходных веществ и продуктов реакции, применяя следующие условные обозначения: г — газовое; ж — жидкое; к — кристаллическое; т — твердое; р — растворенное. Расчеты в термохимических уравнениях производятся на основании закона Г. И. Гесса. Зная стандартные теплоты образования, легко рассчитать тепловые эффекты для любой реакции.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых наибольшее значение имеют два следующих.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}$ или ΔH_f) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Под $\Delta H_{\text{обр}}$ (энтальпия образования) понимают тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях. Под теплотой сгорания подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моля вещества до продуктов окисления.

Например, тепловой эффект реакции взаимодействия Al_2O_3 с SO_3 определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{SO}_3(\text{г}) &= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к}) \\ \Delta H_{298} &= \Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{\text{обр}}^\circ(\text{SO}_3)), \\ \Delta H_{298} &= (-344,2) - [(-1676,0 + 3(-396,1))] = -577,9 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

В табл. 6.1 приведены стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^\circ$ некоторых веществ.

Таблица 6.1

Стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^\circ$ некоторых веществ

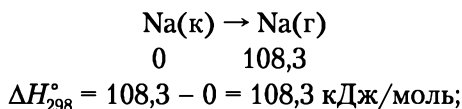
Вещество	ΔH_f° кДж/моль	Вещество	ΔH_f° кДж/моль	Вещество	ΔH_f° кДж/моль
C (алмаз)	1,828	FeCl ₃ (к)	-399,50	MgCO ₃ (к)	-1096,0
CH ₄	-74,86	Fe ³⁺ (р)	-46,37	MgCl ₂ (к)	-641,77
CO(г)	-110,5	HBr(г)	-34,15	MgO(к)	-601,38
CO ₂ (г)	-393,5	HCO ₃ ⁻ (р)	-691,45	NH ₄ ⁺ (р)	-132,37
H ₂ O(г)	-241,82	HCl(г)	-91,82	NH ₄ Cl(к)	-314,29
H ₂ O(ж)	-285,83	HCl(р)	-166,81	H ⁺ (г)	1536,2
CF ₄ (г)	-925	HF(г)	-271,2	NO(г)	90,27
C ₂ H ₂ (г)	226,78	NH ₃ (г)	-46,20	NO ₂ (г)	33,5
CaCO ₃ (к)	-1206,9	HPO ₄ ²⁻ (р)	-1284,8	N ₂ O ₅ (г)	11,5
CaO(к)	-635,24	H ₂ PO ₄ ⁻ (р)	-1290,19	Na(г)	108,3
Ca(OH) ₂ (к)	-986,45	H ₂ S(г)	-20,9	NaCl(к)	-411,22
Cl ₂ (г)	121,336	H ₂ SO ₄ (р)	-911,20	OH ⁻ (р)	-230,09
Cl(г)	-233,678	H ₃ PO ₄ (к)	-1279,3	SO ₂ (г)	-296,97
Cl ⁻ (р)	-166,81	KBrO ₃ (к)	-358,2	SO ₃ (ж)	-395,94
H ₂ (г)	217,98	KCl(к)	-436,79	SO ₄ ²⁻ (р)	-911,20
Cu ²⁺ (ж)	66,96	KClO ₃ (к)	-398,4	HI(г)	26,57
CuSO ₄ (к)	-770,9	KIO ₃ (к)	-499,7		

Пользуясь значениями энтальпий образования, можно расчетным путем установить энергетические эффекты самых разнообразных процессов:

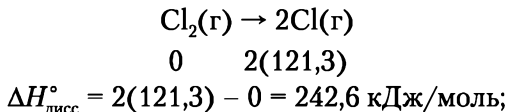
а) для процессов растворения

$$\begin{aligned}\text{FeCl}_3(\text{к}) &\rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{р}) + 3\text{Cl}^{-}(\text{р}) \\ &\quad -39,50 \quad -46,37 \quad -166,81 \\ \Delta H_{298}^\circ &= [(-46,37) + (-166,81)] - (-399,50) = -147,3 \text{ кДж/моль};\end{aligned}$$

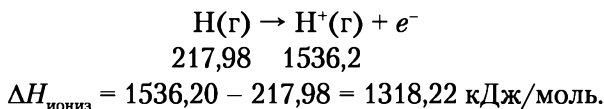
б) для процессов фазового перехода



в) для процессов диссоциации двухатомных молекул на атомы (энергия химической связи $E_{\text{св}} = \Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$);



г) для определения энергии ионизации



6.2. Энтропия

Первый закон термодинамики констатирует сохранение энергии при любых превращениях, но не позволяет предсказать способность физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию. Чтобы стало возможным осуществление химического процесса, требуется некоторое изменение упорядоченности расположения частиц системы.

Состояние любой системы можно охарактеризовать, если: 1) привести значения непосредственно изменяемых параметров (например, для индивидуальных веществ — давления и температуры); 2) указать для каждой частицы ее мгновенные свойства (положение и скорость). Такая характеристика систем свидетельствует о том, что большинство процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц относительно друг друга. Этим частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится из более упорядоченного состояния перейти в менее упорядоченное.

Например, если баллон, содержащий гелий, соединить с помощью трубки с другим баллоном, в котором находится водород, то газы будут смешиваться до тех пор, пока не распределятся равномерно по всему объему. Этот процесс протекает без каких-либо изменений энергий. Обратный же процесс, т.е. возвращение газов в свои сосуды, самопроизвольно протекать не будет, так как в смешанном состоянии имеет место большая степень неупорядоченности, чем до смешения. Процесс разделения газов не протекает самопроизвольно, поэтому более неупорядоченное (смешанное) состояние в природе вероятнее. Следовательно, система, для которой возможен переход из одного состояния в другое без изменения энергии, находится в менее упорядоченном состоянии. Критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы. Мерой неупорядоченности, или вероятности, состояния служит функция S , называемая **энтропией** (от греч. *entropia* — превращение). Энтропию вещества измеряют в Дж/(моль · К),

и она пропорциональна логарифму вероятности нахождения вещества в данном состоянии (уравнение Больцмана):

$$S = \frac{R}{N_A} \ln W, \quad (6.9)$$

где R — молярная газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро. Энтропию вещества, отнесенную к стандартным условиям, обозначают S_{298}° и называют **стандартной энтропией**.

Большинство химических процессов сопровождается изменением энтальпии и энтропии. Они независимы друг от друга. Устойчивость любой системы, в том числе и химической, определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов. Разность между этими величинами, называемая **изменением свободной энергии ΔG** , определяет направление процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.10)$$

Величина T позволяет выразить ΔG в единицах энергии и придает уравнению физический смысл.

Функция G называется **энергией Гиббса** и является мерой устойчивости системы при постоянном давлении.

По изменению энергии Гиббса можно судить о возможности протекания процесса. Для самопроизвольного процесса при постоянных температуре и давлении необходимо, чтобы всегда ΔG было отрицательным:

$$\Delta G < 0. \quad (6.11)$$

Отсюда следует, что реакции протекают самопроизвольно, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном. Если $\Delta G > 0$, то протекание процесса невозможно. Следовательно, все процессы могут самопроизвольно протекать в сторону уменьшения свободной энергии. Самопроизвольное осуществление реакции ($\Delta G < 0$) возможно при следующих условиях:

а) если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), тогда $\Delta G = -\Delta H - T\Delta S < 0$; это означает, что протекание реакции возможно независимо от соотношения абсолютных величин ΔH и $T\Delta S$; $T\Delta S$ всегда положительно;

б) если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), но $|\Delta H| < T\Delta S$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Возрастание энтальпии компенсируется ростом энтропийного члена, что происходит при высоких температурах или при реакции с участием газовой фазы.

Если $\Delta H > 0$ и $|\Delta H| > T\Delta S$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Поэтому самопроизвольное протекание процесса невозможно.

6.3. Стандартная энергия Гиббса образования

Изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, каждое из которых также находится в стандартном состоянии, называется **стандартной энергией Гиббса образования**. Это определение исходит из того, что стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю. Изменение энергии Гиббса не за-

висит от пути процесса. Поэтому для каждого конкретного процесса изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_f° равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.

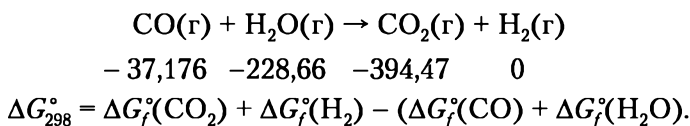
В табл. 6.2 приведены значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ некоторых веществ.

Таблица 6.2

Значения энергии Гиббса $\Delta G_{f, 298}^\circ$ некоторых веществ

Вещество	$\Delta G_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta G_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta G_{f, 298}^\circ$, кДж/моль
С (алмаз)	2,833	NH ₃ (р)	-26,57	KCl(к)	-408,0
CH ₄	-50,83	NH ₃ (г)	-16,711	KClO ₃ (к)	-289,9
CO(г)	-137,176	HF(г)	-272,86	KI(к)	-334,3
CO ₂ (г)	-394,47	HCl(г)	-94,83	MgCO ₃ (к)	-1029,6
H ₂ O (г)	-228,66	HCl(р)	-131,28	Mg(OH) ₂ (к)	-833,86
H ₂ O(ж)	-237,30	HBr(г)	-51,22	MgO(к)	-565,1
CaC ₂ (к)	-67	HI(г)	1,78	NH ₄ Br(к)	-174,72
CaCO ₃ (к)	-1129,0	NO(р)	-111,7	NH ₄ Cl(к)	-203,2
CaO(к)	-603,9	H ₂ S(г)	-33,82	NO(г)	86,58
Ca(OH) ₂ (к)	-898,81	H ₂ SO ₄ (р)	-814,2	NO ₂ (г)	51,5
Cl ₂ (г)	105,3	H ₃ PO ₄ (к)	-1119,4	NaCl(к)	-384,2
Cl ⁻ (г)	-239,9	Cu ²⁺ (р)	50,01	KOH(к)	-380,2
Cl ⁻ (р)	-131,28	C ₃ H ₄ (г)	193,48	Na ₂ SO ₄ (к)	-1266,8

Используя значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$, можно вычислить величину ΔG_{298}° . Например, для реакции



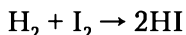
Подставляя значения ΔG_{298}° , указанные в реакции, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= (-394,47 + 0) - [-137,176 + (-228,66)] = \\ &= -28,634 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Полученное выражение означает, что если бы в бесконечно большом количестве смеси CO, H₂O, CO₂ и H₂, взятой при 298 К, где $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 101,3 \text{ кПа}$, и общем давлении 303,9 кПа прореагировало по 1 моль CO и H₂O, то энергия Гиббса уменьшилась бы на 28,634 кДж. При пользовании значениями стандартной энергии Гиббса критерием принципиальной возможности протекания процесса в нестандартных условиях следует принять условие $\Delta G^\circ \ll 0$, а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса — $\Delta G^\circ \gg 0$. Все это говорит о том, что во многих случаях значениями ΔG° можно пользоваться лишь для приближенной оценки направления реакций.

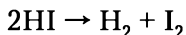
6.4. Химическое равновесие

Обратимые и необратимые реакции. Некоторые химические реакции прерываются до того, как исходные вещества прореагируют полностью. Например, взаимодействие эквимольных количеств водорода с иодом протекает при 350°С до тех пор, пока не образуется 80% HI от теоретически расчетного:



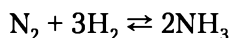
Остальные 20% H_2 и I_2 независимо от длительности нагревания остаются неизменными.

Если HI нагревать при 350°С, то происходит разложение на исходные H_2 и I_2 , однако процесс протекает таким образом, что образуется 10% H_2 и 10% I_2 , остальные же 80% HI не разлагаются:

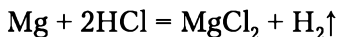


Следовательно, при 350°С осуществляются два процесса: прямая реакция, при которой из H_2 и I_2 образуется HI, и обратная реакция, в результате которой образовавшийся HI частично разлагается на исходные H_2 и I_2 . Прямая и обратная реакции характеризуют состояние **химического равновесия**, т.е. системы, в которой не изменяется состав реагирующих веществ, если условия реакции остаются постоянными.

Реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называются **обратимыми**. В обратимой реакции при одинаковых условиях достигается состояние равновесия независимо от того, из каких веществ исходят. При записи подобных реакций вместо знака равенства пользуются противоположно направленными стрелками:



Рассмотрим взаимодействие магния с хлороводородом:



Эта реакция сопровождается образованием хлорида магния и водорода. Если попытаться осуществить обратную реакцию, т.е. пропускать водород через раствор MgCl_2 , то металлический магний и HCl не получатся. Следовательно, данная реакция протекает только в одном направлении и поэтому называется **необратимой**.

Изменение энергии Гиббса в химической реакции, протекающей в растворе, будет зависеть не только от температуры и давления, но и от количества каждого из веществ, входящих в состав раствора. Поэтому очень часто пользуются значением μ_i , представляющим собой частную производную энергии Гиббса по массе i -го вещества при условии постоянства температуры и давления системы, а также масс остальных компонентов. Величина μ_i называется **химическим потенциалом**.

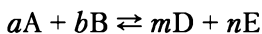
Когда две системы с различными химическими потенциалами вступают во взаимодействие, то происходит выравнивание потенциалов за счет изменения массы (концентрации) веществ. Давление уравнивается за счет изменения объема. Поэтому химический потенциал является движущей силой химических реакций. Если эти процессы происходят в гомогенной однородной системе, то они приводят к установлению химического равновесия; в гетерогенной неоднородной же среде имеет место фазовое равновесие.

Константа химического равновесия. Самопроизвольное протекание обратимых химических реакций происходит до известного предела, т.е. до установления химического равновесия. Концентрации исходных веществ и продуктов реакции при этом остаются неизменными и называются **равновесными**. В условиях химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной.

После установления химического равновесия в реакции иода с водородом соотношение между концентрациями конечных продуктов и исходных веществ можно определить по формуле

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}. \quad (6.12)$$

В общем виде для обратимой реакции



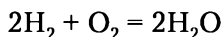
это соотношение равно

$$K_p = \frac{[\text{D}]^m[\text{E}]^n}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}, \quad (6.13)$$

где $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{D}]$ и $[\text{E}]$ — равновесные концентрации веществ A, B, D и E, а m , n , a , b — численные значения стехиометрических коэффициентов перед формулой вещества в уравнении реакции.

Уравнение (6.13) есть математическое выражение закона действующих масс, которому подчиняется система в состоянии равновесия: частное от деления произведения равновесных концентраций исходных веществ является величиной постоянной и называется **константой равновесия** K_p .

Константа равновесия — важнейшая характеристика химического взаимодействия, так как позволяет судить о полноте протекания реакции. Для необратимых процессов $K_p \rightarrow \infty$. Если же $K_p = 0$, то это указывает на полное отсутствие химического процесса. Достижению химического равновесия иногда препятствуют некоторые факторы, причиной которых является специфика самого процесса. Проиллюстрируем это на примере реакции горения водорода



При нормальных условиях газовая смесь водорода с кислородом может существовать бесконечно долго, так как в этих условиях они практически не реагируют между собой. Такое состояние не является равновесным, поскольку для протекания реакции между H_2 и O_2 требуется внешнее воздействие. Если эту смесь поджечь, то произойдет мгновенное взаимодействие с образованием пара воды. Охлаждение этой системы до прежней температуры не возвращает ее в исходное состояние, так как новое состояние (образование воды) является термодинамически более устойчивым. Если состояние системы¹ постоянно во времени, но при изменении внешних условий в системе происходит необратимый процесс, то такое состояние называется заторможенным (ложным) равновесием. Заторможенные равновесия характерны для твердофазных систем.

¹ Совокупность всех физических и химических параметров системы называется состоянием системы.

Истинное химическое равновесие при отсутствии внешнего воздействия неизменно во времени, а после внешнего воздействия система может вернуться в прежнее состояние. При истинном химическом равновесии $\Delta G = 0$, т.е. значение свободной энергии минимально. При заторможенном равновесии $\Delta G < 0$.

Константа равновесия и энергия Гиббса. Константа химического равновесия зависит от природы реагентов, от температуры и связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG° химической реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (6.14)$$

Уравнение (6.14) позволяет по значению ΔG° определить K_p , а следовательно, и равновесные концентрации. Отсюда следует, что чем значительнее убыль энергии Гиббса, т.е. чем сильнее сдвинуто равновесие в сторону продуктов реакции, тем больше значение константы равновесия. При высоких отрицательных значениях ΔG° в равновесной смеси преобладают продукты взаимодействия. Если же $\Delta G^\circ > 0$, то в равновесной смеси преобладают исходные вещества.

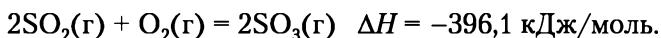
Объединяя уравнения (6.10) и (6.14) через величину ΔG° , получим

$$-T \ln K_p = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (6.15)$$

Уравнение (6.15) позволяет по значениям ΔH° и ΔS° вычислить константу равновесия и степень равновесного превращения.

Из уравнений (6.14) и (6.15) ясно, что константа равновесия в значительной мере зависит от температуры. Для эндотермических процессов повышение температуры соответствует увеличению константы равновесия, для экзотермических — ее уменьшению. От давления (если p не очень велико) константа равновесия не зависит.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Состояние химического равновесия при изменении условий (температуры, давления или концентрации) может сместиться либо в сторону образования продуктов реакции, либо в сторону исходных веществ. Влияние, оказываемое на равновесную систему каким-либо внешним воздействием, можно предсказать, пользуясь **принципом Ле Шателье** (принципом подвижного равновесия): *если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, то в системе усилится то из направлений процесса, которое противодействует данному воздействию*. Например, реакция окисления SO_2 до SO_3 :



Образование SO_3 сопровождается выделением теплоты, т.е. является экзотермическим процессом. Обратный процесс, т.е. разложение SO_3 до исходных веществ, является эндотермическим. Если при установившемся равновесии повышать температуру, то это воздействие сместит равновесие в ту сторону, которая идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция). Таковым является разложение SO_3 .

Так как при равновесии соблюдается условие $\Delta H = T \Delta S$, то изменение температуры приводит к изменению и ΔH . При повышении температуры в системе усиливается действие энтропийного фактора ($T \Delta S > 0$), т.е. усиливается эндотермический процесс. При понижении температуры действие

энтропийного фактора ослабевает и начинает преобладать экзотермический процесс.

Влияние давления определяется изменением объема, которое происходит в ходе реакции. В данном примере по мере образования SO_3 давление системы будет понижаться, поскольку из каждых двух молекул SO_2 и одной молекулы O_2 образуются только две молекулы SO_3 . Следовательно, при изменении давления равновесие будет смещаться в ту сторону, которая противодействует данному изменению; при увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, а уменьшение давления смещает равновесие в сторону образования большего числа молекул. Из этого следует, что в рассматриваемой равновесной системе увеличение давления смещает реакцию в сторону образования SO_3 .

При изменении концентрации компонентов равновесной системы значение константы равновесия остается неизменным, однако само равновесие смещается, так как при этом создаются более благоприятные условия для протекания прямой или обратной реакции. Увеличение концентрации исходных веществ SO_2 или O_2 (или одновременно и того и другого) сместит равновесие в сторону образования продукта реакции SO_3 как процесса, приводящего к уменьшению концентрации SO_2 и O_2 . Если по мере образования из реакционной среды удалять (уменьшать концентрацию) SO_3 , то равновесие тоже сдвинется вправо.

Таким образом, если в реакционную смесь ввести избыток одного из исходных веществ, то равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции. Аналогичный результат может быть достигнут путем удаления из системы продуктов реакции. При увеличении концентрации продуктов реакции или уменьшении концентрации исходных веществ равновесие сместится в сторону исходных веществ.

Знание принципов химического равновесия, основанных на правиле Ле Шателье, имеет очень большое практическое значение, поскольку дает возможность контроля химических реакций как в лаборатории, так и в промышленности. Необходимо отметить, что данный принцип применим только к системам, находящимся в состоянии истинного химического равновесия.

6.5. Скорость химических реакций

Если в сосуде смешать два объема водорода с одним объемом кислорода, то при нормальных условиях эти газы бесконечно долго могут оставаться в неизменном виде. Если же эту смесь нагревать, то по мере увеличения температуры ускоряется образование воды. Наконец, если смесь поджечь, то реакция протекает мгновенно. Большинство процессов, предполагающих взаимодействие в растворе между ионами, протекает очень быстро. Таких примеров можно привести бесчисленное множество, но при этом важно установить зависимость между строением и реакционной способностью веществ, выявить закономерности влияния различных факторов на характер протекания химических реакций.

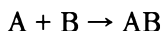
О принципиальной возможности протекания химической реакции можно судить по изменению энергии Гиббса системы. В этом случае нет необходимости рассматривать механизм данного процесса, однако изменение энергии Гиббса не позволяет анализировать развитие процесса во времени, так как

время при термодинамических описаниях не учитывается. В приведенном примере взаимодействия водорода с кислородом система характеризуется значительным уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G_{298}^{\circ} = -456,6$ кДж/моль), но исходя только из этого значения нельзя полностью описать характер взаимодействия, поскольку необходимо знать закономерности протекания реакции во времени, а также ее детальный механизм.

Исследование механизмов реакций и течения их во времени составляет суть **химической кинетики**. Изучение кинетики реакций позволяет выявить их механизм и решить задачу интенсификации процесса, т.е. имеет как теоретическое, так и практическое значение. Любая химическая реакция может протекать в общем объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). Гомогенными реакциями являются, например, процессы в растворах, между газами; гетерогенными — реакции на границе «газ — твердое вещество».

Отношение количества прореагировавшего вещества (в молях) к отрезку времени, за которое произошло взаимодействие, называется **скоростью реакции**. Следовательно, *скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) за единицу времени*. Так как при взаимодействии изменяются концентрации реагирующих веществ, то скорость реакции обычно измеряют изменением концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени. При этом нет необходимости следить за изменением концентрации всех веществ, участвующих в реакции, поскольку стехиометрическое уравнение реакции устанавливает простое соотношение между концентрациями веществ.

Рассмотрим реакцию общего вида, протекающую при постоянной температуре и постоянном давлении:



Обозначим концентрацию вещества А в момент времени t_0 через C_0 . По истечении времени в некоторый момент t_1 ($t_1 > t_0$) концентрация вещества А уменьшается за счет образования продукта АВ и равна C_1 ($C_1 < C_0$). За промежуток времени $t_1 - t_0$ изменение концентрации вещества А равно $C_1 - C_0$, отсюда скорость реакции (изменения концентрации А) выразится формулой

$$v = \frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}. \quad (6.16)$$

Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре. Перед дробью ставится знак «минус», когда определяется убыль концентрации исходного вещества, и знак «плюс», если за тот же промежуток времени определяют концентрацию продукта реакции.

По мере взаимодействия непрерывно меняются концентрации веществ и скорость реакции. Концентрация исходного вещества в зависимости от механизма реакции чаще всего может изменяться со временем линейно, хотя не исключаются иные закономерности (рис. 6.1).

Из рис. 6.1, а ясно, что средняя скорость в каждый момент времени (например, t_1) определяется тангенсом угла наклона прямой оси времени

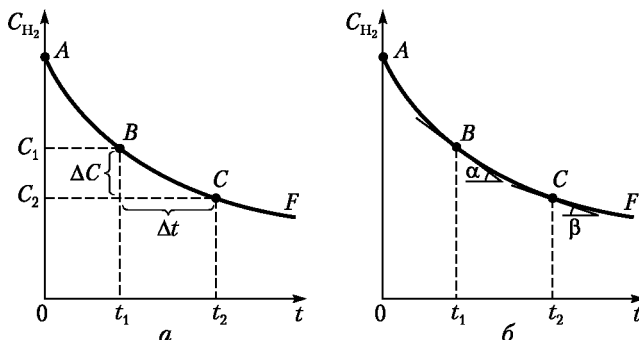


Рис. 6.1. Изменение во времени t концентрации C_{H_2} реагирующего вещества:

a — к понятию о средней скорости реакции; b — к понятию об истинной скорости реакции

($\Delta C/\Delta t = \operatorname{tg} \alpha$). При этом средняя скорость характеризует течение процесса однозначно, так как она постоянна.

При нелинейной зависимости (рис. 6.1, б) в интервале $t_1 - t_0$ средняя скорость не остается постоянной: чем меньше Δt , тем средняя скорость ближе к истинной, или мгновенной, скорости:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (6.17)$$

что представляет собой изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени. Следовательно, истинная скорость выражается производной концентрации данного вещества по времени.

Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют природа и концентрация исходных веществ, давление (в реакциях с участием газов), температура, катализатор, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ) и др. Лишь некоторые факторы, действующие на скорость реакции, одновременно оказывают влияние на химическое равновесие.

Основными параметрами, которые приходится учитывать почти во всех процессах, являются концентрация, температура, давление и действие катализаторов. Рассмотрим влияние этих параметров на скорость реакции.

Молекулы могут взаимодействовать лишь при столкновении. Чем чаще эти столкновения, тем быстрее пойдет реакция. Из этого следует, что для увеличения числа вероятных столкновений необходимо в данной системе увеличить количество молей реагирующих веществ, т.е. увеличить их концентрации. Чем больше столкновений произойдет между молекулами в единицу времени, тем больше будет скорость реакции, значит, количество столкновений зависит от числа молекул в единице объема, т.е. от молярной концентрации веществ.

Влияние концентрации на скорость химической реакции выражается **законом действующих масс**: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

Так как скорость реакции $A + B \rightarrow C$ пропорциональна произведению концентраций веществ $[A]$ и $[B]$, то можно записать

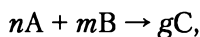
$$v = k[A][B], \quad (6.18)$$

где k — коэффициент пропорциональности, позволяющий учитывать различие между единицами измерения скорости и концентрации. В то же время коэффициент k , или константа скорости, указывает долю столкновений, которые приводят к осуществлению реакции. Если принять, что $[A] = [B] = 1$ моль/л, тогда

$$v = k. \quad (6.19)$$

Поэтому константа скорости — это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Если в реакцию вступает n молекул вещества А и m молекул вещества В:



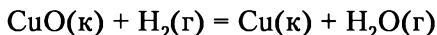
то коэффициенты n и m являются показателями степеней для концентраций соответствующих молекул, и тогда закон действующих масс можно записать как

$$v = k[A]^n[B]^m. \quad (6.20)$$

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ. Закон действующих масс применим только к газообразным и растворенным веществам. Если наряду с ними в реакции участвуют и твердые вещества, концентрация которых постоянна, то скорость реакции изменяется только в зависимости от концентраций газов или растворенных веществ. Например, скорость реакции горения серы ($S + O_2 = SO_2$) пропорциональна только концентрации кислорода: $v = k[O_2]$.

Молекулярность и порядок реакций. Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, определяет молекулярность реакции. По этому признаку различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех практически не встречаются, так как вероятность столкновения даже трех молекул уже очень мала.

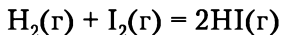
Порядок реакции — это сумма показателей степеней концентрации веществ в уравнении закона действующих масс. Так, реакция



относится к реакциям первого порядка, так как уравнение закона действующих масс запишется следующим образом:

$$v = k[H_2], \quad (6.21)$$

а реакция

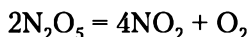


относится к реакциям второго порядка, так как уравнение закона действующих масс имеет вид

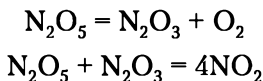
$$v = k[H_2][I_2]. \quad (6.22)$$

Молекулярность реакции — это молекулярно-кинетическая характеристика системы, а порядок реакции определяет зависимость скорости от концентрации. Если при многостадийном процессе уравнение реакции отража-

ет лишь исходное и конечное состояния системы, не раскрывая механизм процесса, то порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. Так, разложение N_2O_5 происходит согласно стехиометрическому уравнению



где для соблюдения баланса масс необходимо иметь две молекулы исходного соединения. Несмотря на это, экспериментально подтверждено, что данная реакция имеет первый порядок. На основании этого можно представить следующие стадии реакции:

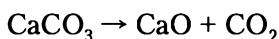


При этом скорость реакции в первой стадии значительно меньше, чем во второй.

Молекулярность реакции не совпадает с порядком и в тех случаях, когда разница между концентрациями реагирующих веществ весьма велика (например, гидролиз сахарозы в присутствии воды).

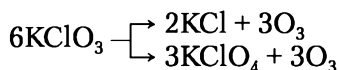
Встречаются также реакции нулевого порядка (например, разложение аммиака на поверхности вольфрама), когда скорость не зависит от концентрации вещества в объеме, а также реакции дробного порядка (многостадийные процессы, где самые медленные стадии имеют разный порядок, однако их скорости соизмеримы). Поэтому нулевой или дробной молекулярности быть не может, так как эта характеристика относится к механизму реакции, а не к выражающему ее уравнению.

Простые и сложные реакции. Если процесс протекает в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением, т.е. отвечает одному этапу, его называют **простым**. Например, разложение $CaCO_3$ является простой мономолекулярной реакцией:



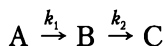
Однако большинство реакций представляют собой сложные процессы, в которых кроме молекул могут принимать участие такие частицы, как радикалы, ионы, активные комплексы и т.д. Сложные реакции делятся на параллельные, последовательные и сопряженные. Цепные реакции являются комбинациями трех этих типов.

Параллельными реакциями называется связанная система реакций, протекающих одновременно в нескольких направлениях из одних и тех же исходных реагентов:



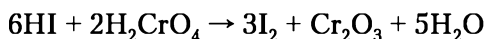
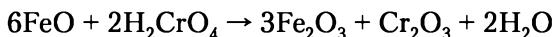
Преобладание той или иной из параллельных реакций определяется соотношением их скоростей.

Последовательные, или консекутивные, реакции проходят через промежуточные стадии так, что продукты предыдущих стадий расходуются в последующих:

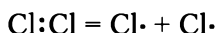
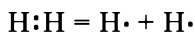


Обычно различные стадии последовательных реакций идут с различными скоростями, поэтому общая скорость этого взаимодействия определяет-ся стадией, протекающей с наименьшей скоростью. Эта стадия называется *лимитирующей*.

Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются **сопряженными**. Формально сопряженные реакции можно рассматривать как частный случай параллельных реакций. Например, HI непосредственно с H_2CrO_4 не взаимодействует, однако если в систему ввести FeO, то наряду с окислением последнего параллельно происходит и окисление HI:



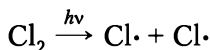
Цепные реакции характеризуются тем, что на промежуточных этапах получают-ся свободные радикалы. **Свободными радикалами** считаются атомы или группы атомов, содержащие неспаренные электроны, обозначаемые точкой по центру символа элемента и являющиеся электронейтральными. Свободные радикалы можно представить как осколки молекул, образующиеся при симметричном разрыве ковалентной связи таким образом, что у каждого из этих осколков остается по одному электрону за счет связывающей электронной пары. Например:



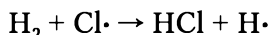
Свободные радикалы образуются в результате самых разнообразных процессов, например распад молекулы хлора на два радикала может произойти при интенсивном облучении световым потоком.

Связанная система сложных реакций, протекающих последовательно, параллельно и сопряженно с участием свободных радикалов, называется **цепной реакцией**. Так, при синтезе HCl из H_2 и Cl_2 возникает ряд последовательных процессов с участием свободных радикалов:

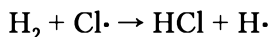
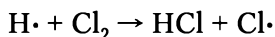
а) под действием световой энергии молекула хлора распадается на два атома:



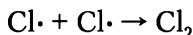
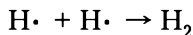
б) валентно-ненасыщенный атом — радикал $\text{Cl}\cdot$ атакует молекулу водорода, при этом образуются HCl и атом-радикал $\text{H}\cdot$:



в) образовавшийся атом-радикал $\text{H}\cdot$ в свою очередь атакует молекулу хлора, и при этом образуются HCl и $\text{Cl}\cdot$, последний атакует молекулу водорода и т.д.:



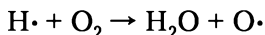
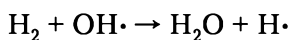
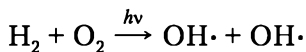
Кроме этих актов взаимодействия может происходить рекомбинация реакционноспособных частиц



что приводит к обрыву цепи.

Рассмотренный пример относится к **неразветвляющимся** цепным процессам.

В некоторых случаях, например при взаимодействии H_2 с O_2 , цепной процесс развивается таким образом, что всякий раз единичная реакция одного свободного радикала ведет к образованию двух и т.д.:

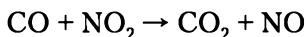


Такие реакции называются **разветвленными**. В разработке теории цепных реакций выдающаяся заслуга принадлежит лауреату Нобелевской премии Н. Н. Семёнову.

Ионные реакции — это процессы, включающие взаимодействия между ионами. Как известно, ионные реакции обратимы, и теоретически каждому сочетанию ионов в системе при данных условиях отвечает конкретное состояние равновесия. Смещение химического равновесия (иногда практически нацело) происходит при уменьшении концентрации определенных ионов за счет образования относительно малоионизирующихся молекул или комплексных ионов, малорастворимых или летучих соединений.

Реакции между ионами обычно протекают очень быстро, что обусловлено наличием электрических зарядов, обладающих ненаправленным действием. Поэтому кулоновские силы притяжения между двумя простыми ионами с зарядами противоположного знака не зависят от ориентации этих ионов. По этой причине сближающиеся ионы с зарядами противоположного знака способны притягиваться и вступать в реакцию между собой без предварительной взаимной ориентации.

С течением времени скорость любой реакции будет уменьшаться, поскольку по мере взаимодействия веществ их концентрации уменьшаются. Однако если реакция является обратимой, то одновременно с уменьшением концентраций исходных веществ и, следовательно, с уменьшением скорости прямой реакции будет увеличиваться скорость обратной реакции. Например, для реакции



скорость прямой реакции

$$v_1 = k_1[\text{CO}][\text{NO}_2],$$

скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2[\text{CO}_2][\text{NO}].$$

Как только обе скорости становятся одинаковыми, в системе устанавливается динамическое равновесие и дальнейшее изменение концентраций

всех участвующих в реакции веществ прекращается. Итак, в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_1 = v_2, \text{ т.е. } k_1[\text{CO}][\text{NO}_2] = k_2[\text{CO}_2][\text{NO}]. \quad (6.23)$$

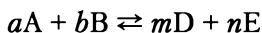
Значения $[\text{NO}_2]$, $[\text{CO}]$, $[\text{NO}]$ и $[\text{CO}_2]$ являются равновесными концентрациями веществ.

Преобразуя уравнение (6.23), получим

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (6.24)$$

По уравнению (6.24) определяется константа равновесия K обратимого процесса. Она выражается отношением константы скорости прямой реакции к скорости обратной реакции независимо от того, протекает ли реакция в одну стадию или ее механизм включает последовательно несколько стадий.

Для реакции общего вида



уравнение (6.24) запишется следующим образом:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{D}]^m[\text{E}]^n}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}. \quad (6.25)$$

Следовательно, при выборе условий проведения процесса необходимо учитывать влияние различных факторов (температуры, давления, концентрации) на скорость процесса. Необходимы такие условия, при соблюдении которых достигается максимальный выход продукта (смещение химического равновесия согласно принципу Ле Шателье) при наибольшей скорости процесса его образования.

Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

Скорость химических реакций, как правило, при повышении температуры возрастает. Рассмотрим это на примере взаимодействия водорода с кислородом. При 20°C скорость реакции практически равна нулю, и понадобилось бы 54 млрд лет, чтобы взаимодействие прошло на 15%. При 500°C для образования воды потребуется 50 мин, а при 700°C реакция протекает мгновенно. Зависимость скорости реакции от температуры выражается в приближенной форме **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому *при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается примерно в 2–4 раза*:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10° , называется **температурным коэффициентом реакции γ** , т.е. выражается отношением константы скорости при температуре $t + 10^\circ$ к константе при температуре t :

$$\gamma = \frac{K_{t+10^\circ}}{K_t} = 2 \div 4. \quad (6.26)$$

Чтобы между исходными веществами началась реакция взаимодействия, необходимо вначале разорвать или ослабить связи между атомами

в молекуле исходных веществ. Для этого процесса необходимо затратить соответствующую энергию. Следовательно, если кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для разрыва связей, то столкновение молекул приводит к перестройке молекул исходных веществ и образованию новых молекул.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, для того чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется **энергией активации**. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами. С ростом температуры число таких молекул возрастает, поэтому скорость реакции тоже должна увеличиваться. Более точно температурную зависимость скорости химических процессов выражает соотношение, первоначально полученное экспериментально Аррениусом:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C, \quad (6.27)$$

где B и C — независимые от температуры постоянные, определяемые природой реагентов. Их находят по значениям констант скорости данной реакции при двух температурах.

Аррениус применил к равновесию между активными и неактивными молекулами термодинамическое уравнение зависимости константы химического равновесия от температуры и получил уравнение следующего вида:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C, \quad (6.28)$$

или

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}. \quad (6.29)$$

Уравнение (6.29), отражающее зависимость константы скорости от температуры, называется **уравнением Аррениуса**. В этом уравнении константа скорости k связана с экспоненциальным выражением $e^{-E_a/(RT)}$. Символ e означает основание натуральных логарифмов; R — универсальная газовая постоянная; T — температура по шкале Кельвина; E_a — энергия активации, которая обычно предполагается постоянной величиной, не зависящей от температуры; A — коэффициент пропорциональности, иначе называемый частотным множителем. Он указывает долю числа столкновений между молекулами, которая оканчивается реакцией.

Из уравнения (6.29) следует, что правило Вант-Гоффа может выполняться для тех реакций, энергия активации которых лежит в пределах 84—170 кДж/моль. Современные исследования показали, что этот интервал значительно больше и находится в пределах 40—400 кДж/моль. Чтобы понять, как применяется понятие энергии активации к конкретным химическим реакциям, рассмотрим реакцию взаимодействия водорода с иодом. В реакцию могут вступать только те молекулы, которые обладают повышенной энергией, позволяющей преодолеть активационный барьер. В реакции H_2 с I_2 должны разорваться связи в $H\cdots H$ и $I\cdots I$ для образования HI (рис. 6.2). В определенный момент времени при сближении активных молекул, обладающих достаточной энергией для преодоления взаимного оттал-

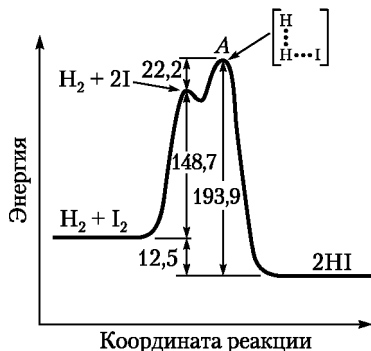
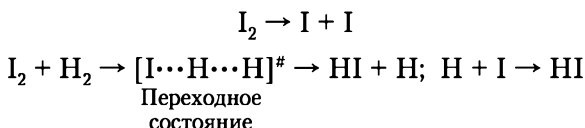


Рис. 6.2. Диаграмма потенциальной энергии (кДж/моль) для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

кивания электронных облаков, возникает переходное состояние системы, отвечающее образованию промежуточного соединения, называемого **активированным комплексом**, который обозначается символом «#».

Переходное состояние характеризуется тем, что промежуточный продукт имеет сходство как с начальными продуктами реакции, так и с конечными; связи между атомами в молекуле водорода еще не разорвались, а уже начала формироваться связь $\text{H}-\text{I}$:



Разность энергий начального E'_A и конечного E''_A состояний системы равна тепловому эффекту реакции:

$$\Delta H = E'_A - E''_A. \quad (6.30)$$

Энергия активированного комплекса обычно выше энергии начального и конечного состояний системы. Можно сказать, что энергия активации — это своеобразный энергетический барьер, который отделяет исходные вещества от продуктов реакции. Из рис. 6.2 ясно, что затраченная на активацию молекул энергия выделяется полностью или частично при образовании продуктов реакции. Если при этом энергии выделится больше, чем это необходимо для активации молекул, то реакция экзотермическая, если меньше — то эндотермическая.

6.6. Катализ

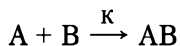
Скорость химических реакций может возрастать не только при увеличении концентрации реагирующих веществ или температуры системы, но и под влиянием катализаторов. Вещества, которые увеличивают скорость химической реакции, оставаясь в конечном итоге неизменными по химическому составу и количеству, называют **катализаторами**. Процесс увеличения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом, а реакции, в которых скорость изменяется в результате введения в реакционную смесь катализаторов, называются каталитическими.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, различают **гомогенный** и **гетерогенный** катализ. Гомогенными катализаторами обычно могут быть растворы кислот, оснований, солей (прежде всего *d*-элементов — Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.). Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород в присутствии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

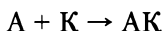
При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах и разделены между собой поверхностью раздела (в качестве примера можно привести окисление SO_2 до SO_3 в присутствии катализатора, находящегося в твердой фазе). Катализаторы отличаются избирательностью, что зависит не только от природы катализатора, но условий его применения.

Механизм действия катализатора различен. Наиболее часто встречается катализ, при котором катализатор ускоряет скорость взаимодействия за счет образования промежуточных соединений. При взаимодействии этих продуктов высвобождается катализатор, количество которого остается неизменным.

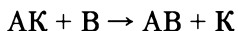
Процесс образования промежуточных соединений с участием катализаторов является примером гомогенного катализа. В общем виде процесс выглядит следующим образом:



Из-за высокой энергии активации скорость реакции вещества А с В без катализатора ничтожно мала. Допустим, что катализатор легче реагирует с веществом А, чем исходные А и В между собой:



Возможность такого взаимодействия можно объяснить более низкой энергией активации при образовании АК. Промежуточный продукт АК, в свою очередь, легко реагирует с веществом В из-за иной природы веществ и малой энергии активации:



Таким образом, роль катализатора сводится к снижению энергии активации.

Поскольку тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса ($\Delta H = \text{const}$), то константа равновесия остается постоянной, следовательно, катализатор не смещает равновесие, а лишь ускоряет процесс его достижения.

Биохимические реакции в растениях и животном организме ускоряются биологическими катализаторами, называемыми **ферментами**. Они представляют собой либо высокомолекулярные белки, либо сочетание белков с соединениями небелковой природы. Каждый фермент характеризуется высокой избирательностью по отношению к каждому конкретному процессу. Если учесть, что в организме человека протекает более 10 000 различных биохимических процессов, то понятно, насколько велика роль ферментов. Например, окисление сахара в организме протекает примерно в 10^6 раз быстрее, чем при той же температуре в водном растворе под влиянием кис-

лорода. В сложной цепи биохимических процессов окисления сахара в организме участвует несколько ферментов, каждый из которых катализирует отдельную стадию.

Резюме

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты, в связи с чем они подразделяются на экзотермические и эндотермические. Основным законом термодинамики является закон Гесса. Большинство химических реакций сопровождается изменением энтальпийных и энтропийных параметров. При постоянном давлении мерой устойчивости системы является энергия Гиббса.

Основопологающим в химической кинетике является понятие о скорости химических реакций. Скорость химической реакции зависит от многих факторов, но важнейшими являются природа реагирующих веществ, концентрация, температура, давление и действие катализаторов. При постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Данное количественное соотношение известно как закон действующих масс. Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа. Если процесс протекает только в одном направлении, то его называют необратимым. Процессы, протекающие в двух противоположных направлениях, называют обратимыми. Когда в обратимом процессе скорости прямой и обратной реакций становятся равными, то в системе устанавливается динамическое равновесие. Смещение химического равновесия осуществляется в соответствии с принципом Ле Шателье.

Законы химической кинетики распространяются на все типы реакций, в основу классификации которых положены различные критерии.

Вопросы и задания

1. Как классифицируются реакции с учетом теплового эффекта?
2. В чем суть первого начала термодинамики?
3. Какие следствия вытекают из закона Гесса?
4. В чем особенность термохимических уравнений?
5. Дайте определение понятию «энтропия».
6. Какой физический смысл отражает энергия Гиббса?
7. Объясните понятия «обратимые и необратимые реакции».
8. Приведите вывод уравнения для константы равновесия.
9. Какая взаимосвязь между константой равновесия и энергией Гиббса?
10. Объясните основные принципы смещения химического равновесия.
11. Что называется скоростью реакции и какие факторы оказывают влияние на нее?
12. Сформулируйте закон действующих масс.
13. Объясните зависимость скорости химической реакции от температуры.

Глава 7

РАСТВОРЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- понятия «раствор», «растворимость»;
- закон Вант-Гоффа;

уметь

- определять концентрацию растворов и осуществлять пересчет одной концентрации в другую исходя из объемов и плотностей;
- объяснять процесс растворения и тепловые явления, сопровождающие данный процесс;
- описывать закономерности взаимосвязи между растворимостью, давлением, температурой и природой растворяемого вещества;
- объяснять явления осмоса;

владеть

- методами и приемами расчетов концентрации растворов, нахождения массы растворенного вещества, а также повышения концентрации и разбавления.
-

7.1. Общая характеристика. Концентрация растворов

Бурное развитие химии в конце XIX и начале XX в. способствовало важным исследованиям в области растворов, где наиболее существенный вклад был сделан Д. И. Менделеевым. В настоящее время изучение растворов приобретает совершенно особый смысл, так как закономерности их образования и свойства применимы для изучения характера химических взаимодействий с общих позиций. Общеизвестна биологическая роль растворов. Поскольку чаще всего приходится иметь дело с жидкими растворами, то в данной главе основное внимание будет уделено этому типу растворов.

Растворами называются однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов. Растворы представляют собой дисперсные системы, в которых частицы одного вещества равномерно распределены в другом. Свойства дисперсных систем, в первую очередь их устойчивость, зависят от размеров распределенных частиц. В зависимости от степени дисперсности различают взвеси, коллоиды и истинные растворы.

Частицы взвесей имеют обычно размер 10^{-3} — 10^{-5} см. Их характерной особенностью является неустойчивость во времени: взвешенные частицы (диспергированная фаза) либо оседают, либо всплывают на поверхность в зависимости от соотношения плотностей. Если распределенное вещество находится в виде отдельных молекул, система является устойчивой и не разделяется с течением времени. Такие растворы называют **истинными**, или **молекулярными**. Промежуточными между истинными растворами и взве-

ями являются коллоидные растворы. Размеры частиц коллоидных растворов лежат в интервале 10^{-5} – 10^{-7} см, а истинных — менее 10^{-7} см.

Из определения понятия растворов следует, что они как минимум являются двухкомпонентными системами. Тот компонент, который количественно преобладает и находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, называется **растворителем**. Таким образом, растворы можно рассматривать как системы, не имеющие строго определенного состава. Основным признаком, характеризующим растворы, является их однородность, поэтому они больше напоминают химические соединения и отличаются от механических смесей.

Важной характеристикой растворов является концентрация. **Концентрация вещества** — физическая величина, определяющая количественный состав раствора смеси или расплава. Говоря о концентрированных или разбавленных растворах, подразумевают лишь качественную сторону концентрации этих растворов. Например, концентрированная серная кислота содержит до 98% H_2SO_4 , в то время как этот же термин применительно к соляной кислоте подразумевает раствор, содержащий 38% HCl . Разбавленные растворы содержат небольшую долю растворенного вещества.

Следовательно, в практическом отношении особое значение приобретает количественный способ выражения концентрации.

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя. Различают два типа обозначений концентраций веществ — аналитические и технические.

Аналитические обозначения употребляют для растворов реагентов, применяемых в анализе веществ, где в качестве основной массовой единицы веществ используют понятие **моль**.

Молярность C , или молярная концентрация вещества, — число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 дм^3 (л) раствора. Раствор, содержащий в 1 дм^3 1 моль растворенного вещества, называется одномолярным или молярным; 0,1 моль — децимолярным (0,1 М раствор); 0,01 моль — сантимолярным и т.д.

Вместо молярности часто время применяют более точный термин — **формульная концентрация F** — число молей вещества, соответствующих его химической формуле, содержащееся в 1 дм^3 раствора. Она равна отношению формульной массы вещества, выраженной в граммах, к объему раствора. При этом учитывают, что вещество в растворе обычно распадается на ионы.

Моляльность m — число молей вещества, приходящееся на 1 кг растворителя.

Эквивалентность, или нормальность, N — число молей эквивалентных масс M_z , содержащееся в 1 дм^3 (л) раствора. Раствор называется однонормальным, или нормальным, если в 1 л его содержится 1 моль-эквивалент растворенного вещества (1 н раствор); децинормальным, если он содержит 0,1 моль-эквивалентов в 1 л (0,1 н раствор) и т.д.

При определении количества вещества, необходимого для приготовления раствора той или иной нормальности, необходимо знать правила определения эквивалентов (см. гл. 1). Например, в 1 л 1 н H_2SO_4 содержится 1 моль-эквивалент H_2SO_4 (49 г), так как $\text{ЭH}_2\text{SO}_4 = M/2$.

Массовая эквивалентность (массовая нормальность) X_A — число молей эквивалентных масс, приходящееся на 1 кг растворителя.

Технические обозначения концентраций широко распространены в технике, медицине, фармации. Наиболее употребительными из них являются следующие обозначения.

Массовая процентная концентрация — количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора. Например, 10%-ный раствор поваренной соли — это такой раствор, в 100 г которого содержится 10 г соли. Масса раствора представляет собой сумму масс растворенного вещества и растворителя. Следовательно, в приведенном примере в каждом 100 г раствора содержится 10 г соли и 90 г растворителя.

Объемный процент употребляют для обозначения концентрации смесей жидкостей или газов.

Массо-объемная процентная концентрация — количество граммов вещества в 100 мл раствора.

7.2. Растворимость

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется **растворимостью**. Переход растворяемого вещества в раствор осуществляется самопроизвольно ($\Delta G < 0$), и раствор остается ненасыщенным. Наряду с этим происходит и обратный процесс — его выделение. Со временем скорости этих процессов выравниваются и наступает динамическое равновесие, при котором состав системы не меняется. Энтальпийный и энтропийный факторы процесса становятся одинаковыми ($\Delta G = 0$), т.е. раствор становится насыщенным. В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесие может быть нарушено при изменении температуры, давления или при введении других веществ в раствор. Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. По растворимости твердые вещества условно делят на легкорастворимые, труднорастворимые (или малорастворимые) и практически нерастворимые. Если в 100 г воды при 20°C растворяется более 10 г вещества, то такое вещество считается легкорастворимым. Если при тех же условиях растворяется 0,01–1 г, то такое вещество считается труднорастворимым. Если при этих условиях в раствор переходит менее 0,01 г вещества, то его относят к практически нерастворимым. Следует, однако, иметь в виду, что это деление является условным и что в природе абсолютно нерастворимых веществ не существует.

Растворимость большинства твердых веществ с понижением температуры уменьшается, поэтому при охлаждении насыщенных растворов часть вещества выделяется в кристаллическом виде. Это объясняется тем, что одно и то же вещество при различных температурах обладает различной растворимостью. Выделение вещества при охлаждении горячего насыщенного раствора называется **кристаллизацией**. Если охлаждение насыщенного раствора производить медленно, исключая попадание в него кристаллов растворенного вещества, то кристаллизация может не произойти, хотя при понижении температуры содержание растворенного вещества значительно выше, чем требуется для образования насыщенного при данной температуре раствора. Такие растворы называются **пересыщенными**.

Если в пересыщенный раствор внести кристаллик растворенного вещества (затравку), то на поверхности внесенного кристалла (центр кристаллизации) начинается кристаллизация и излишек растворенного вещества выделяется в форме кристаллов. Раствор из пересыщенного превращается в насыщенный. Зачастую кристаллизация из пересыщенного раствора начинается от легкого сотрясения раствора. Этот же эффект достигается и в том случае, если в раствор внести стеклянную палочку и потереть о стенки сосуда.

До настоящего времени не существует единой научной теории, позволяющей вывести общие законы растворимости. Подобное положение в значительной степени обусловлено тем, что растворимость разных веществ по-разному зависит от температуры, природы растворителя и растворяемого вещества. Зависимость между растворимостью и температурой обычно выражают графически кривыми растворимости (рис. 7.1).

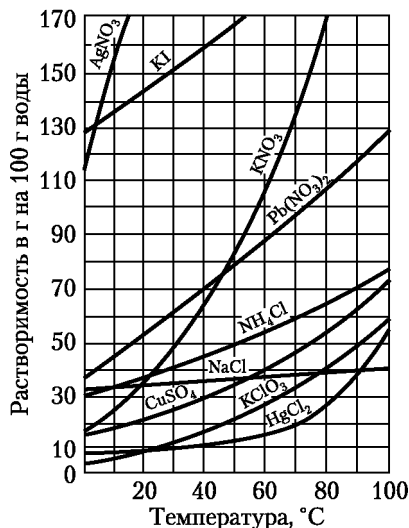


Рис. 7.1. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры

В этом отношении наглядным примером служит сульфат натрия (рис. 7.2). Растворимость соли очень быстро возрастает с повышением температуры, увеличиваясь от 5 г Na₂SO₄ на 100 г воды при 0°C до 55 г при 32,4°C. Выше 32,4°C растворимость этой соли быстро уменьшается с повышением температуры: от 55 г при 32,4°C до 42 г при 100°C. При 32,4°C кристаллогидрат Na₂SO₄ · 10H₂O распадается и переходит в безводную соль.

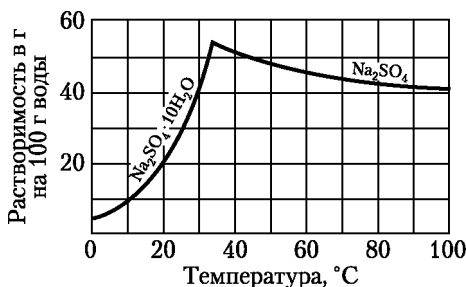


Рис. 7.2. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры

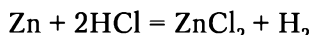
Вещества обладают разной растворимостью в различных растворителях. В большинстве своем вещества растворяются в родственных им с химической точки зрения растворителях (правило: подобное в подобном), т.е. если у самого растворителя молекулы неполярны или малополярны, то он будет хорошо растворять вещества с неполярными или малополярными молекулами, хуже — вещества с большей их полярностью и практически не будет растворять вещества, построенные по ионному типу.

Растворимость жидкости в жидкости обычно увеличивается с повышением температуры и практически не зависит от давления. В таких системах, когда имеет место ограниченная растворимость первой жидкости во второй и второй жидкости в первой, наблюдается расслаивание. Так как с повышением температуры растворимость обычно возрастает, то при некоторой температуре происходит полное взаимное растворение. Эта температура называется критической температурой растворения, выше ее расслаивание не наблюдается.

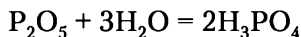
7.3. Механизмы процессов растворения в жидких растворах

Растворение представляет собой сложный физико-химический процесс, и в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества может преобладать либо физическая, либо химическая сторона. Обычно физический процесс всегда предшествует химическому явлению. Д. И. Менделеев, обосновывая теорию растворов, впервые выдвинул идею о существовании в них определенных химических соединений. Эта идея составила основу химической теории растворов, которая принципиально отличается от физической, рассматривающей растворитель как инертную среду, а растворы — как простые механические смеси.

Обычно процесс растворения одного вещества в другом может протекать по одному или нескольким механизмам. Например, процесс взаимодействия металла с кислотой является химическим растворением, осуществляемым в результате конкретного химического превращения:



Химическое растворение основано на химическом превращении, в результате которого можно получить соответствующий раствор целевого продукта. Так, можно легко рассчитать, например, количества P_2O_5 и H_2O для получения раствора H_3PO_4 определенной концентрации:



Подобные процессы приводят к образованию растворов молекулярного или ионного типа. Если же растворение не сопровождается такой выраженной реакцией, как при химическом растворении, то процесс ограничивается взаимодействием молекул растворяемого вещества с молекулами растворителя, которое называется **сольватацией**. Продукты этого взаимодействия называются **сольватами** (от лат. *solvere* — растворять). В том случае, когда в качестве растворителя используется вода, процесс называется **гидратацией**, а продукты взаимодействия — **гидратами**.

Образование сольватов может протекать различными путями в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества. Так, если растворяются вещества с ионной структурой, то молекулы растворителя удерживаются

живаются у образовавшегося иона за счет электростатических сил взаимодействия. Например, при растворении некоторых солей двух- и трехзарядных катионов (Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{3+} и т.д.) образуются сольватированные ионы: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Число молекул воды, ассоциированных с данным ионом растворенного вещества, зависит от строения и размеров этого иона. Чем меньше радиус иона, тем меньшее число молекул воды может быть ассоциировано. Ионы же с большими радиусами (например, Na^+ , K^+ , Cs^+) могут в зависимости от концентрации раствора сольватироваться различным числом молекул растворителя.

При донорно-акцепторном взаимодействии растворяемого вещества с растворителем ионы растворенного вещества обычно являются акцепторами, а молекулы растворителя — донорами электронных пар. Такие гидраты представляют собой частный случай комплексных соединений, называемых аквакомплексами.

Часто образующиеся сольваты (равно и гидраты) могут быть настолько прочны, что их можно выделить из раствора в кристаллическом состоянии. Такие кристаллы, содержащие в связанном виде молекулы растворителя, называются **кристаллосольватами** (если растворитель вода — то **кристаллогидратами**). Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Способность воды сольватировать ионные соединения объясняется ее строением и, следовательно, большим значением диэлектрической проницаемости, служащей мерой способности вещества ориентировать свои молекулы в электрическом поле, и зависит от электрического момента диполя отдельных молекул (см. гл. 4).

При растворении, например, KCl в воде процесс сольватации начинается с ориентации диполей воды относительно ионов в кристаллической решетке, как это показано на рис. 7.3.

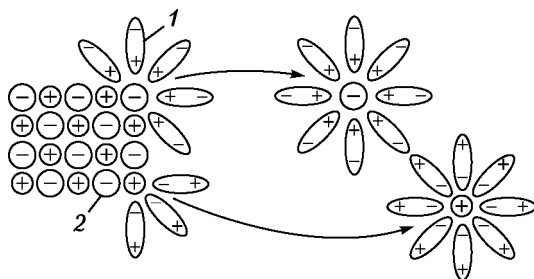


Рис. 7.3. Растворение кристалла KCl в воде:

1 — дипольная молекула воды (неионизированная); 2 — кристалл KCl

По достижении такого момента, когда энергия связи между сольватируемым ионом и молекулами растворителя становится больше, чем энергия связи между ионами в решетке твердого кристалла, сольватированный ион уносится из кристалла в раствор. Таким способом постепенно происходит разрушение всего кристалла.

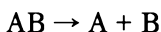
При растворении веществ, следовательно, происходит разрыв связей в молекулах между атомами или ионами или между молекулами, что связано с затратой энергии. Наряду с этим протекает процесс взаимодействия частиц растворяемого вещества с растворителем, что сопровождается выделением энергии. Общий же энергетический эффект зависит от соотношения

выделяемой или поглощенной энергии. Если энергия, затраченная на разрыв связей в исходном веществе, больше, чем выделившаяся при образовании сольвата, то наблюдается понижение температуры раствора, а если наоборот, — то повышение температуры раствора. Тепловая энергия, выделяемая или поглощаемая при растворении веществ, называется **теплотой растворения**. Теплота растворения связана с энергией разрушения кристаллической решетки ионного вещества и энергией сольватации соотношением

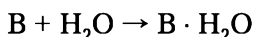
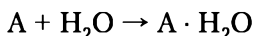
$$\Delta H_p = U - \Delta H_{\text{сольват}} \quad (7.1)$$

Растворение можно рассматривать в виде следующих последовательных процессов:

а) разрушение связей в исходном веществе с поглощением энергии (эндотермический процесс):



б) сольватация (гидратация) частиц А и В с образованием сольватов (гидратов) и выделением энергии (экзотермический процесс):



Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с общим уравнением (6.15) энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$. Если же растворение является процессом экзотермическим ($\Delta H < 0$), то возможны два варианта: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Чем больше ΔH , тем больше должна быть упорядочена структура раствора, поэтому чаще $\Delta S < 0$. Более точно процесс сольватации следует рассматривать как переход вещества из стандартного газообразного состояния в стандартное растворенное состояние. Теплоту растворения ΔH_p необходимо рассматривать как сумму теплот данного фазового перехода (ф.п) и сольватации:

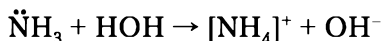
$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{ф.п}} - \Delta H_{\text{сольват}} \quad (7.2)$$

При растворении кристаллических веществ первое слагаемое в уравнении (7.2) $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$, поскольку соответствует разрушению кристаллической решетки. Поскольку сольватация является экзотермическим процессом ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$), то ΔH_p может иметь как отрицательное, так и положительное значение.

С точки зрения термодинамики растворение сопровождается убылью энергии Гиббса. Независимо от знака энтальпии при растворении всегда $\Delta G < 0$, поскольку переход вещества в раствор сопровождается значительным возрастанием энтропии вследствие стремления системы к беспорядку.

7.4. Растворимость газов

Процесс растворения газов в жидкостях может осуществляться двояко: либо за счет вандерваальсовых сил взаимодействия между молекулами газа и растворителя, либо за счет химического взаимодействия между ними. Так, азот, кислород, водород, метан растворяются в воде за счет физических дисперсионных сил, а аммиак — за счет взаимодействия с водой:



Если газообразная молекула является полярной и возможна диссоциация на ионы (например, HCl), то растворение сопровождается распадом на ионы с одновременной их гидратацией. По мере насыщения молекулы газа способны постепенно выделяться из раствора. Если скорость выделения газа из жидкости равна скорости растворения, то при постоянном давлении и температуре устанавливается динамическое равновесие и жидкость насыщается газом. Растворение газа в жидкости подчиняется **закону Генри**: *масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости при постоянной температуре, прямо пропорциональна парциальному давлению газа*:

$$C = kp, \quad (7.3)$$

где C — концентрация газа в насыщенном растворе; p — парциальное давление газа; k — коэффициент пропорциональности.

Из закона Генри следует, что:

- 1) объем растворенного газа не зависит от давления;
- 2) если над жидкостью находится смесь газов, то каждый из них растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Оба следствия из закона Генри справедливы лишь для разбавленных растворов, а также если газ или смесь газов находятся при сравнительно низком давлении и подчиняются законам идеальных газов.

Итак, при низких значениях давления и температуры газ и жидкость представляют собой равновесную систему. Это равновесие наступает тогда, когда в данный отрезок времени из раствора выходит столько же молекул газа, сколько их из газообразной фазы входит в раствор. Если молекулы газа, находясь в растворе, не претерпевают никакого изменения (не диссоциируют, не уплотняются и т.д.), то такая равновесная система подчиняется закону действующих масс.

С повышением температуры равновесие системы «газ — жидкость» нарушается, поскольку при этом увеличивается поступательное движение молекул газа и они улетучиваются из раствора, т.е. в данный отрезок времени количество выделяющихся из раствора молекул газа больше, чем то, которое из газообразной фазы переходит в раствор.

Растворимость газов в воде уменьшается в присутствии полярных или ионных веществ. Это объясняется тем, что в растворе происходит сольватация полярных или ионных молекул, вследствие чего часть молекул растворителя связывается. На растворение газа остается меньшее количество несвязанного растворителя, поэтому растворимость газа снижается. Ионные (или полярные) вещества гораздо прочнее связываются с молекулами растворителя, чем газы.

7.5. Идеальный раствор. Законы разбавленных растворов

Для объяснения поведения растворов обычно пользуются идеализированной моделью, в которой исключаются конкретные особенности процесса растворения, но сохраняются более существенные, присущие всем растворам общие черты. При таком допущении образование раствора рассматривается как процесс простого физического смешения компонентов, не сопровождающийся тепловым эффектом и изменениями. Такой раствор называется **идеальным**. Важнейшей характеристикой в поведении

идеальных растворов является зависимость между парциальными давлениями пара компонентов раствора и их концентрациями.

Для жидкостей, растворимых друг в друге в любых соотношениях, выполняется **закон Рауля**, описывающий давление каждого из компонентов как функцию его концентрации, выраженной в молярных долях. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью постоянно. Однако если в жидкости растворяется нелетучее вещество, давление насыщенного пара растворителя понижается. Поэтому *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*.

Если обозначить давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем через p_0 , а над раствором — через p , то отношение

$$(p_0 - p)/p_0 \quad (7.4)$$

будет называться относительным понижением давления пара над раствором. Разность $(p_0 - p) = \Delta p$ называется **абсолютным понижением давления пара**. Математическим выражением закона Рауля является уравнение

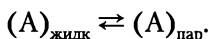
$$(p_0 - p)/p_0 = N_2, \quad (7.5)$$

где N_2 — молярная доля растворенного вещества.

Итак, закон Рауля показывает, что *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества*.

Если речь идет о растворах твердых нелетучих веществ в летучих растворителях, то парциальными давлениями растворенных веществ пренебрегают.

Понижение давления насыщенного пара над раствором можно объяснить исходя из принципа Ле Шателье. Допустим, что между жидкостью и ее паром существует равновесие:



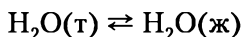
Если в жидкости растворить некоторое количество какого-нибудь вещества, то концентрация молекул растворителя в растворе уменьшится, поэтому равновесие сместится влево, т.е. в сторону увеличения концентрации молекул растворителя в растворе. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Необходимо учесть, что закон Рауля справедлив для растворов неэлектролитов (веществ, не проводящих электрический ток в водных растворах) с очень низкой или высокой концентрацией одного из компонентов. В промежуточных, средних концентрациях свойства растворов отклоняются от идеальных, что говорит о наличии взаимодействия между растворителем и растворенным веществом.

Понижение давления насыщенного пара над раствором влияет на температуры кипения и замерзания растворов. Поскольку между молярной долей растворенного вещества и давлением пара над раствором существует прямая зависимость, то понятно, что влияние растворенного вещества на температуры кипения и замерзания растворов также связано с его концентрацией.

Каждое индивидуальное вещество характеризуется строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое. Так, вода при нормальном атмосферном давлении переходит в кристаллическое состояние при 0°C, а при 100°C кипит, превращаясь в пар. Если же в воде растворено вещество, то температура кипения раствора повышается, а температура замерзания понижается. Эффекты повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания могут быть объяснены в соответствии с принципом Ле Шателье. Так, кипение жидкости начинается тогда, когда давление пара будет равно внешнему давлению; при этом, как было показано, устанавливается равновесие. Если в равновесную систему «жидкость — пар» ввести растворимое нелетучее вещество, то давление пара растворителя понижается. Поскольку кипение жидкости осуществляется при условии, что давление ее паров становится равным внешнему давлению, то очевидно, что повышение температуры раствора необходимо для достижения прежнего равновесного состояния.

Рассмотрим равновесную систему вода — лед:



Если в воде растворить некоторое количество нелетучего вещества, нерастворимого в твердой фазе, то концентрация молекул воды в жидкости понизится, следовательно, равновесие сдвинется в сторону, увеличивающую концентрацию, поэтому и начинается плавление льда. Для установления равновесия необходимо понизить температуру.

Исследуя замерзание и кипение растворов, Ф. Рауль установил следующие закономерности.

1. Повышение температуры кипения раствора пропорционально количеству молей растворенного вещества, при условии что количество молей растворителя постоянно:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E m, \quad (7.6)$$

где E — эбулиоскопическая константа¹, величина которой имеет вполне определенное значение для каждого растворителя и не зависит от природы растворенного вещества; m — моляльная концентрация вещества.

Физический смысл эбулиоскопической константы заключается в том, что при $m = 1$ она равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора, так как в этом случае $\Delta t_{\text{кип}} = E$.

3. Понижение температуры замерзания раствора пропорционально числу молей растворенного вещества при постоянном количестве растворителя:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K m, \quad (7.7)$$

где K — криоскопическая константа, величина которой не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя.

Итак, некоторые физические свойства разбавленных растворов (давление пара над раствором, температуры кипения и замерзания) зависят от концентрации растворенных веществ в растворе. Поэтому эти свойства называются **коллигативными** (от лат. *colligatus* — собирать).

¹ Эбулиоскопия — метод исследования жидких растворов нелетучих соединений, основанный на измерении повышения температуры кипения чистого растворителя.

7.6. Осмос

При изучении свойств растворов широко применяют полупроницаемые перегородки — мембраны, характерной особенностью которых является их способность пропускать молекулы растворителя, но задерживать частицы растворенного вещества. Так, если в цилиндр, стенки которого изготовлены из полупроницаемой мембраны, налить концентрированный раствор сахара, а затем цилиндр погрузить в другой сосуд с водой, то вследствие разности концентраций растворителя последний самопроизвольно поступает через мембрану в раствор сахара, разбавляя его (рис. 7.4). Поэтому объем раствора сахара будет постепенно увеличиваться. Преобладание диффузии растворителя в раствор объясняется разностью свободных энергий чистого растворителя и растворителя в растворе.

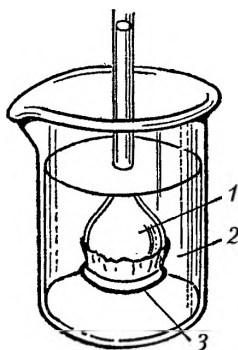


Рис. 7.4. Прибор для демонстрации осмоса:

1 — раствор; 2 — растворитель; 3 — полупроницаемая мембрана

Поскольку для идеальных растворов $\Delta H = 0$ (тепловой эффект отсутствует), то изменение свободной энергии при постоянной температуре определяется только изменением энтропии: $\Delta G = -T\Delta S$.

Явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану, сквозь которую могут просачиваться малые молекулы, но не способны проходить большие молекулы из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации, называется **осмосом**. Давление, которое необходимо создать с той стороны мембраны, где находится раствор, чтобы приостановить осмос, называется **осмотическим давлением**. Изучение явления осмоса позволило Вант-Гоффу вывести уравнение, в котором показана зависимость осмотического давления (растворов неэлектролитов) от концентрации: *осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре:*

$$P = 1000CRT, \quad (7.8)$$

где C — осмотическое давление раствора, Па; C — концентрация, моль/л; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Молярная концентрация раствора определяется по формуле

$$C = m/(MV), \quad (7.9)$$

где m — масса растворенного вещества; M — молярная масса вещества; V — объем раствора.

Подставляя это выражение в уравнение Вант-Гоффа, получим

$$P = 1000 \frac{m}{MV} RT. \quad (7.10)$$

Описанные коллигативные свойства (повышение температуры кипения растворов, понижение температуры замерзания, осмотическое давление) относятся к бесконечно разбавленным растворам неэлектролитов.

Введение в раствор электролитов (солей, кислот и оснований) также влияет на коллигативные свойства растворов, однако в этом случае имеют некоторые особенности, связанные с природой самих электролитов. Так, если в воде растворить 1 моль NaCl, то в результате распада молекулы на ионы в растворе появляются 2 моля ионов (1 моль Na^+ и 1 моль Cl^-), а каждый из этих ионов оказывает свое независимое действие на раствор. Следует ожидать, что в водных растворах NaCl (и подобных ему молекул) коллигативные свойства будут проявляться вдвое сильнее, чем, например, у раствора сахара в воде. Это предположение подтверждено экспериментально.

Так, понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г NaCl в 100 г воды, почти вдвое больше $\Delta t_{\text{зам}}$, рассчитанной по закону Рауля. Аномальное воздействие ионных соединений на коллигативные свойства растворов становится все более выраженным при больших ионных зарядах.

Чтобы уравнение (7.10) было применимо для определения осмотического давления растворов, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (изотонический коэффициент), который по существу указывает эффективное число ионных или молекулярных частиц, образующихся из одного моля растворенного вещества. Поэтому уравнение (7.10) принимает вид

$$P = 1000i \frac{m}{MV} RT. \quad (7.11)$$

Многие биологические процессы, протекающие в растительных и животных организмах, связаны с осмосом благодаря наличию в них так называемых биологических мембран. Оболочки клеток представляют собой мембраны, которые проницаемы для воды, но не пропускают вещества, растворенные во внутриклеточной жидкости. Внутренняя среда клетки отличается от внешней по вязкости, химическому составу, содержанию ионов и т.д. Наружная мембрана ограничивает внутреннюю среду от внешней и поддерживает эти различия на протяжении всей жизни клетки. Изменение химического состава окружающей клетку среды приводит к изменению осмотического давления, с чем связаны такие важные биологические процессы, как тургор, плазмолиз и гемолиз.

Резюме

Растворы — однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из двух компонентов и более. Компонент, который количественно преобладает и сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора, называют растворителем. Для указания относительного содержания растворенного вещества и растворителя пользуются обозначениями — разбавленный и концентрированный, однако это лишь качественная характе-

ристика растворов. Количественный состав раствора определяется его концентрацией. Концентрацию вещества в насыщенном растворе называют растворимостью.

Процесс растворения может сопровождаться понижением или повышением температуры раствора. Тепловую энергию, выделяемую или поглощаемую при растворении веществ, называют теплотой растворения.

Вещества в зависимости от их агрегатного состояния по-разному растворяются в воде. При повышении температуры растворимость твердых веществ повышается, а газов — понижается. Растворение газов в жидкости подчиняется закону Генри.

Часто для объяснения поведения растворов пользуются идеализированной моделью, в которой исключаются конкретные особенности процесса растворения, но сохраняются присущие всем растворам общие черты.

Вопросы и задания

1. Дайте определение понятиям «раствор», «растворитель», «растворимость». Какова зависимость растворимости от температуры?
2. Что такое истинные и молекулярные растворы, концентрация раствора?
3. Объясните смысл терминов «сольватация», «гидратация», «кристаллосольваты» и «кристаллогидраты».
4. Что такое теплота растворения и как она связана с энергией сольватации и энергией разрушения кристаллической решетки ионного вещества?
5. Сформулируйте закон Генри и оба следствия, вытекающие из этого закона.
6. Приведите математическое выражение закона Рауля и объясните его практическое значение.
7. Объясните, как изменяется давление пара растворителя, если в нем растворено вещество.
8. Какие закономерности выявлены для процессов замерзания и кипения растворов?
9. Что такое осмос?
10. В чем смысл коллигативных свойств растворов?

Глава 8

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРЕ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- определение степени и константы диссоциации;
- основные принципы кислотно-основной ионизации, ионообменных реакций и гидролиза солей;
- электрическую проводимость водных растворов солей, кислот и оснований, называемых электролитами;

уметь

- объяснять определения кислот и оснований с использованием представлений Брёнстеда — Лоури, Льюиса и теории Пирсона;
- рассчитывать величину pH растворов кислот и оснований;
- объяснять ионизацию воды и водородный показатель;

владеть

- умением относить вещества к электролитам и неэлектролитам;
 - навыками написания полных и сокращенных ионных уравнений.
-

8.1. Электрическая проводимость водных растворов. Электролиты

Изучение разбавленных растворов показало, что их коллигативные свойства зависят от числа растворенных частиц, а не от их химического состава. Эта общая закономерность справедлива также для растворов веществ в органических растворителях (или органических соединений в воде).

Иная картина наблюдается в свойствах растворов солей, кислот и оснований. Так, при введении в раствор 1 моль NaCl понижение температуры замерзания превышает почти в два раза криоскопическую постоянную воды, т.е. по своим свойствам полученный раствор соответствует удвоенной концентрации. Следовательно, при растворении NaCl происходит процесс, при котором число частиц растворенного вещества увеличивается. Другим важным свойством растворов солей, кислот и оснований является их электрическая проводимость, обусловленная наличием в растворе заряженных частиц.

Особенности коллигативных свойств растворов (в частности, неподчинение законам Рауля) позволили С. А. Аррениусу выдвинуть гипотезу об ионизации, согласно которой при растворении в воде соли, кислоты и основания распадаются на ионы, т.е. диссоциируют по обратимой реакции.

В солях имеет место ионный тип связи, поэтому при растворении, например, NaCl в воде молекула распадается на составные ионы.

Исходя из этого процесс растворения хлорида натрия в воде с образованием электрически заряженных частиц запишем так:



Атомы или группы атомов, которые несут электрический заряд, называются ионами (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и т.д.).

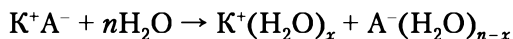
Таким образом, при растворении соли в воде образуются заряженные частицы, которые могут независимо перемещаться в растворе, благодаря чему через раствор может проходить электрический ток. Ионы хлора движутся в одном направлении, вызывая перемещение отрицательных зарядов в этом направлении, а ионы натрия движутся в противоположном направлении, способствуя перемещению в этом направлении положительных зарядов. Прохождение электрического тока можно наблюдать на примере всех солей, гидроксидов и кислот, которые растворимы в воде.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**. К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны полярной или ионной химической связью. Например, хлороводород до растворения в воде представляет собой молекулу с типичной ковалентно-полярной связью. Однако при растворении хлороводорода в воде образуются ионы H^+ и Cl^- . В подобных случаях происходит разрыв ковалентной связи по гетеролитическому механизму, вследствие чего электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, целиком остается у более электроотрицательного атома. Процесс распада веществ в водных растворах на ионы называется **электролитической диссоциацией**.

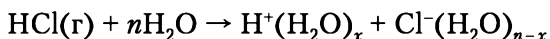
В растворе, полученном растворением определенного количества электролита в воде, содержание ионов с течением времени не изменяется. Объясняется это тем, что наряду с ионизацией происходит и обратный процесс — образование из ионов недиссоциированных молекул, т.е. за единицу времени сколько молекул распадается, столько же и образуется. Следовательно, электролитическая диссоциация — процесс обратимый, обратный процесс называют **моляризацией**.

8.2. Степень диссоциации

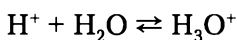
В работах В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова было показано, что электролитическая ионизация в растворе происходит в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя (например, воды). Если поместить кристаллы хлорида натрия в воду, то молекулы воды принимают упорядоченное направленное положение по отношению к ионам в кристаллической решетке соли. Под влиянием этого процесса и в силу теплового движения молекул воды хлорид натрия распадается на ионы. В данном случае сольватация происходит за счет взаимодействия молекул воды с ионами в кристаллической решетке соли, и при этом в растворе образуются ассоциаты между ионами и молекулами воды. В общем виде процесс растворения в воде вещества K^+A^- , являющегося соединением с типичной ионной связью, можно записать следующим образом:



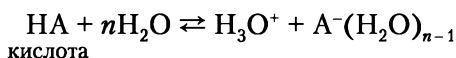
Диссоциация веществ с полярной ковалентной связью происходит из-за ослабления связи, вызванного влиянием полярных молекул воды:



В молекуле HCl , обладающей полярной связью, нет готовых ионов, но при растворении под действием полярных молекул воды происходит распад хлороводорода на ионы. Объясняется это тем, что электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, при диссоциации остается у более электроотрицательного атома хлора. Вследствие этого происходит образование ионов, которые в воде будут гидратированы. Так, ион водорода, гидратируясь, образует ион гидроксония:



В рассмотренных примерах (NaCl и HCl) все молекулы полностью распадаются на ионы. В водных растворах этих веществ недиссоциированных молекул нет. Аналогично ведут себя, например, KCl , NaOH , H_2SO_4 и т.д. Процесс гидратации сильно экзотермичен и идет с уменьшением энтальпии. Энергия гидратации значительно превышает энергию разрыва связи. Обычно степень гидратации, т.е. количество молекул растворителя, окружающих каждый ион, очень велика; только при ионизации кислоты она равна 1, что объясняется малым размером иона водорода. В процессе гидратации ион водорода (протон), практически лишенный своего электрона, присоединяется к неподеленной паре электронов кислорода в молекуле H_2O по донорно-акцепторному механизму; образуется ион гидроксония:



Для количественной оценки процесса диссоциации важное значение имеют степень диссоциации и константа диссоциации.

Степень электролитической диссоциации α равна отношению распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу молекул (N) электролита, введенных в раствор:

$$\alpha = \frac{n}{N} 100\%. \quad (8.1)$$

Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации растворов: с уменьшением концентрации она растет. Это объясняется тем, что с понижением концентрации уменьшается взаимодействие ионов в растворе, приводящее к образованию молекул. Степень диссоциации определяют, как правило, в 0,1 н растворах.

Все же электролитическую диссоциацию удобнее характеризовать константой диссоциации. Поскольку процесс обратимый, то здесь могут быть применены законы химического равновесия. Для вещества K^+A^- , диссоциирующего по схеме



константа K может быть определена как

$$K = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]}, \quad (8.2)$$

где $[K^+]$, $[A^-]$ — молярные концентрации ионов K^+ и A^- , а $[KA]$ — концентрация недиссоциированных молекул.

В отличие от степени диссоциации константа диссоциации зависит только от природы электролита и температуры. Чем больше значение K для данного электролита, тем он лучше распадается на ионы. Для каждого электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации. Следовательно, константа электролитической диссоциации представляет собой постоянную химического равновесия в растворе электролита.

Константа и степень электролитической диссоциации количественно взаимосвязаны. Если общее количество вещества KA обозначить C , то $[K^+] = [A^-] = \alpha C$. Концентрация же недиссоциированных молекул $[KA] = (1 - \alpha)C$. Подставив эти значения в формулу (8.2), получим

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (8.3)$$

Уравнение (8.3) выражает **закон разбавления Оствальда**, который дает возможность определить степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известно значение K . По величинам α и K можно судить о силе электролита. Чем больше α и, следовательно, K , тем сильнее электролит и тем выше концентрация ионов. Если степень диссоциации при разбавлении увеличивается, то константа диссоциации остается практически неизменной.

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты принято делить на сильные, слабые и средней силы. Сильные электролиты имеют $\alpha > 30\%$, слабые — $\alpha < 3\%$, а электролиты средней силы — α в пределах от 3 до 30%. Эти значения α относятся к 0,1 н раствору.

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, большинство сильных неорганических кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$ и др.), а также гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Электролитами средней силы являются H_2SO_3 , H_3PO_4 и др. Такие соединения, как H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др., считают слабыми электролитами.

Следует иметь в виду, что деление электролитов на слабые, средние и сильные носит условный характер и зависит от природы растворителя, концентрации электролита и других факторов.

Степень диссоциации электролита зависит прежде всего от природы самого электролита. При одной и той же концентрации водные растворы различных солей, кислот и оснований в разной степени диссоциируют на ионы. Так, если взять 0,1 н растворы HCl и CH_3COOH , то степень диссоциации хлороводорода в таком растворе окажется равной 92%, а уксусной кислоты — 1,3%. Именно подход к электролитам с таких позиций позволил разделить их на сильные и слабые.

Степень диссоциации электролитов зависит не только от природы самого электролита, но и от природы растворителя. Растворять вещества можно не только в воде, но и в таких малополярных растворителях, как спирт, хлороформ, эфир, бензол и т.д.

Установлено, что вещества, которые хорошо диссоциируют в воде, в неводных растворителях либо диссоциируют слабо, либо вовсе не диссоции-

руют. HCl при растворении в воде диссоциирует как сильный электролит; если же сухой HCl растворить в безводном бензоле, то диссоциация не произойдет. Таким образом, природа растворителя играет существенную роль в процессе диссоциации. Одно и то же вещество в зависимости от природы растворителя может вести себя как сильный и слабый электролит (HCl в воде и в бензоле).

Так как основной причиной распада электролита на ионы является влияние растворителя на связь между атомами в молекуле, то очевидно, что химическая связь в молекуле электролита по-разному реагирует на воздействие растворителя. Следовательно, если молекулу представить как сочетание ионов, то под влиянием различных растворителей взаимодействие между этими зарядами различно. Величина, показывающая, во сколько раз уменьшается сила взаимодействия электрических зарядов при переносе их из вакуума в однородную среду, называется **диэлектрической проницаемостью**. Чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем больше степень диссоциации электролита в нем.

Степень диссоциации и константа диссоциации связаны с концентрацией раствора, и эта взаимосвязь выражается уравнением (8.3). Если электролит слабый, то $\alpha \ll 1$, и тогда значением α в знаменателе дроби в выражении $(1 - \alpha)$ можно пренебречь. В этом случае получим следующее выражение:

$$K \approx \alpha^2 C, \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (8.4)$$

Из выражения (8.4) следует, что степень электролитической диссоциации при разбавлении раствора возрастает. Уравнение (8.4) применимо только для бинарных электролитов, т.е. для таких электролитов, которые распадаются на два иона.

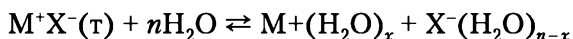
На степень диссоциации существенно влияет добавление одного электролита к раствору другого электролита, имеющего одноименный ион в своей молекуле. Если в растворе имеется CuCl_2 , то равновесие системы



можно сдвинуть влево увеличением концентрации ионов в правой части. Так, если к раствору CuCl_2 добавить концентрированную HCl , то последняя свяжет почти все ионы Cu^{2+} и сместит равновесие влево.

Следовательно, добавление к раствору одного электролита раствора другого электролита с одноименным ионом уменьшает степень диссоциации первого электролита.

Большинство солей ионизированы как в твердом состоянии, так и в растворах, а некоторые кислоты и основания (HCl , NaOH) почти полностью диссоциируют на ионы при растворении в воде. К подобным веществам законы равновесия неприменимы. Эти законы могут быть использованы для соединений, обладающих очень низкой растворимостью. К таким соединениям (например, AgCl , CuS , PbSO_4) должно быть применено уравнение общего вида:



При растворении твердого вещества в воде процесс растворения прекращается тогда, когда образуется насыщенный раствор. При этом между рас-

творимым веществом и находящимися в растворе частицами данного вещества устанавливается динамическое равновесие. Если речь идет об электролите, то в раствор переходят ионы. Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением

$$K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]},$$

где $[MX]$ — концентрация твердой соли, представляющая собой постоянную величину. Поскольку растворимость вещества MX очень мала, то и концентрация ионов $[M^+]$ и $[X^-]$ в растворе тоже будет незначительна, и их взаимодействие практически отсутствует, поэтому поведение этих ионов можно сравнить с идеальным газом. Процесс растворения ионного соединения MX приводит к гетерогенному равновесию, поэтому при составлении выражения для константы равновесия в него необходимо включать только те вещества, молярная концентрация которых имеет переменное значение. Константа равновесия такого типа запишется так:

$$K = [M^+][X^-]. \quad (8.5)$$

Из этого следует, что в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная:

$$ПР = [M^+][X^-].$$

В общем случае для вещества M_nX_m величина

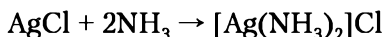
$$ПР = [M]^n[X]^m \quad (8.6)$$

характеризует растворимость труднорастворимого электролита при постоянной температуре и отсутствии в растворе посторонних веществ. Если же в растворе имеются посторонние вещества, то их присутствие сильно влияет на растворимость.

Присутствие одноименных ионов существенно влияет на равновесную систему для слаборастворимых солей. Так, если в раствор, где находится $AgCl$, ввести ионы хлора, то последние способствуют уменьшению концентрации ионов Ag^+ , так как $ПР_{AgCl}$ является постоянной величиной. Поскольку часть ионов Ag^+ , находящихся в растворе, связывается, то растворимость $AgCl$ уменьшается. Следовательно, в присутствии одноименного иона можно достигнуть полноты осаждения малорастворимого соединения (когда количество вещества в растворе не превышает 0,1 мг).

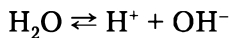
Присутствие посторонних электролитов в растворе может вызвать увеличение растворимости труднорастворимого осадка. Это явление получило название **солевого эффекта**, причиной которого является усиление электростатического взаимодействия между ионами, вследствие чего концентрация ионов растворяемого вещества уменьшается, что, в свою очередь, смещает равновесие в сторону образования ионов, и осадок начинает растворяться.

Увеличение растворимости может быть достигнуто и за счет комплексообразования труднорастворимого соединения с другим веществом, введенным в раствор. Так, осадок $AgCl$ легко растворится в растворе аммиака вследствие реакции комплексообразования:



8.3. Ионизация воды. Водородный показатель

В чистой воде очень незначительная часть молекул H_2O диссоциирована на ионы:



Согласно уравнению равновесия можно записать выражение для константы равновесия процесса диссоциации воды, которую принято называть константой ионизации воды:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 22°C константа ионизации воды равна $1,80 \cdot 10^{-16}$, т.е. из 555 000 000 молекул воды диссоциирует только одна, следовательно, концентрация недиссоциированных молекул H_2O настолько велика, что ее можно считать практически постоянной. Поэтому приведенное уравнение обычно упрощают, и оно приобретает вид

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (8.7)$$

Постоянная $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется **ионным произведением** воды. Молярная концентрация воды равна 55,5 моль/л ($1000 : 18,02$), из уравнения диссоциации воды следует, что концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ равны, тогда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,80 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Подставляя это значение в уравнение для $K_{\text{H}_2\text{O}}$, получим

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Из равенства концентраций H^+ и OH^- чистой воды следует, что кислотные и основные свойства воды выражены в одинаковой степени, а так как каждый H^+ -ион нейтрализует только один OH^- -ион, то вода нейтральна. Если к воде добавить кислоту, то вследствие этого концентрация $[\text{H}^+]$ в растворе увеличится и поэтому она не будет равна концентрации $[\text{OH}^-]$, а будет выше:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]},$$

поэтому так как $[\text{H}^+]$ увеличилась (добавили кислоту), то $[\text{OH}^-]$ уменьшилась. Если к воде добавить основание, то оно поставит ионы OH^- , следовательно,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]},$$

концентрация $[\text{H}^+]$ при этом уменьшается.

Таким образом, при нарушении равенства $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ увеличение $[\text{H}^+]$ приводит к уменьшению $[\text{OH}^-]$, а увеличение $[\text{OH}^-]$ приводит к уменьшению $[\text{H}^+]$.

Увеличение концентрации $[\text{H}^+]$ (добавление кислоты) обуславливает появление кислотных свойств раствора, а увеличение концентрации $[\text{OH}^-]$ (добавление щелочи) — появление основных свойств раствора:

$[H^+] = [OH^-]$ — среда нейтральная;

$[H^+] > [OH^-]$ — среда кислая;

$[H^+] < [OH^-]$ — среда щелочная.

Из этого следует, что растворы называются нейтральными в том случае, если концентрация водородных ионов и концентрация гидроксильных ионов одинакова и равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Однако следует иметь в виду, что $K_{H_2O} = 10^{-14}$, и как бы ни менялись концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$, их произведение остается постоянным, равным 10^{-14} . Поэтому, зная концентрацию одного из ионов, легко рассчитать концентрацию другого иона. Следовательно, степень кислотности или щелочности любого раствора может быть количественно выражена через концентрацию одного из ионов, чаще всего — ионов водорода. В 1909 г. С. П. Л. Сорензеном было предложено применять вместо подлинных значений $[H^+]$ и $[OH^-]$ их отрицательные логарифмы, чтобы избавиться от отрицательных степеней в значениях $[H^+]$ и $[OH^-]$. Отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе называется **водородным показателем** и обозначается рН:

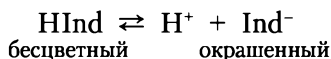
$$pH = -\lg[H^+].$$

Отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов в растворе называется **гидроксильным показателем** и обозначается рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Для чистой воды $pH = -\lg[10^{-7}]$, т.е. $pH = 7$. При увеличении $[H^+]$ уменьшается рН; при увеличении $[OH^-]$ увеличивается рН. Так как $K_{H_2O} = 10^{-14}$, то в нейтральном растворе $pH = 7$; в кислой среде $pH < 7$; в щелочной — $pH > 7$. Если, например, $pH = 4$, то $pOH = 14 - 4 = 10$.

Для определения рН используют **индикаторы** — вещества органической природы, которые изменяют свою окраску в растворах в зависимости от реакции среды. Эти соединения, например фенолфталеин, метиловый оранжевый, представляют собой слабые кислоты или основания, которым в молекулярной форме присуща окраска, не совпадающая с окраской их ионной формы. Представим, что индикатор является слабой кислотой, тогда в водном растворе наблюдается равновесие:



Если этот раствор подкислить (увеличить концентрацию ионов H^+), то равновесие сместится в сторону $HInd$, т.е. будет наблюдаться окраска, присущая молекулярной форме $HInd$. Если же к раствору добавить какое-нибудь основание, то концентрация H^+ снижается ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), поэтому равновесие сдвигается вправо, т.е. в сторону окрашенной ионизированной формы индикатора Ind^- .

8.4. Представления о кислотах и основаниях

С появлением теории электролитической диссоциации возникла возможность классификации кислот и оснований. Согласно представлениям С. А. Аррениуса кислотой следует считать электролиты, которые при диссоциации образуют только катионы водорода, а основанием — вещества, об-

разующие в водном растворе только гидроксид-анионы OH^- . Вещества, которые в водных растворах способны в зависимости от условий высвободить как ионы H^+ , так и ионы OH^- , называются амфотерными. Определения Аррениуса явились важной основой для дальнейшего развития теории кислот и оснований. Однако эти определения имеют ряд существенных недостатков, основным из которых следует считать ограниченность их применения только к водным растворам электролитов.

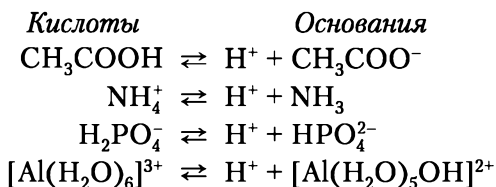
Последующие исследования показали, что большинство реакций протекает с участием электролитов в неводных растворителях или вообще в отсутствие растворителя. Кроме того, известны соединения, которые не подходят под определения кислот и оснований по Аррениусу, однако проявляют кислотные или основные свойства.

Протолитическая теория Брёнстеда — Лоури. Данная система представлений характеризует кислоты как вещества, отдающие протоны (доноры протонов), а основания — как вещества, способные соединяться с протонами (акцепторы протонов). Из этого следует, что реакция нейтрализации сводится к переносу протонов от кислоты к основанию. Теряя протон, кислота превращается в основание, поскольку в результате обратной реакции образовавшееся вещество может присоединить протон. Аналогично основание, присоединив протон, становится кислотой. Такая взаимосвязь между кислотами и основаниями может быть выражена уравнениями, сумма которых представляет собой реакцию нейтрализации:

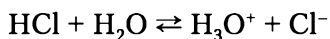
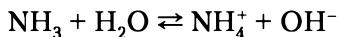


Таким образом, реакция нейтрализации может рассматриваться как процесс, в котором имеет место конкуренция за обладание протоном.

Вещества A_1 и B_1 называют сопряженной системой или парой, поскольку кислота A_1 , теряя протон, образует сопряженное ей основание B_1 , а основание B_2 образует сопряженную ему кислоту A_2 за счет присоединения протона. Кислотами и основаниями могут быть нейтральные молекулы, положительные или отрицательные ионы, например:



Из представлений Брёнстеда — Лоури следует, что вода, как и многие другие вещества, способны не только отдавать, но и присоединять к себе протоны, обладает амфотерными свойствами. В присутствии более сильных оснований вода ведет себя как кислота, а в присутствии более сильных кислот — как основание:



Положения равновесия зависят от относительной протонодонорной способности участвующих в реакции веществ. Так, для HCl равновесие сильно смещено вправо, поскольку HCl — лучший донор протонов, чем образующийся H_3O^+ ; хлорид-ион — худший акцептор протонов, чем вода. Cl^- представляет собой слабое основание, сопряженное сильной кислоте HCl, поскольку последняя является слабым акцептором протонов. При наличии же NH_3 слабой кислоты H_2O отвечает сильное сопряженное основание OH^- .

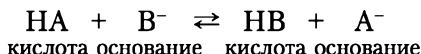
Согласно представлениям Брёнстеда — Лоури сила кислоты определяется **константой кислотности** K_a , или K_{κ} , а сила основания — константой основности K_b , или $K_{\text{осн}}$. Исходя из равновесия



имеем

$$K_a = [\text{H}^+] \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8.8)$$

Для осуществления этого равновесия в растворе необходимо присутствие акцептора протона, благодаря которому осуществляется переход протона от кислоты к основанию:



Реакции данного типа называются **протолитическими**, количественная сторона которых характеризуется константой равновесия (константой протолиза):

$$K_{\pi} = \frac{[\text{HB}][\text{A}^-]}{[\text{B}^-][\text{HA}]} \quad (8.9)$$

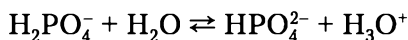
Значения K_a для HA и HB можно определить следующим путем:

$$K_1 = [\text{H}^+] \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad K_2 = [\text{H}^+] \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]};$$

тогда

$$K_{\pi} = \frac{K_1}{K_2}.$$

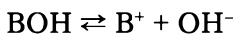
Так, для реакции



получаем

$$K_{\pi} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}}}{K \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{HPO}_4^{2-}}},$$

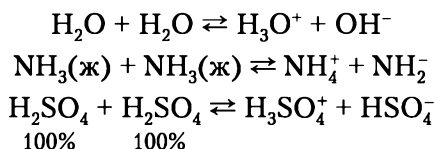
т.е. константа выражается через отношение констант кислотности соответствующих брэнстедовских кислот. Сила основания определяется константой основности K_b , которая соответствует равновесию



и равна

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}. \quad (8.10)$$

Определение для системы растворителей. Этим определением пользуются в тех случаях, когда для растворителя наблюдаются в заметной степени процессы аутоионизации независимо от того, участвуют в этом процессе протоны или нет. Согласно этому определению под кислотой понимают вещество, способное к образованию катиона, характерного для данного растворителя, а под основанием — вещество, способное к образованию аниона, характерного для данного растворителя. Например:



Вещества, которые при растворении повышают концентрацию собственных катионных частиц растворителя, являются кислотами, а те, которые увеличивают концентрацию анионных частиц растворителя, — основаниями.

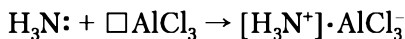
Большинство химических реакций и изучение свойств многих веществ проводят в среде того или иного растворителя, поэтому важно знать свойства растворителя. Растворители, содержащие протоны и обладающие более или менее сильными кислотными свойствами, а также способные к ионизации, называются **протонными растворителями**. Для них характерен автопротолиз (H_2O , H_2SO_4 и т.д.). В протонных растворителях частицы растворяемого вещества окружены не только молекулами растворителя, но и катионами и анионами, образовавшимися при автопротолизе растворителя.

К так называемым **апротонным растворителям** относятся неполярные или слабо полярные недиссоциирующие жидкости, которые сольватируют слабо (CCl_4 , C_6H_6 и др.); неионизированные, но сильно сольватирующие полярные растворители (диметилформамид, диметилсульфоксид и др.), а также сильно полярные аутоионизированные растворители (POCl_3 , BrF_3 и др.).

Протолитическая теория значительно расширяет перечень кислот и оснований, однако и она имеет ряд недостатков, главный из которых — неспособность объяснить кислотно-основные свойства апротонных веществ.

Электронная теория Льюиса. Гилберт Ньютон Льюис предложил более общее определение: кислота — это вещество, которое принимает электронную пару и является акцептором; основание — это вещество, которое предоставляет электронную пару и является донором.

Взаимодействие между кислотой и основанием согласно этому определению заключается в возникновении ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:

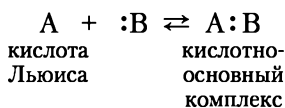


Аммиак, имеющий неподеленную пару электронов, является основанием, а координационно-ненасыщенная молекула AlCl_3 — кислотой.

На основании определений Льюиса частицы типа NH_3 , CN^- , F^- , Cl^- , SO_3^{2-} и др. следует рассматривать как основания, а все ионы металлов — как кислоты. Степень сродства иона металла к лиганду называется **льюисовской кислотностью**, а тенденция лиганда образовывать связи с ионом металла — **льюисовской основностью**. Силы кислот и оснований Льюиса могут меняться в зависимости от природы партнера.

В настоящее время электронная теория кислот и оснований является наиболее универсальной.

Теория жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО). Принцип, разработанный Р. Пирсоном, по сути является обоснованием кислотно-основного взаимодействия на основе учета химического состава и электронного строения вещества, а также сравнительной устойчивости образуемых ими комплексов кислота-основание:



Данный принцип постулирует, что жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями.

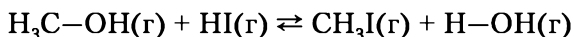
Жесткие кислоты — это акцепторы, характеризующиеся низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и низкой энергией свободных граничных орбиталей; трудно восстанавливаются (H^+ ; Li^+ ; Na^+ ; K^+ ; RCO^+ ; CO_2).

Жесткие основания — это доноры, характеризующиеся низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и низкой энергией занятых граничных орбиталей; трудно окисляются (H_2O ; OH^- ; F^- ; R-OH ; RO^- ; R-O-R ; R-NH_2 ; RCOO^-).

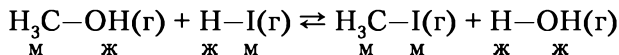
Мягкие кислоты — акцепторы с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко восстанавливаются, а их свободные граничные орбитали характеризуются высокой энергией (CH_3Hg^+ ; Cu^+ ; Ag^+ ; R^+ ; RO^+ ; RHal).

Мягкие основания — доноры с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко окисляются, а их занятые граничные орбитали имеют высокую энергию (H^- ; I^- ; CN^- ; CO ; R_2S ; R^- ; C_2H_4 ; C_6H_6).

С учетом такого подхода к понятиям «кислота» и «основание» можно, например, прогнозировать возможное смещение равновесия реакции между метанолом и иодоводородом в газовой фазе:



Метанол и метилиодид следует рассматривать как продукт взаимодействия мягкой кислоты — $^+\text{CH}_3$ с основаниями: в одном случае жестким — OH^- ; во втором мягким — I^- . Тогда согласно принципу взаимодействия «мягкий — мягкий» и «жесткий — жесткий» равновесие будет сдвинуто вправо:



Ионы металлов обладают различным сродством к лигандам, поэтому их принято делить на две группы. Металлы одной группы образуют наиболее устойчивые связи по донорно-акцепторному механизму с легкими лигандами. Прочность этой связи ослабевает по мере увеличения массы лиганда (например, F^- , Cl^- , Br^- , I^- или в лигандах типа R_3N , R_3P , R_3As , R_3Sb).

Для металлов другой группы характерна противоположная тенденция.

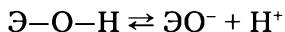
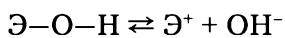
К первой группе относятся ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также Ti^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} .

Ко второй группе главным образом относятся наиболее тяжелые ионы металлов, например Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Cu^+ , а также низкозарядные ионы металлов.

Ионы металлов (кислоты), относящиеся к первой группе, компактны и не очень склонны к поляризации, преимущественно взаимодействуют с небольшими слабо поляризуемыми лигандами (основаниями). Такие основания и кислоты являются жесткими. Ионы металлов второй группы, а также лиганды, с которыми они взаимодействуют, характеризуются большим объемом и легкой поляризуемостью. Эти кислоты и основания являются мягкими.

8.5. Кисотно-основная ионизация. Нейтрализация

Электролитическая диссоциация гидроксидов зависит от природы и полярности связей. Так, в гидроксиде ЭОН диссоциация может протекать в двух направлениях:



Так как полярность связей определяется сродством к электрону, электроотрицательностью, размерами и зарядом ионов, то щелочные, щелочно-земельные металлы, а также переходные элементы в низших степенях окисления (о степенях окисления подробнее см. в гл. 9) образуют ионы сравнительно большого размера и с малым зарядом. По этой причине связь $Э-O$ обладает малой прочностью и диссоциация ЭОН идет преимущественно по типу оснований, т.е. с отщеплением гидроксид-аниона.

По мере возрастания степени окисления увеличивается заряд $Э$, и поэтому диссоциация идет преимущественно по типу кислот, т.е. с отщеплением иона водорода. Происходит это по той причине, что связь $Э-O$ становится более прочной, а связь $O-H$ ослабевает вследствие смещения электронной плотности к атому кислорода. Если же прочность связей $Э-O$ и $O-H$ сравнительно одинакова, то диссоциация гидроксида ЭОН может протекать как по типу оснований, так и по типу кислот, т.е. гидроксид является амфотерным.

Внутри периодов наблюдаются другие закономерности. Так, в третьем периоде от натрия к хлору радиусы ионов уменьшаются, а степень окисления в соединениях типа ЭОН возрастает от +1 до +7. В связи с этим поляризующее действие ионов элементов возрастает слева направо. Поэтому гидроксид $NaOH$ обладает типичными основными свойствами, в то время как $HClO_4$ является типичной кислотой. Если элемент образует различные гидрокси-

ды в зависимости от степени окисления (например, $\overset{+2}{\text{Mn}}(\text{OH})_2$, $\overset{+3}{\text{Mn}}(\text{OH})_3$, $\overset{+4}{\text{Mn}}(\text{OH})_4$, $\overset{+6}{\text{H}_2\text{MnO}_4}$, $\overset{+7}{\text{HMnO}_4}$), то в соединениях с низшими степенями окисления элемента более выражены основные свойства, а в соединениях с высшими степенями окисления преобладают кислотные свойства. Следовательно, с возрастанием степени окисления и уменьшением ионного радиуса основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные увеличиваются.

Для двух типов реакции вещества ЭОН запишем выражение для константы диссоциации (ионизации):

$$\text{Э}^+ + \text{ОН}^- \rightleftharpoons \text{ЭОН} \rightleftharpoons \text{ЭО}^- + \text{H}^+$$

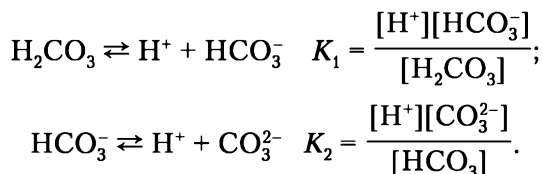
$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Э}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{ЭОН}]}; \quad K_{\text{к}} = \frac{[\text{ЭО}^-][\text{H}^+]}{[\text{ЭОН}]}.$$

Исходя из уравнения реакции найдем отношение $K_{\text{осн}}$ к $K_{\text{к}}$:

$$\frac{K_{\text{осн}}}{K_{\text{к}}} = \frac{[\text{Э}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{ЭО}^-][\text{H}^+]}. \quad (8.11)$$

Из уравнения (8.11) следует, что если $K_{\text{осн}}/K_{\text{к}} \gg 1$, то диссоциация в растворе идет по основному типу, поэтому концентрация ионов ОН^- больше концентрации гидратированных ионов H^+ . Наоборот, когда $K_{\text{осн}}/K_{\text{к}} \ll 1$, то диссоциация протекает по кислотному типу, а в растворе концентрация гидратированных ионов H^+ будет больше, чем ионов ОН^- . Если же $K_{\text{осн}}/K_{\text{к}} \approx 1$, то диссоциация может одновременно протекать как по основному, так и по кислотному типу, что указывает на амфотерность гидроксида.

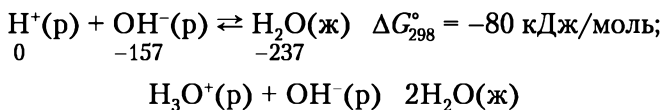
Кислоты, у которых имеется больше одного ионизируемого протона (H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4 , H_2CO_3 и т.д.), называются **многоосновными**. Диссоциация таких кислот осуществляется в несколько стадий. Такой процесс называется ступенчатой диссоциацией. Например, для угольной кислоты выражения для констант равновесия запишутся так:



Таким образом, значение K может быть определено для каждой стадии диссоциации. Полная константа определяется из уравнения

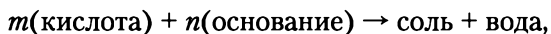
$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}.$$

Реакция нейтрализации между сильными кислотами и сильными основаниями (щелочами) протекает так, что изменение ΔG реакции соответствует протеканию одного и того же процесса:



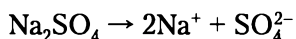
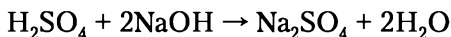
Реакции нейтрализации, в которых одно из исходных веществ является слабым электролитом и одно из образующихся веществ — малодиссоциирующим соединением, протекают не до конца. При этом они доходят до состояния равновесия, при котором получающаяся соль сосуществует с кислотой. В реакциях нейтрализации, варьируя эквивалентными количествами кислоты и основания, можно получать соли различных типов.

Если образование соли представить в виде схемы

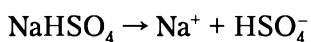
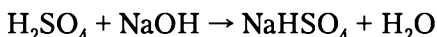


где m и n — соответствующие эквивалентные количества кислоты и основания, то исходя из соотношения этих соединений имеем соли:

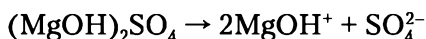
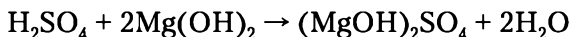
$m = n$ — образуются средние соли



$m > n$ — образуются кислые соли:

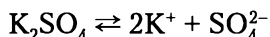


$m < n$ — образуются основные соли:

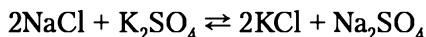


8.6. Ионообменные реакции

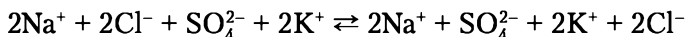
Чтобы выяснить, каким образом, например, молекулы NaCl и K_2SO_4 могли бы взаимодействовать в водных растворах и что при этом должно образоваться, рассмотрим вначале диссоциацию этих веществ:



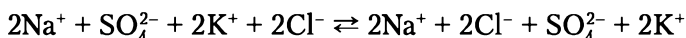
Оба вещества легко растворимы в воде и являются сильными электролитами. Их ионы сталкиваются в различных комбинациях: Na^+ с SO_4^{2-} , Na^+ с Cl^- , K^+ с Cl^- , K^+ с SO_4^{2-} . Возможность образования в растворе каждого из четырех веществ можно представить уравнением реакции:



Если смешать растворы этих веществ, то никаких внешних изменений не наблюдается, т.е. получится такой раствор, где одновременно будут присутствовать все ионы:



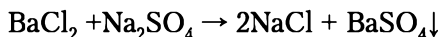
При смешении растворов Na_2SO_4 и KCl картина аналогичная:



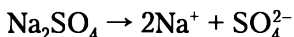
Это показывает, что если смешиваются растворы двух сильных электролитов, то при их взаимодействии могут образоваться электролиты, которые

тоже хорошо диссоциируют на ионы. Поэтому устанавливается динамическое ионное равновесие. Такие реакции называются **обратимыми**.

Между электролитами возможно и другое взаимодействие, когда образуются слабо диссоциирующие соединения. Например, взаимодействие сульфата натрия (сильный электролит) с хлоридом бария (сильный электролит) приводит к образованию двух веществ — хлорида натрия (сильный электролит) и сульфата бария (недиссоциированное соединение), выпадающего в осадок:

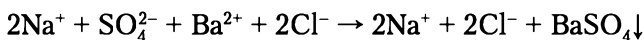


Диссоциация исходных и конечных продуктов:

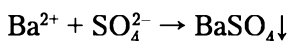


BaSO_4 — недиссоциированное соединение, практически нерастворимо в воде.

Обменные реакции могут быть записаны в виде полных и сокращенных ионных уравнений. **Полное ионное уравнение** этой реакции запишется так:

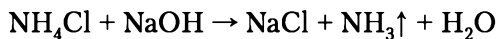


Итак, взаимодействуя между собой, ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} образуют недиссоциированное соединение BaSO_4 :

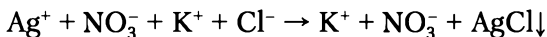
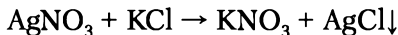


Эта реакция является необратимой, а такое ее представление называется **сокращенным ионным уравнением**.

Из рассмотренных примеров следует, что в ионообменных процессах реакции между ионами идут в сторону образования малорастворимых веществ. Уменьшение концентрации тех или иных ионов в растворе, обуславливающее смещение равновесия, происходит не только при образовании малорастворимого соединения, но и в результате образования летучих соединений:

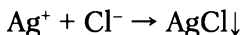


При составлении уравнений ионных реакций вещества, нерастворимые в воде, а также вещества, не диссоциирующие или слабо диссоциирующие, записываются в молекулярной форме, а все остальные — в ионной форме. Например:

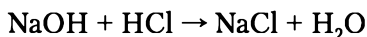
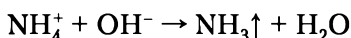
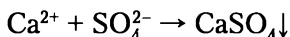
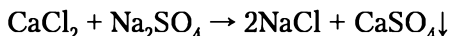


Исходные вещества AgNO_3 и KCl , а также один из продуктов реакции — KNO_3 диссоциированы на ионы, так как являются сильными электролитами. В необратимое химическое взаимодействие вступили только ионы Ag^+ и Cl^- , в результате чего образовалось нерастворимое соединение AgCl . Ионы K^+ и NO_3^- остаются в растворе, следовательно, на протекание

реакции они не влияют. Исключив их, получим сокращенное ионное уравнение:



Следовательно, ионные реакции, протекающие в сторону образования осадков (труднорастворимых веществ), газов (легколетучих веществ), слабых электролитов (плохо диссоциирующих соединений), проходят до конца:



8.7. Гидролиз солей

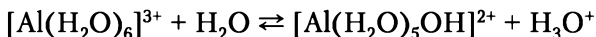
При растворении многих солей в воде происходит химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды H^+ и OH^- , в результате чего образуются слабые электролиты. В растворе в зависимости от природы исходной соли накапливаются либо H^+ , либо OH^- . При этом раствор соответственно приобретает кислую или щелочную реакцию. Процесс взаимодействия ионов соли с водой, приводящий к образованию слабого электролита, называется **гидролизом**.

Гидролиз представляет собой обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды. Сущность этого процесса заключается в том, что катион соли (слабое основание) или ее анион (слабая кислота) связывает соответственно OH^- или H^+ с образованием слабого электролита (основания или кислоты).

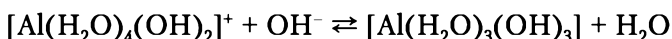
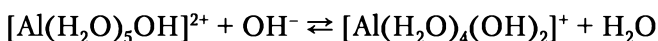
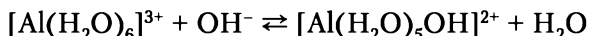
В водных растворах взаимодействие катионов с молекулами воды приводит к их гидратации с образованием аквакатионов, поэтому, когда говорят о гидролизе аквакатионов, подразумевается процесс отщепления протонов от гидратированного катиона:



Например:



Из приведенных уравнений ясно, что поскольку гидролиз аквакатиона сопровождается отщеплением протона, то равновесие можно сместить вправо добавлением какого-нибудь растворимого основания. Такое смещение равновесия приводит к последовательному отщеплению трех протонов, вследствие чего в растворе образуется выпадающий в осадок гидроксид алюминия:



Степень гидролиза простых катионов связана с ионным потенциалом и сильным поляризующим действием катиона металла: чем больше ионный потенциал катиона металла, тем больше степень гидролиза; чем больше размер катиона и меньше его заряд, тем слабее он гидролизуется. Например, большие однозарядные катионы Na^+ и K^+ наряду с другими катионами щелочных металлов обладают очень небольшими ионными потенциалами, поэтому практически не гидролизуются в водных растворах.

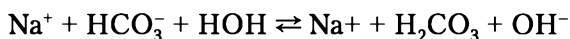
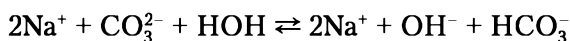
Катионы металлов гораздо меньших размеров, но обладающие большим зарядом и, следовательно, большим ионным потенциалом, подвержены гидролизу в гораздо большей степени. Добавление сильного основания смещает равновесие вправо, вследствие чего гидролиз усиливается.

Анионы, как и катионы, подвергаются гидролизу, только если ион обладает сильным поляризующим действием. Многоатомные анионы обычно называют оксоанионами. Простейшие оксоанионы описываются общей формулой ЭO_m^{n-} , где центральный атом Э представляет собой металлический или неметаллический элемент (например: CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , MnO_4^- и т.д.). Он связан с атомами кислорода, и заряд аниона в целом зависит от степени окисления центрального атома и числа атомов кислорода, присоединенных к этому атому. Один и тот же элемент в зависимости от положения в периодической системе элементов Менделеева может образовывать различное число оксоанионов, например: $\text{S} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$; SO_4^{2-} ; $\text{Cl} \rightarrow \text{ClO}^-$; ClO_2^- ; ClO_3^- и ClO_4^- .

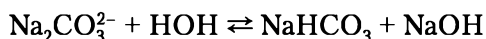
Если соли рассматривать как продукт взаимодействия кислоты с основанием, то в зависимости от этого их можно разделить на четыре типа: соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой; соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой; соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой; соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты. Вследствие этого равновесие ионов H^+ и OH^- в воде не нарушается, поэтому в растворах таких солей среда остается нейтральной ($\text{pH} \approx 7$).

Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, иначе называется гидролизом по аниону. Рассмотрим в качестве примера гидролиз Na_2CO_3 . При растворении этой соли в воде ионы CO_3^{2-} связываются с водородными ионами воды, образуя недиссоциирующие ионы HCO_3^- :



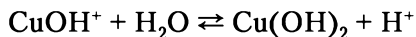
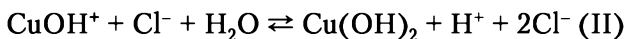
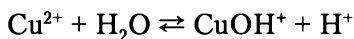
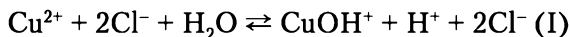
В молекулярной форме уравнение гидролиза выглядит так:



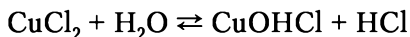
Таким образом, каждый ион водорода нейтрализует одну единицу отрицательного заряда иона кислотного остатка CO_3^{2-} , а из молекулы воды высвобождается ион OH^- . Этот ион, будучи в избытке, обуславливает щелоч-

ность реакционной среды, так как первая ступень гидролиза соли сильно выражена ($\text{pH} > 7$). Следовательно, растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеют щелочную реакцию.

Гидролиз **соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой**, иначе называют гидролизом по катиону. Рассмотрим гидролиз CuCl_2 . Течение гидролиза обусловлено образованием очень слабо диссоциирующих ионов OH^- :



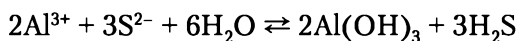
В молекулярной форме уравнение гидролиза выглядит так:



В этой реакции гидролиза первая ступень более выражена, вследствие чего в растворе наблюдается избыток ионов водорода. Следовательно, растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз **соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой**, называют гидролизом по катиону и аниону. В полностью ионизированной соли слабого основания и слабой кислоты, например в сульфиде алюминия Al_2S_3 , с точки зрения протолитической теории катион ведет себя как кислота, а анион — как основание.

Следовательно,



При кипячении раствора гидролиз усиливается, и реакция практически идет до конца; pH среды определяется относительной силой оснований и кислот и может быть либо нейтральной, либо незначительно смещенной в ту или иную сторону, т.е. слабокислой или слабощелочной.

Если соль образована однозарядным катионом (анионом) и многозарядным анионом (катионом), то гидролиз протекает ступенчато. Например, кислые соли, образующиеся в результате первой ступени гидролиза по аниону, могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако последующие ступени гидролиза выражены гораздо слабее, поэтому распад по второй ступени происходит в меньшей степени, чем по первой, и т.д. При переходе от одной ступени к другой уменьшается константа диссоциации, т.е. соблюдается неравенство $K_1 > K_2 > K_3$. Энергия, необходимая для отщепления иона от нейтральной молекулы, минимальна и увеличивается при диссоциации по каждой следующей ступени. Например, поскольку ион HCO_3^- диссоциирует слабее, чем H_2CO_3 , то при гидролизе Na_2CO_3 он и образуется в первую очередь.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза α , и константой гидролиза K_h .

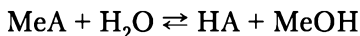
Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, называется **степенью гидролиза**:

$$\alpha_r = \frac{N_{\text{гидр}}}{N_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (8.12)$$

где $N_{\text{гидр}}$ — число молекул, подвергшихся гидролизу; $N_{\text{исх}}$ — их исходное число.

В растворах умеренной концентрации α_r при комнатной температуре невелика. Для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю. Когда соль образована слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, то α_r составляет около 1%.

Если представить в общем виде уравнение гидролиза



то для этого равновесия константа равна

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{MeOH}]}{[\text{MeA}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Учитывая, что в разбавленных растворах концентрация воды является практически постоянной величиной, то, обозначив $K(\text{H}_2\text{O}) = K_b$, получим выражение для константы гидролиза соли:

- для соли, гидролизующейся по катиону, $K_r = \frac{K_b}{K_a}$, где K_b — константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе;
- для соли, гидролизующейся по аниону, $K_r = \frac{K_b}{K_a}$, где K_a — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе;
- для соли, гидролизующейся по катиону и аниону, $K_r = \frac{K_b}{K_b K_a}$.

Чем больше значение K_r , тем в большей степени протекает гидролиз. Константа гидролиза связана с константами диссоциации кислоты и основания. Следовательно, значения K_r тем больше, чем меньше константа ионизации кислоты или основания соответственно, поэтому чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли; чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.

На процесс гидролиза значительное влияние оказывают концентрация и температура. В соответствии с принципом Ле Шателье рассмотрим влияние этих факторов на положение гидролитического расщепления. Разбавление раствора равноценно увеличению концентрации одного из реагирующих веществ (в данном случае воды). Следовательно, равновесие смещается вправо, т.е. гидролиз усиливается. Наоборот, гидролиз концентрированных растворов протекает значительно слабее.

Изменение температуры влияет на гидролиз вследствие резкой температурной зависимости степени диссоциации воды. С повышением температуры концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе резко возрастает, вследствие чего увеличивается вероятность связывания их с образованием малодиссоциированной кислоты или основания. Поэтому с повышением температу-

ры гидролиз протекает полнее. Данный вывод подтверждается тем, что реакция нейтрализации экзотермична. Так как гидролиз является противоположным ей процессом, т.е. эндотермичен, то в соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает усиление гидролиза.

Резюме

Водные растворы солей, кислот и оснований характеризуются электрической проводимостью. Вещества, водные растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами, а их распад на ионы — электролитической диссоциацией. Для количественной характеристики процесса диссоциации используют степень диссоциации, по которой определяют силу электролита. Обычно по соотношению концентрации ионов H^+ и OH^- судят о свойствах растворов.

Для более полного представления о кислотах и основаниях широко используют определения для системы растворителей, Льюиса, Брёнстеда — Лоури, а также теории ЖМКО. Важнейшей характеристикой поведения водных растворов солей является их отношение к гидролизу, в зависимости от которого определяется кислотность и (или) щелочность раствора. Количественной характеристикой процесса гидролиза является степень гидролиза.

Вопросы и задания

1. Дайте определение понятиям «электролит», «диссоциация» и «степень диссоциации».
2. Что называется ионным произведением воды и как это связано с водородным показателем?
3. В чем различие понятий «кислота» и «основание» с точки зрения определения Аррениуса, Брёнстеда — Лоури и Льюиса?
4. Что такое жесткие и мягкие кислоты и основания?
5. В чем особенность электролитической диссоциации амфотерных гидроксидов; от чего она зависит?
6. Какие ионообменные реакции принято называть обратимыми, а какие протекают до конца?
7. Что такое гидролиз и какой процесс лежит в основе гидролиза?
8. Приведите уравнения гидролиза хлорида алюминия, сульфата цинка, карбоната лития и карбоната меди(II).
9. Какие факторы влияют на процесс гидролиза?

Глава 9

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- понятия «состояние» и «степень окисления»;
- типы окислительно-восстановительных реакций;
- закономерности электролиза;

уметь

- определять степени окисления атомов в молекулах простых и сложных веществ;
- объяснять суть процессов окисления и восстановления;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций методами электронного баланса и полуреакций;

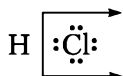
владеть

- навыками определения направления окислительно-восстановительных реакций с использованием значений окислительно-восстановительных потенциалов.
-

9.1. Степень окисления

Когда между атомами в молекуле образуется полярная ковалентная связь, то вследствие смещения связывающих электронов в сторону более электроотрицательного атома у последнего имеется некоторый избыток отрицательного заряда. Более электроположительный атом, наоборот, испытывает дефицит электронов. На примере хлороводорода видно, что атом H несет на себе некоторый положительный заряд, а Cl — такой же отрицательный. Эффективный же заряд на каждом из этих атомов меньше единицы заряда электрона.

Если речь идет о формальном подсчете электронов, принадлежащих в данном случае каждому из атомов, то для упрощения связующую пару электронов приписывают более электроотрицательному атому хлора:



Такое допущение означает, что у хлора стало восемь электронов, а водород лишен своего электрона, т.е. хлору необходимо условно приписать заряд $1-$, а водороду — $1+$.

Условный электрический заряд, который приписывается атому при допущении, что молекула построена по ионному типу, называется **степенью окисления**.

Для молекул с ковалентным типом связи условно считают, что электронные пары, связывающие данный атом с другим атомом, полностью смещены к более электроотрицательному атому.

Данное понятие введено в неорганическую химию для характеристики атома в молекуле. Синонимы степени окисления — **состояние окисления**, **степень окисленности**. Количественно степень окисления атомов характеризуется числом электронов, смещенных от данного атома (или присоединенных к атому). Отсюда следует, что степень окисления может быть *положительная* (если связующее электронное облако смещено, оттянуто от данного атома); *отрицательная* (связующее электронное облако смещено к данному атому) и *нулевая* (связующее электронное облако равномерно распределено между атомами).

В соответствии с правилами номенклатуры степень окисления атомов указывается над символом элемента соответствующей арабской цифрой, перед которой ставится знак «+» или «-».

Например: $\overset{+3}{\text{Fe}}\overset{-1}{\text{Cl}}_3$; $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-2}{\text{O}}_3$; $\overset{0}{\text{N}}_2$; $\overset{0}{\text{O}}_2$; $\overset{-4}{\text{C}}\overset{+1}{\text{H}}_4$; $\overset{+6}{\text{S}}\overset{+2}{\text{O}}_4$; $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-2}{\text{Cl}}\overset{+7}{\text{O}}_4$.

Следует иметь в виду, что степень окисления, будучи условным понятием, не является синонимом кратности связей атома.

Правила определения степени окисления. Состояние окисления можно определить для каждого атома в любом соединении, руководствуясь определенными положениями, суть которых сводится к следующему.

1. В простых веществах (N_2 , Cl_2 , O_2 , H_2 и т.д.) электроны обобществлены поровну одноименными атомами, т.е. нет смещения связующих электронов, поэтому степень окисления атомов равна нулю.

2. Степень окисления одноатомного (простого) иона типа Ca^{2+} совпадает с зарядом иона (+2 в данном случае).

3. Во всех соединениях щелочные металлы имеют степень окисления +1, щелочно-земельные — +2.

4. Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а в солеобразных гидридах (CaH_2 , NaNH_2 и т.д.) степень окисления водорода равна -1.

5. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент; в соединениях с другими элементами он имеет степень окисления -1.

6. Кислород в своих соединениях проявляет преимущественно степень окисления -2. Исключение составляет OF_2 , где степень окисления кислорода +2, а фтора -1. В пероксидах H_2O_2 , Na_2O_2 степень окисления кислорода равна -1. Сера как электронный аналог кислорода способна к образованию персульфидов типа FeS_2 , где степень окисления серы равна -1.

7. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в ион, определяет полный заряд частицы. Это позволяет установить неизвестные степени окисления различных атомов в молекуле. Рассмотрим в качестве примера ион NO_3^- . Согласно принятым правилам степень окисления кислорода равна -2, а всего в этот ион входят три атома кислорода и на них приходится формальный заряд $3 \cdot (-2)$. Следовательно, азот в данном соединении имеет степень окисления +5.

8. В нейтральных молекулах алгебраическая сумма всех степеней окисления равна нулю.

9. Высшая положительная степень окисления атомов элементов определяется номером группы. Исключение составляют элементы 11-й группы (Cu , Ag и Au), O , F , а также металлы 8-й группы. В периодах слева направо положительная степень окисления увеличивается (рис. 9.1).

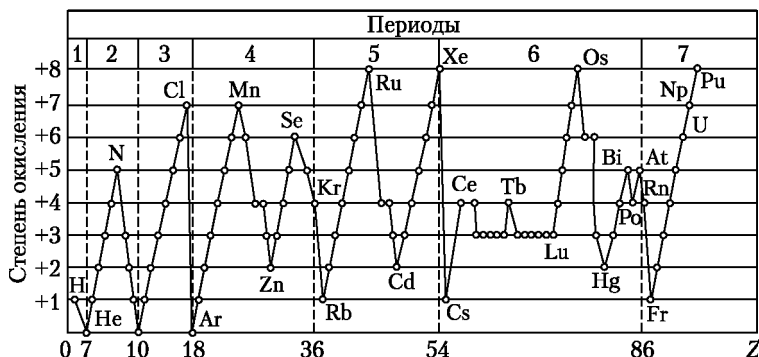
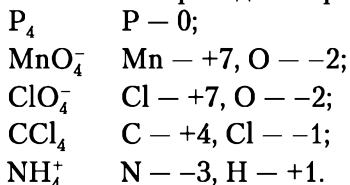


Рис. 9.1. Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

10. При написании уравнений химических реакций всегда должно соблюдаться правило сохранения алгебраической суммы степеней окисления всех атомов. Если у одного компонента реакции степень окисления повышается (процесс окисления), то у его партнера по реакции степень окисления должна понижаться (процесс восстановления). Это означает, что процессы окисления и восстановления взаимосвязаны и компенсируют друг друга.

11. Степень окисления может быть и дробным числом, что иллюстрируется следующими примерами: в KO_2 степень окисления калия — +1, кислорода — $-1/2$; в пропане (C_3H_8) степень окисления углерода — $-8/3$, водорода — +1. Ниже приведены примеры степеней окисления:



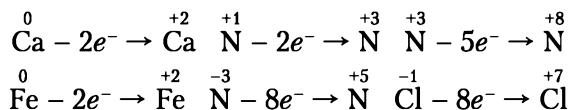
Анализируя важнейшие типы химических реакций, можно сказать, что некоторые из них протекают без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (реакции обмена). Реакции присоединения, разложения и замещения протекают с изменением состояний окисления атомов реагирующих веществ.

Реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов (или ионов) к другим атомам (или ионам), в результате которых изменяется состояние окисления атомов (или ионов), называются **окислительно-восстановительными реакциями**.

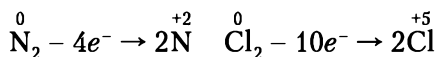
9.2. Сущность окисления-восстановления

Окислением называется процесс, при котором происходит отдача электронов. Степень окисления при этом повышается.

В процесс окисления (равно и в процесс восстановления) могут вовлекаться как ионы, так и нейтральные атомы:

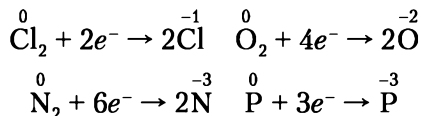


При окислении молекул простых веществ необходимо учитывать количество атомов в окисляемой молекуле и соответственно число отданных электронов:

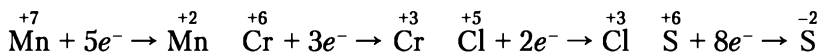


Восстановлением называется процесс, при котором происходит присоединение электронов. Степень окисления при этом уменьшается.

Если в процесс восстановления вовлекается нейтральный атом, то присоединение электронов приводит к образованию отрицательно заряженной частицы, степень окисления которой численно равна количеству присоединенных электронов. Например:



Когда в процессе восстановления участвует положительно заряженная частица, то присоединение электронов приводит к уменьшению степени окисления на столько единиц, сколько было присоединено электронов:



Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**.

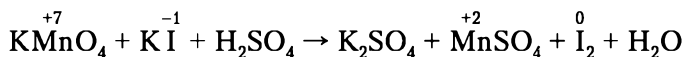
В периодической системе элементов Менделеева в пределах периодов с увеличением заряда ядра от щелочного металла к благородным газам восстановительные свойства уменьшаются и увеличиваются окислительные свойства. Объясняется это уменьшением радиусов атомов, увеличением сродства к электрону и увеличением электроотрицательности.

9.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Реакции окисления-восстановления взаимно обусловлены, неразрывно связаны между собой и не могут рассматриваться изолированно друг от друга. Обычно применяют два метода составления уравнений для реакций окисления-восстановления: метод электронного баланса и метод полуреакций (ионно-электронный метод).

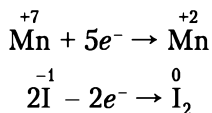
Метод электронного баланса. По этому методу подсчет числа присоединяемых и отдаваемых электронов проводится в соответствии со значениями степеней окисления до и после реакции. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций при этом осуществляется в несколько стадий.

1. Записывают ход реакции с указанием в левой и правой частях степеней окисления атомов элементов, которые участвуют в процессах окисления и восстановления:

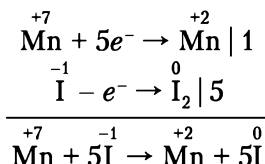


В данном случае степень окисления изменяют только марганец и иод.

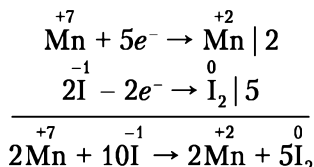
2. Составляют электронные уравнения, т.е. определяют число электронов, приобретаемых или отдаваемых теми атомами или ионами, которые изменяют степень окисления:



3. В левой и правой частях схемы электронных переходов число присоединенных и отданных электронов уравнивают путем введения множителей, определяемых из наименьшего кратного для коэффициентов в процессах окисления и восстановления:

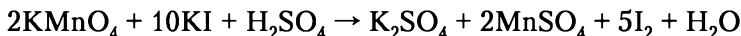


Переход $\overset{+7}{\text{Mn}}$ в $\overset{+2}{\text{Mn}}$ сопровождается присоединением пяти электронов, а переход $\overset{-1}{\text{I}}$ в $\overset{0}{\text{I}_2}$ — потерей одного электрона. Следовательно, на 1 моль ионов Mn(VII) требуется 5 молей ионов I^- . Полученные же множители — 1 для ионов Mn(VII) и Mn(II) и 5 для I^- и I_0 — являются соответствующими коэффициентами при окислителе (KMnO_4) и восстановителе (KI). Здесь необходимо учесть, что в результате реакции образуется 1 моль I_2 , для чего требуется 2 моля ионов I^- , поэтому основные коэффициенты нужно удвоить:

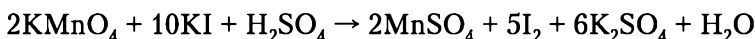


4. Полученные коэффициенты подставляют в уравнение реакции перед соответствующими формулами веществ в левой и правой частях.

Для серной кислоты (в левой части), сульфата калия и воды (в правой части) подсчет коэффициентов проводят путем сравнения количества атомов или ионов в левой и правой частях схемы. Итак, исходя из электронного баланса переносим в схему полученные коэффициенты перед соответствующими компонентами:

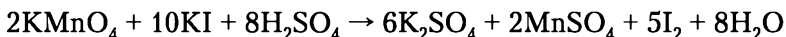


В левой части количество ионов калия соответствует 12, а в правой — 2. Поэтому в правой части перед K_2SO_4 записываем коэффициент 6:

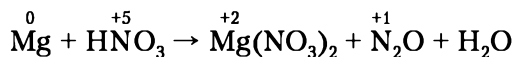


В правой части количество сульфат-ионов равно 8 ($6\text{K}_2\text{SO}_4$ и 2MnSO_4), следовательно, в реакцию должны вступать 8 молей серной кислоты, поэтому перед серной кислотой в левой части подставляем коэффициент 8. Так как

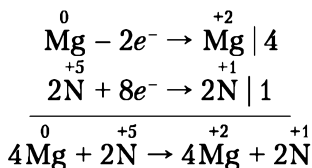
число водородных атомов в левой части теперь равно 16, то перед молекулой воды ставим коэффициент 8. В результате суммарное уравнение запишется:



Иногда способ учета полного изменения степеней окисления не позволяет правильно составлять уравнения реакций, в которых одно из веществ, участвующих в реакции, выполняет сразу две функции — окислителя (или восстановителя) и солеобразователя. Рассмотрим в качестве примера реакцию

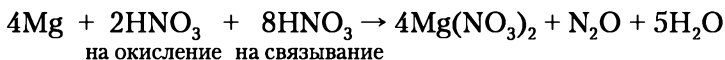


В данном случае магний теряет два электрона, а азот $\overset{+5}{\text{N}}$ в азотной кислоте приобретает четыре электрона:

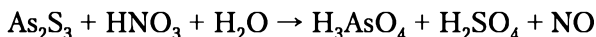


Однако исходя только из этого нельзя правильно составить уравнение реакции. Объясняется это тем, что помимо функции окислителя азотная кислота в то же время связывает ионы $\overset{+5}{\text{Mg}^{2+}}$ в виде нитрата, не изменяя при этом степени окисления азота N . Поэтому коэффициент при HNO_3 в уравнении реакции должен учитывать обе функции азотной кислоты: окислителя и солеобразователя.

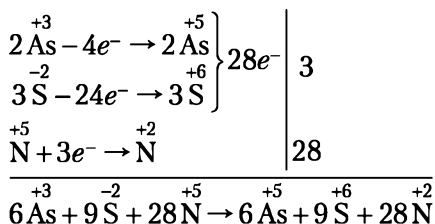
На каждые четыре моля атомов магния должны приходиться два восстанавливаемых моля HNO_3 и еще восемь для связывания четырех ионов Mg^{2+} :



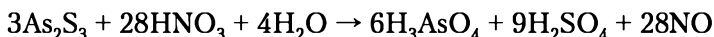
Иногда встречаются реакции, когда число частиц, изменяющих свою степень окисления, больше двух. Здесь определяют общее число электронов, отданных восстановителями, и общее число электронов, принятых окислителями, а в остальном придерживаются описанных выше правил. Например, для реакции



имеем

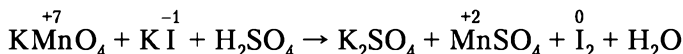


и в результате получаем

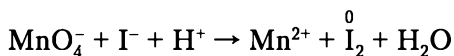


Ионно-электронный метод (метод полуреакций). Этот метод заключается в том, что для окислительного и восстановительного процессов в отдельности записываются так называемые уравнения полуреакций. Запись таких полуреакций и окончательное составление полного уравнения окислительно-восстановительной реакции осуществляется в несколько стадий.

1. В соединениях, участвующих в реакции окисления-восстановления, определяют степень окисления соответствующих атомов:

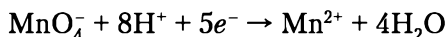


2. Составляют ионную схему реакции:



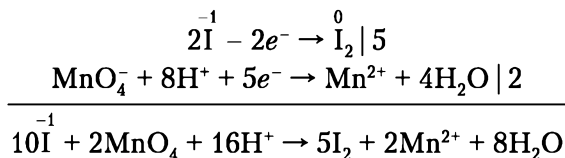
Отсюда следует, что ионы MnO_4^- восстанавливаются до Mn^{2+} , а I^- окисляется до $\overset{0}{\text{I}_2}$.

3. Записывают уравнения полуреакций и уравнивают в их левой и правой частях число атомов каждого элемента, добавляя для баланса атомов необходимые в каждой полуреакции соответствующие вещества. Так, в частной полуреакции восстановления MnO_4^- до Mn^{2+} необходимо для связывания кислорода присутствие ионов H^+ :

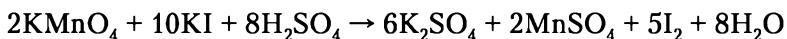


Число электронов, добавляемых к каждой полуреакции, должно быть равно суммарному изменению степеней окисления в соответствующем процессе.

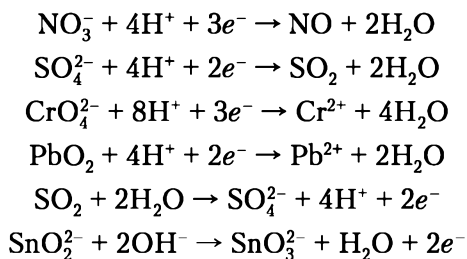
4. Суммируют уравнения обеих полуреакций и получают общее уравнение реакции. При этом исходят из равенства числа отданных и присоединенных электронов:



5. Полученные коэффициенты переносят в основное уравнение перед соответствующими соединениями:



Ниже приведены примеры полуреакций, описывающих действия окислителей и восстановителей:



Из рассмотренных примеров легко убедиться, что метод полуреакций имеет преимущества по сравнению с электронным балансом: позволяет избежать формального представления о степени окисления, составить сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции, а также выявить влияние среды на реакцию. Так, в приведенных реакциях показано, что восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает в кислой среде с участием серной кислоты. Превращение же SO_2 в SO_4^{2-} протекает в нейтральной среде с участием молекул воды, а переход SnO_2^{2-} в SnO_3^{2-} происходит в щелочной среде.

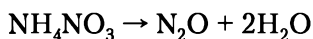
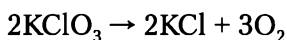
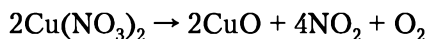
Необходимо отметить, однако, что метод полуреакций применяется для описания окислительно-восстановительных процессов в растворах.

9.4. Типы окислительно-восстановительных реакций

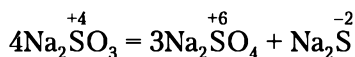
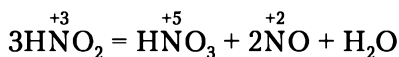
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

Межмолекулярные реакции. Эти реакции протекают с изменением степени окисления атомов в различных молекулах. Этот тип реакций наиболее распространенный и составляет самую обширную группу. Рассмотренные выше примеры реакций относятся к данному типу.

Внутримолекулярные реакции. В реакциях этого типа происходит изменение степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле. Чаще всего по такому механизму протекают реакции термического разложения молекул, например:

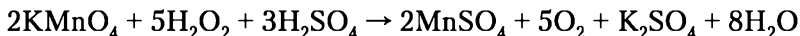


Реакции самоокисления-самовосстановления (реакции диспропорционирования, дисмутации). В реакциях этого типа происходит одновременное уменьшение или увеличение степени окисления атомов одного и того же элемента. Обязательным условием реализации таких окислительно-восстановительных реакций должно быть присутствие в молекуле атома, имеющего степень окисления, промежуточную между минимальной и максимальной степенями окисления. Возможность протекания этих реакций с участием одного и того же атома связана с близкими энергетическими состояниями электронов в атомах, отвечающих разным степеням окисления. Примерами таких реакций могут служить:

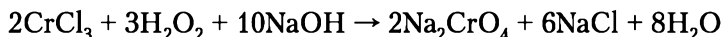


Как проявит себя вещество в данной реакции — окислителем или восстановителем — в большинстве случаев зависит от среды, под влиянием которой может меняться и характер протекания окислительно-восстановительной реакции между одними и теми же реагентами.

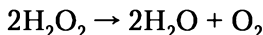
Известно, например, что пероксид водорода H_2O_2 в зависимости от реакции среды может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Так, в реакции с KMnO_4 в присутствии H_2SO_4 пероксид проявляет восстановительные свойства:



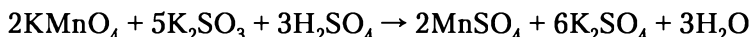
Окислительные свойства пероксид водорода может проявить в щелочной среде:



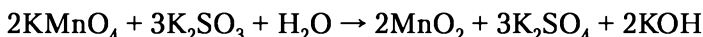
Чистый же пероксид водорода претерпевает реакцию диспропорционирования:



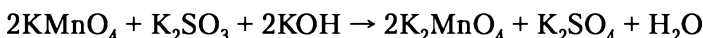
На примере KMnO_4 можно проиллюстрировать реакции, в которых степень восстановления Mn зависит от реакции среды. Если в сернокислой среде к раствору KMnO_4 прилить раствор K_2SO_3 , то реакционная смесь быстро обесцвечивается и Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} :



Если взаимодействие KMnO_4 с K_2SO_3 протекает в нейтральной среде, то Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} и раствор приобретает щелочную реакцию:



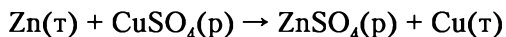
В щелочной среде образуются мanganат-ионы:



9.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

При описании окислительно-восстановительных реакций нельзя ограничиваться лишь качественной стороной протекания процесса, а необходимо уметь и количественно характеризовать его, что позволяет определять направление данной реакции. Для количественной оценки окислительно-восстановительных реакций важное значение имеют такие характеристики, как окислительно-восстановительные потенциалы и определение изменения энергии Гиббса системы.

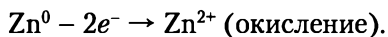
Окислительно-восстановительные потенциалы. Рассмотрим реакцию взаимодействия цинка с раствором сульфата меди:



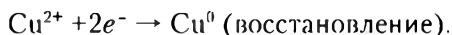
При постоянных температуре и давлении (25°C и $101\,325\text{ Па}$) в соответствии с законом Гесса процесс будет сопровождаться тепловым эффектом:

$$\Delta H = (\Delta H_f)_{\text{ZnSO}_4(\text{р})} - (\Delta H_f)_{\text{CuSO}_4(\text{р})}$$

Цинк как восстановитель отдает электроны. Этот процесс можно изобразить в виде полуреакции



Ион меди как окислитель принимает электроны, что выражается второй полуреакцией



Обе полуреакции протекают в месте соприкосновения цинка с раствором CuSO_4 , и при этом электроны переходят непосредственно от цинка к ионам меди. Данную реакцию можно осуществить и так, чтобы окислительная и восстановительная полуреакции были пространственно разделены. Тогда электроны будут переходить от восстановителя к окислителю по проводнику электрического тока — внешней цепи. Для этого цинковую пластинку погружают в раствор ZnSO_4 , а медную — в раствор CuSO_4 . Если оба полученных полуэлемента соединить трубкой, заполненной токопроводящим раствором, то получится гальванический элемент Даниэля — Якоби (рис. 9.2).

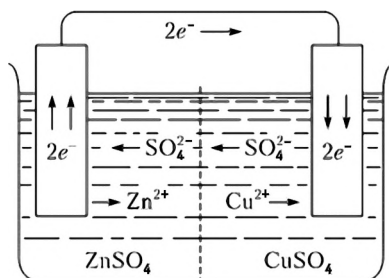
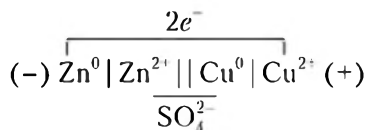


Рис. 9.2. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового гальванического элемента

В первом полуэлементе на цинковом электроде (анод) происходит окисление цинка, а во втором полуэлементе на медном электроде (катод) — восстановление меди. Электроны движутся от цинкового электрода по внешней цепи к медному вследствие возникшей разности потенциалов. При суммировании уравнений обеих полуреакций получим уравнение токообразующей реакции:



Образующиеся в процессе окисления катионы цинка создают в растворе избыточный положительный заряд. Раствор, в котором находится медный электрод, обедняется катионами меди, поэтому этот раствор характеризуется избыточным отрицательным зарядом. В возникшем электрическом поле катионы меди и цинка перемещаются от цинкового электрода к медному, а анионы SO_4^{2-} — от медного к цинковому электроду, что можно представить схемой



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента возникает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции. Движущей силой химической реакции является убыль энергии Гиббса ΔG , которая опре-

деляет максимальную работу химической реакции. При замыкании внешней цепи часть энергии системы расходуется на выделение джоулевой теплоты, не сопровождающееся полезной работой, и процесс протекает необратимо. Максимальную же работу гальванический элемент совершает при обратимом проведении реакции в равновесных условиях. Это возможно тогда, когда ЭДС элемента полностью скомпенсирована внешней ЭДС (равной по величине и противоположной по знаку). При этом изменение свободной энергии определяется произведением протекающего через гальванический элемент электричества на напряжение элемента E :

$$\Delta G = -nFE, \quad (9.1)$$

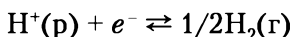
где n — число молей, передаваемых в процессе электронов; F — постоянная Фарадея (величина nF равна количеству электричества).

Если процесс протекает в стандартных условиях (25°C , активность ионов равна 1), то напряжение элемента обозначается E° , а соответствующее изменение энергии — ΔG° . Уравнение (9.1) примет вид

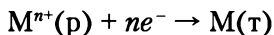
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ. \quad (9.2)$$

Отрицательный знак правой части уравнения (9.2) показывает, что если электрохимический элемент самопроизвольно создает электрическое напряжение, то в результате система должна терять энергию. Величина E° , называемая **стандартным электродным (окислительно-восстановительным) потенциалом**, представляет собой потенциал данного электродного процесса, в котором активность всех участвующих в нем ионов равна 1.

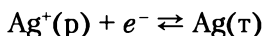
Чтобы определить E° , необходимо иметь другую электродную систему с известным потенциалом. Объединяя две электродные системы в гальваническую ячейку, можно измерить ее ЭДС. В качестве стандартного электрода принята водородная система, состоящая из платиновой черни, насыщенной газообразным водородом. Значения стандартного электродного потенциала растворенных веществ относят к 1 М растворам, а для газообразных соединений — к 101 325 Па. Так как E° для водородного электрода принят равным нулю, то ΔG° реакции



должно быть также условно принято равным нулю. Следовательно, если M^{n+} (окисленная форма системы $\text{M}^{n+}/\text{M}(\text{т})$) является лучшим окислителем (акцептором электронов), чем H_3O^+ , то реакция



сопровождается уменьшением свободной энергии. Стандартный электродный потенциал такой реакции имеет положительное значение (уравнение (9.1)). С другой стороны, если M является лучшим восстановителем, чем водород, то стандартный электродный потенциал такой реакции будет отрицательным. Так, для системы



равновесие смещено в сторону образования металла, поэтому $\Delta G^\circ < 0$ и $E^\circ > 0$; истинное значение $E^\circ = +0,80 \text{ В}$.

Например, у натрия равновесие «металл — ион металла» смещено в сторону иона и $E^\circ = -2,71$ В.

Из этих примеров легко понять, что реакции с участием сильноосновных элементов (Li, K, Na, Ca и т.д.), которые легко отдают электроны (восстановители), характеризуются отрицательным значением E° , в то время как реакциям с участием слабоосновных элементов, имеющих тенденцию к присоединению электронов (окислители), отвечают положительные значения E° . Ряд элементов, расположенных в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, называют **электрохимическим рядом** (табл. 9.1).

В процессах образования катионов в растворе элемент, стоящий выше в этом ряду, будет вытеснять элементы, стоящие ниже.

Из табл. 9.1 ясно, что хлор ($E^\circ = +1,36$) — более сильный окислитель, чем бром ($E^\circ = +1,07$), а цинк ($E^\circ = -0,76$) — более сильный восстановитель, чем свинец ($E^\circ = -0,13$).

Таблица 9.1

Электрохимический ряд

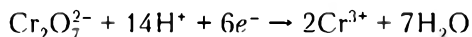
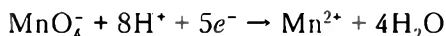
Реакция	E° , В	Реакция	E° , В
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,04	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$	0,00
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,37
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$1/2\text{I}_2 + e^- \rightarrow \text{I}^-$	+0,54
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,85
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$1/2\text{Br}_2 + e^- \rightarrow \text{Br}^-$	+1,07
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$1/2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28	$1/2\text{F}_2 + e^- \rightarrow \text{F}^-$	+2,80
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25		

Если требуется сравнить две окислительно-восстановительные системы и выяснить, в каком направлении может протекать реакция, то необходимо сопоставить их нормальные потенциалы. Система, характеризующаяся более положительным потенциалом, будет играть роль окислителя, т.е. проявлять тенденцию к присоединению электронов. Так, если смешать растворы солей (Sn^{4+} , Sn^{2+}) и (Fe^{3+} , Fe^{2+}), то реакция



пойдет слева направо, так как $E_{\text{Fe}}^\circ > E_{\text{Sn}}^\circ$.

Многие окислители являются анионами кислородсодержащих кислот, и их реакции обычно протекают в кислой среде:



В табл. 9.2 приведены значения восстановительных потенциалов окислительно-восстановительных систем в водных растворах.

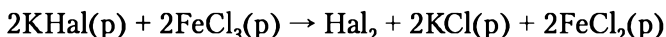
Таблица 9.2

Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах при 25°C

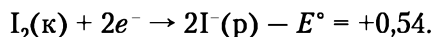
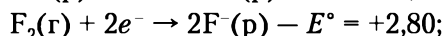
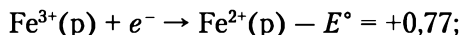
Реакция	E° , В
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
$\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,832
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,132
$\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,512
$\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78

Часто вместо символа E° используют символ ϕ° .

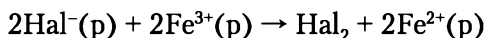
Пользуясь данными табл. 9.1 и 9.2, можно определить, в какую сторону будут протекать реакции с участием FeCl_3 и галогенидами, что представлено в общем виде:



Для пяти возможных электродных реакций находим значения стандартных электродных потенциалов:



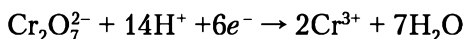
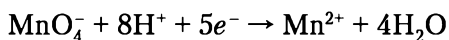
Представим предполагаемую реакцию в ионной форме:



Известно, что самостоятельный переход электронов происходит от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Из этого следует, что первая из этих систем будет восстановителем, а вторая — окислителем. Разность между значениями E° в реакции FeCl_3 с галогенидами будет соответственно равна: для KF $E^\circ = 0,77 - 2,80 = -2,03$ В; для KCl $E^\circ = 0,77 - 1,36 = -0,59$ В; для KBr $E^\circ = 0,77 - 1,07 = -0,30$ В; для KI $E^\circ = 0,77 - 0,54 = +0,23$ В. Как видим, разность между стандартными потенциалами имеет положительное значение только в случае KI , поэтому именно в присутствии иодида калия реакция протекает слева направо, т.е. будет происходить восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Рассмотрим возможность окисления HBr водными растворами KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Для систем



значения E° соответственно равны $+1,51$ В и $+1,33$ В.

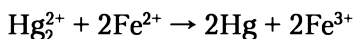
Для реакции $\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$; $E^\circ = +1,07$ В.

Следовательно, оба раствора будут окислять HBr .

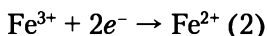
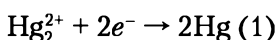
Иногда приходится иметь дело и с такими окислительно-восстановительными реакциями, когда значения E° для окислителя и восстановителя близки между собой. В таких случаях для решения вопроса о направлении реакции необходимо учитывать влияние концентраций окисленной и восстановленной форм соответствующих веществ на электродные потенциалы. Уравнение, связывающее величину электродного потенциала с концентрациями окисленной и восстановленной форм вещества и температурой, имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ок}]^m}{[\text{вос}]^q}, \quad (9.3)$$

где R — молярная газовая постоянная; n — число передаваемых в процессе молей электронов; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея; $[\text{ок}]$ — концентрация окисленной формы; $[\text{вос}]$ — концентрация восстановленной формы; m и q — коэффициенты в уравнении реакции. Используя соотношение (9.3), называемое **уравнением Нернста**, рассмотрим реакцию



которая самопроизвольно может идти в обоих направлениях в зависимости от концентраций ионов железа и ртути. При этом имеют место две электрохимические системы:



Каждому электродному процессу в соответствии с формулой (9.3) отвечают следующие потенциалы:

$$\text{для (1) } E_1 = 0,79 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{2+}];$$

$$\text{для (2) } E_2 = 0,77 + 0,059 \lg \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right].$$

Допустим, что $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O , а $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Подставляя эти данные в соотношения для E_1 и E_2 , получим

$$E_1 = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-1} \approx +0,76 \text{ В};$$

$$E_2 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} \approx +0,59 \text{ В}.$$

Эти данные показывают, что $E_1 > E_2$. Следовательно, реакция протекает слева направо.

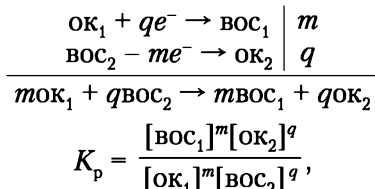
Если представить обратное соотношение концентраций, т.е. $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$, а $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O , то

$$E_1 = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-4} \approx +0,67 \text{ В};$$

$$E_2 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} \approx +0,95 \text{ В}.$$

Имеем $E_1 < E_2$, поэтому реакция протекает справа налево.

Направление и полноту протекания окислительно-восстановительной реакции можно определить исходя из константы равновесия. Так, для процесса, выражаемого следующими двумя полуреакциями:



где m и q — стехиометрические множители окислительно-восстановительной реакции, произведение m и q равно количеству электронов, передаваемых в ходе реакции.

Поскольку в момент равновесия наступает равенство потенциалов окислителя и восстановителя, то, пользуясь уравнением (9.3), можно рассчитать K_p . Обозначим $E_{\text{ок}} = E_1$, а $E_{\text{вос}} = E_2$, т.е. $E_1 = E_2$; тогда в соответствии с уравнением Нернста имеем

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ок}_1]}{[\text{вос}_1]}; \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ок}_2]}{[\text{вос}_2]};$$

$$E_1^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ок}_1]}{[\text{вос}_1]} = E_2^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{ок}_2]}{[\text{вос}_2]}.$$

Подставив значения R , T и F , например, при 25°C , получим

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}_1]}{[\text{вос}_1]} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}_2]}{[\text{вос}_2]},$$

или

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}_2]}{[\text{вос}_2]} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}_1]}{[\text{вос}_1]},$$

откуда следует, что

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}_2][\text{вос}_1]}{[\text{вос}_2][\text{ок}_1]}.$$

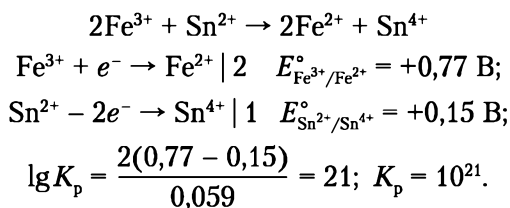
Так как $K_p = \frac{[\text{ок}_2][\text{вос}_1]}{[\text{вос}_2][\text{ок}_1]}$, то

$$\lg K_p = \lg \frac{[\text{ок}_2][\text{вос}_1]}{[\text{вос}_2][\text{ок}_1]} = \frac{nE_1^\circ - nE_2^\circ}{0,059}.$$

Следовательно,

$$K_p = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}}, \quad (9.4)$$

где n — число электронов, передаваемых в процессе. Например, для реакции



Если $K_p > 1$, то реакция протекает в направлении образования ее продуктов, т.е. слева направо. Когда $K_p < 1$, то реакция смещена в сторону исходных веществ.

9.6. Электролиз

Окислительно-восстановительные реакции могут протекать и под действием электрического тока. Большинство электролитов являются проводниками электрического тока только в водных растворах, а некоторые из них (соли и основания) — и в расплавленном состоянии. Для осуществления электролиза к внешнему источнику постоянного тока присоединяют два электрода: к отрицательному полюсу — катод, к положительному — анод, после чего эти электроды погружают в раствор или расплав электролита. При прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита наблюдаются явления, которые можно описать несколькими стадиями:

- положительно заряженные ионы — катионы подходят к катоду;
- отрицательно заряженные ионы — анионы подходят к аноду;
- ток проходит через раствор (или расплав) за счет движения ионов, находящихся в растворе (или расплаве);
- электроны с анионов переходят на анод, вызывая анодную реакцию;
- электроны с катода переходят к катионам, вызывая катодную реакцию.

Следовательно, на аноде идет процесс окисления, так как происходит отдача электронов, а на катоде — процесс восстановления, поскольку осуществляется присоединение электронов к ионам.

Окислительно-восстановительная реакция, происходящая в растворах или расплавах электролитов при прохождении постоянного электрического тока, называется **электролизом**. Количественная сторона электролиза определяется двумя законами Фарадея.

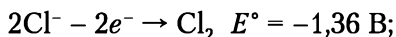
Первый закон Фарадея: *количество выделившегося при электролизе вещества прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.*

Второй закон Фарадея: *равные количества электричества выделяют из различных химических соединений эквивалентные количества вещества.*

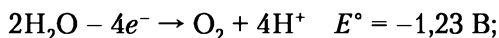
Для выделения одного моль-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96 494 Кл электричества.

Электролиз водных растворов. Электролиз водных растворов солей является гораздо более сложным процессом из-за присутствия воды: имеет место конкуренция ионов, так как в электролизе могут участвовать ионы воды. Здесь одновременно протекают три процесса, но они могут осуществляться по-разному, что показано на примере хлорида натрия:

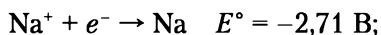
- 1) направленное движение ионов (Na^+ — к катоду; Cl^- — к аноду);
- 2) окисление на аноде:



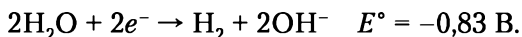
в очень разбавленных растворах возможна реакция окисления



- 3) восстановление на катоде:



или



Если на одном и том же электроде могут осуществляться две реакции и более, то предпочтительней оказывается та, для протекания которой требуется наименьшая ЭДС.

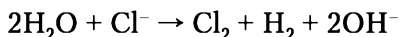
Чтобы это определить, нужно воспользоваться для катионов электрохимическим рядом напряжений металлов (в котором ионы металлов размещены в порядке возрастания окислительной активности). Чем ближе к началу ряда, тем труднее восстанавливается ион металла (труднее принимает электроны). Это относится и к водороду.

Таким образом, при электролизе водных растворов электролитов прослеживаются следующие закономерности:

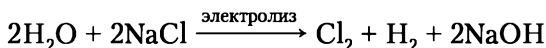
- на катоде, как правило, восстанавливаются ионы металлов, у которых стандартный электронный потенциал (E°) больше, чем у водорода (Cu^{2+} ; Ag^+ ; Hg^{2+} ; Au^{3+});
- на катоде не восстанавливаются катионы Li^{1+} — Al^{3+} и вместо них происходит восстановление молекул H_2O ;
- катионы Mn^{2+} — H^+ восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами H_2O .

Анионы также можно расположить в ряд по возрастанию восстановительной активности: F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} .

Следовательно, при электролизе водного раствора $NaCl$ разрядка ионов самой воды, в частности H^+ , протекает легче, чем разрядка иона Na^+ . По этой причине при электролизе водного раствора $NaCl$ на аноде разряжаются хлорид-ионы Cl^- и выделяется Cl_2 , а на катоде происходит восстановление молекул воды и выделяется H_2 . Ионы же Na^+ не разряжаются. В растворе накапливаются ионы OH^- и Na^+ , что ясно из суммарного уравнения:



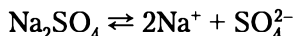
или



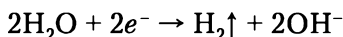
Таким образом, в растворе образуется гидроксид натрия.

Если соль образована активным металлом и кислородной кислотой, то электролиз такой соли протекает иначе, чем это было показано выше.

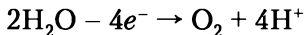
Рассмотрим процесс на примере водного раствора сульфата натрия (платиновые электроды), который диссоциирует:



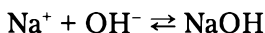
В ходе электролиза на катоде происходит восстановление воды:



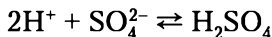
На аноде происходит окисление воды:



Таким образом вблизи катода образовавшийся гидроксид-анион взаимодействует с катионом натрия:

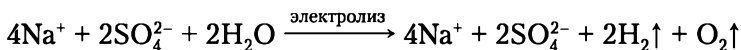


а вблизи анода образующиеся ионы водорода соединяются с сульфат-ионами:

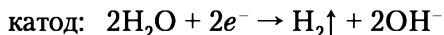


Гидроксид натрия и серная кислота реагируют между собой с образованием сульфата натрия и воды.

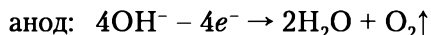
Таким образом, при электролизе водного раствора сульфата натрия суть электролиза практически сводится к разложению воды, и поэтому на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. Катионы же натрия и сульфат-ионы остаются неизменными в растворе и суммарно электролиз описывается схемой



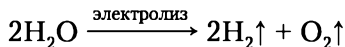
Электролиз водного раствора гидроксида натрия (платиновые электроды) практически сводится к разложению воды, поскольку на катоде происходит восстановление:



На аноде гидроксид-ионы, высвобождающиеся при диссоциации гидроксида калия, окисляются:

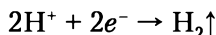


В сокращенном виде

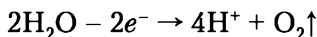


Итак, в результате электролиза определенное количество воды разлагается и вследствие этого концентрация NaOH повышается.

При электролизе водного раствора серной кислоты (платиновые электроды) на катоде восстанавливается водород:

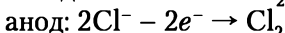
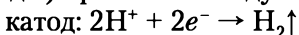


На аноде выделяется кислород:



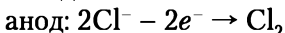
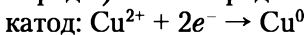
т.е. практически происходит разложение воды, а это приводит к повышению концентрации кислоты.

При электролизе концентрированного раствора HCl (платиновые электроды) протекают следующие процессы:

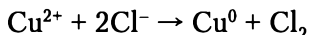


Образующиеся водород и хлор выделяются из раствора.

При электролизе водного раствора CuCl₂ (угольные или платиновые электроды) на электродах протекают следующие реакции:



Суммарная реакция:



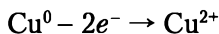
На катоде осаждается металлическая медь, а на аноде выделяется газообразный хлор.

Если в растворе одновременно находятся катионы различных металлов, то при электролизе в первую очередь будут восстанавливаться те катионы, у которых выше стандартный электродный потенциал (см. электрохимический ряд напряжения металлов). Например, при электролизе раствора, содержащего катионы Hg²⁺, Cu²⁺ и Cr³⁺, в первую очередь восстанавливаются катионы Hg²⁺ (φ° = +0,85 В), затем катионы Cu²⁺ (φ° = +0,34 В) и в последнюю очередь — катионы Cr³⁺ (φ° = -0,74 В).

Существенное влияние на процессы электролиза оказывает природа электрода, который используется в качестве анода.

Инертный анод — графит, золото, платина не расходуются, и в этом случае последовательность окисления такова: анионы бескислородных кислот (исключение — плавиковая кислота); вода (с выделением кислорода); соли кислородных кислот и фториды.

Если **анод расходуемый**, например цинк, железо, медь, серебро и др., то независимо от природы аниона происходит окисление самого анода:

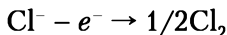


Образовавшиеся катионы переходят в раствор, а электроны уходят во внешнюю цепь.

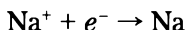
Электролиз расплавов. Рассмотрим электролиз расплавленной соли — хлорида натрия (графитовые электроды). При пропускании электрического тока одновременно протекают три процесса:

1) смещение катионов Na^+ к катоду, а анионов Cl^- — к аноду;

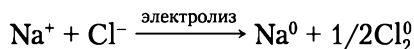
2) окисление хлорид-иона Cl^- на аноде:



3) восстановление ионов Na^+ на катоде:



Суммарно электролиз расплава NaCl описывается уравнением



или



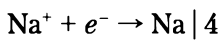
При электролизе расплава гидроксида натрия имеют место следующие процессы.

Гидроксид натрия диссоциирует по схеме

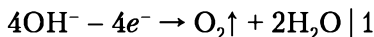


На электродах имеют место реакции:

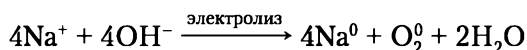
а) восстановление на катоде



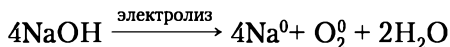
б) окисление на аноде



Сбалансировав оба процесса, можно записать

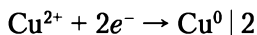


или

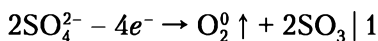


Электролиз расплава сульфата меди(II) протекает по следующей схеме:

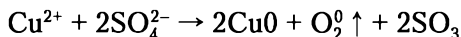
а) восстановление на катоде



б) окисление на аноде



Суммарно:



Следует помнить, что на аноде отдача электронов осуществляется за счет кислорода аниона SO_4^{2-} и сера не меняет степень окисления.

Таким образом, электролиз расплавов электролитов существенно отличается от электролиза растворов этих же электролитов, о чем свидетельствуют приведенные выше примеры.

В металлургии с помощью электролиза растворов и расплавов получают многие металлы, осуществляют гальваническое покрытие металлов для предохранения их от коррозии (хромирование, цинкование, никелирование), а также осуществляют гальванопластику, представляющую собой процесс получения точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металлов (различные матрицы, клише, печатные радиотехнические схемы и т.д.). Метод электролиза широко используется для промышленного получения гидроксида натрия, водорода, фтора.

Резюме

Взаимодействие веществ между собой может сопровождаться переносом электронов от одних реагентов к другим. Такие процессы получили название окислительно-восстановительных. Переход электронов приводит к изменению состояния окисления (степени окисления) участвующих в этом процессе частиц. Применительно к понятию «степень окисления» условно считается, что молекула состоит только из ионов.

Любой окислительно-восстановительный процесс представляет собой совокупность двух неразрывно связанных и взаимно обусловленных процессов — окисления и восстановления.

Уравнения окислительно-восстановительных реакций составляют методом электронного баланса или ионно-электронным методом (методом полуреакций). По первому методу подсчет числа отдаваемых и присоединяемых электронов проводится в соответствии со значениями степеней окисления до и после реакции. В основе второго метода лежит составление сокращенного ионного уравнения, включающего ионы, участвующие в процессах окисления и восстановления.

Реакции окисления-восстановления, протекающие на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока, составляют суть процесса, называемого электролизом. Участие металлов в реакциях с переносом электронов определяется их положением в электрохимическом ряду напряжений.

Вопросы и задания

1. Объясните понятия «состояние» и «степень окисления». Почему здесь речь идет об условном заряде частиц?
2. Почему процессы окисления и восстановления называются сопряженными?
3. Чем отличается метод электронного баланса от метода полуреакции?
4. Как классифицируются окислительно-восстановительные реакции? Приведите по одному примеру.
5. Объясните физический смысл окислительно-восстановительного потенциала.
6. Какие закономерности проявляются в электрохимическом ряду напряжений металлов?
7. Что необходимо для самопроизвольного протекания процесса?
8. Какие процессы лежат в основе электролиза?
9. Каковы особенности протекания электролиза расплавов солей бескислородных и кислородных кислот?
10. В чем заключается различие электролиза водных растворов и расплавов солей?

Глава 10

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- понятия «координационный комплекс», «лиганд», «координационное число»;
- геометрию комплексных соединений;

уметь

- пользоваться правилами номенклатуры комплексных соединений;
- объяснять природу химической связи в комплексных соединениях и их устойчивость;

владеть

- навыками определения координационного числа, состава внутренней и внешней сфер комплексов, а также их геометрии.
-

Понятие «комплексные соединения» включает столь разнообразные вещества, что дать общее исчерпывающее определение трудно. Это вызвано тем, что состав комплексных соединений не укладывается в рамки представлений об образовании химических связей за счет неспаренных электронов.

Чаще всего дается определение, учитывающее свойства комплексных соединений в растворе и наличие в них центрального атома, окруженного координированными атомами или группами атомов: **комплексными соединениями** называют вещества, содержащие центральный атом (ион), который связан с определенным числом других частиц.

Так как обычно приходится иметь дело с комплексными соединениями, находящимися в твердом или растворенном состоянии, то для этих условий обычно дают следующее определение: комплексными называются соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

Необходимо отметить, что приведенные определения применимы лишь в известных пределах.

10.1. Координационные комплексы

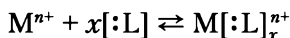
Среди комплексных соединений выделяют большой и важный класс — **координационные комплексы**. Большая часть таких соединений образована катионами, к которым присоединено несколько нейтральных молекул или анионов. Группы, непосредственно окружающие катион, называют **лигандами**.

Существование координационных комплексных соединений основано на образовании координационной химической связи, для которой необходимо наличие как акцептора, так и донора электронной пары. Четких гра-

ниц между координационной химией и химией ковалентных молекул, с одной стороны, и химией ионных твердых тел — с другой, не существует.

Так, традиционно CH_4 и SF_6 рассматривают как ковалентные молекулы, а BH_4^- и AlF_6^{3-} — как координационные ($\text{B}^{3+} + 4\text{H}^-$ и $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$), однако с точки зрения электронных свойств подобное деление необосновано. Химические и физические свойства комплексов, образованных катионами металлов, принципиально не отличаются от таковых комплексных соединений, образуемых неметаллическими элементами. Так, комплексный ион SiF_6^{2-} и нейтральная молекула SF_6 имеют одинаковое с AlF_6^{3-} геометрическое и электронное строение.

Основным критерием, определяющим принадлежность вещества к координационным соединениям, является то, что их строение можно описать на основании представлений о почти неизменном катионном центральном образовании M^{n+} , вокруг которого несколько различных лигандов L , L' , L'' и т.д. могут располагаться в практически неограниченном числе сочетаний. В общем виде образование координационного комплекса можно изобразить уравнением



Суммарный заряд образовавшегося комплекса определяется зарядом катиона M и суммой зарядов лигандов, что ясно на примере образования комплексов Pt^{2+} : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. В структуре комплексных соединений различают координационную (внутреннюю) сферу, состоящую из центральной частицы — комплексообразователя (ион или атом) — и окружающих его лигандов. Роль комплексообразователей чаще всего выполняют катионы переходных металлов, реже — нейтральные атомы или анионы. Примерами лигандов могут служить анионы: Hal^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} и др., нейтральные молекулы — H_2O , NH_3 , CO , NO и др.

Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу комплекса.

Число, определяющее количество связей лигандов с центральным ионом, называется **координационным числом**.

В некоторых лигандах может содержаться несколько групп атомов, с помощью которых они присоединяются к комплексообразователю. Так, в молекуле этилендиамина $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ содержатся две NH_2 -группы, которые легко вступают во взаимодействие с комплексообразующим ионом. Следовательно, лиганды подобного типа могут занимать два места во внутренней сфере комплекса. Такие лиганды, как CN^- , Hal^- , H_2O , NH_3 , занимают только одно координационное место. По этому признаку определяется координационная емкость лиганда — число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса.

10.2. Координационная теория Вернера

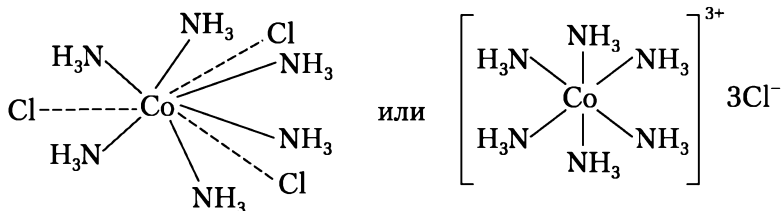
Основоположником теории строения комплексных соединений является Альфред Вернер (1866—1913). Его теория, ставшая ведущей в неорганической химии и в учении о валентности, сводится к следующим трем важнейшим положениям.

1. Большинство элементов проявляют два типа валентности: а) главную и б) побочную. В современной терминологии (а) соответствует степени окисления и (б) — координационному числу.

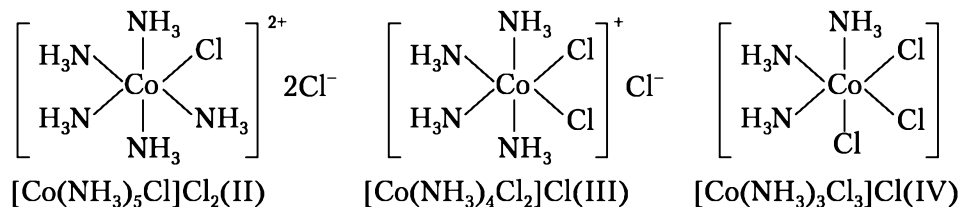
2. Каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентности.

3. Побочная валентность направлена к точно фиксированным положениям в пространстве.

Рассмотрим хлораммиакаты кобальта(III). Первый представитель ряда $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ может быть задан формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Степень окисления кобальта равна 3. Три иона хлора насыщают главную валентность атома кобальта; ионы, нейтрализующие заряд иона металла, присоединены к нему за счет главной валентности. Координационное число равно 6. Молекулы аммиака используют побочную валентность. Лиганды (в данном случае молекулы аммиака) присоединены непосредственно к атому металла; они образуют координационную сферу металла. Ион Co^{3+} уже окружен шестью молекулами аммиака, так что ионы хлора не могут быть в координационной сфере, следовательно, они находятся дальше от иона металла и не связаны с ним прочно. Поэтому ионы Cl^- легко осаждаются ионами Ag^+ в виде AgCl . Строение комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ можно изобразить следующим образом:



Строение остальных комплексных соединений, содержащих Co^{3+} , NH_3 и Cl^- , может быть представлено такими структурами:



Формула (II) согласуется со вторым положением координационной теории. Здесь для насыщения побочной валентности имеется только пять молекул аммиака, поэтому один ион Cl^- должен одновременно насыщать оба типа валентности. Связь этого лиганда с центральным атомом прочная, и такой ион хлора трудно осаждается из раствора под действием иона серебра. Комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ имеет заряд +2, так как $\text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow +3 - 1 = +2$.

В соединении (III) два иона хлора насыщают оба типа валентности, следовательно, они прочно удерживаются в координационной сфере. Поэтому в растворе комплекс диссоциирует на два иона: Cl^- и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

В соединении (IV) все три иона хлора насыщают главную и побочную валентности, очень прочно удерживаясь в координационной сфере. Это соединение неионизировано в растворе, и поэтому при действии ионов Ag^+ на его

раствор осадок AgCl не образуется. Если же сравнить соединения (I)–(IV), то при добавлении к растворам этих веществ ионов Ag^+ осадок AgCl образуется в растворах веществ (I)–(III). Однако такое положение наблюдается не всегда, ибо в зависимости от характера центрального иона координационные связи имеют различную прочность, что указывает на неодинаковую устойчивость различных комплексов.

10.3. Типы лигандов

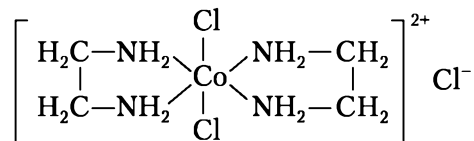
Большинство лигандов представляют собой полярные или поляризуемые молекулы, имеющие неподеленные пары электронов. Такие соединения могут стать донорами электронов, и, следовательно, они пригодны для образования координационных связей с центральным атомом.

Лиганды, которые отдают одну пару электронов на образование связи с комплексообразователем, называются **монодентатными**. Атом лиганда, имеющий неопределенную электронную пару, называется донорным атомом. В рассмотренных комплексах Co^{3+} содержатся монодентатные лиганды Cl^- и NH_3 . К этому же типу лигандов можно отнести ионные, содержащие ионы CN^- (циано), OH^- (гидроксо), NO_3^- (нитрато), F^- (фторо), Cl^- (хлоро), Br^- (бromo), а также молекулярные — H_2O (аква), NH_3 (аммин), CO (карбонил) и др.

Если лиганды содержат два донорных атома и отдают две пары электронов, т.е. способны образовать двухэлектронные донорные связи, то их называют **бидентатными** лигандами. К ним можно отнести CO_3^{2-} (карбонато), $-\text{OOC}-\text{COO}-$ (оксалато), $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (этилендиамин). Бидентатные лиганды имеют два положения, по которым образуются связи с центральным ионом.

Если лиганды содержат два донорных атома, но связь с центральным атомом образует только один из них, лиганды называют **амбидентатными**. К ним относятся NO_2^- (нитро), ONO^- (нитрито), NCS^- (изитиоцианато), SCN^- (тиоцианато).

Встречаются также более сложные лиганды, среди которых можно выделить тридентатные, тетрадентатные, полидентатные. Если полидентатный лиганд координирован к центральному иону двумя или тремя донорными связями, то образуются циклические структуры:



Комплексы подобной структуры называют **хелатными**, а полидентатный лиганд — **хелатообразующим**.

10.4. Координационное число и геометрия комплексных соединений

Понятие о координационном числе широко используется при описании структур комплексов, образованных катионами. В этом случае кроме числа лигандов важным вопросом является их пространственное расположение, что составляет сущность координационной геометрии.

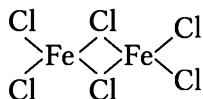
Для правильного понимания геометрии комплексных соединений рассмотрим некоторые особенности центрального иона и разберем взаимосвязь между координационным числом и геометрией соединений.

Многие одноатомные катионы обладают электронным строением благородных газов, поскольку в процессе ионизации они теряют свои валентные электроны (см. параграф 4.3). Поэтому валентная оболочка изолированного катиона оказывается незаполненной. Когда происходит комплексообразование, то электроны, необходимые для обобществления между ионом и лигандом, поставляются последними, так как лиганд является донором, а центральный ион — акцептором.

Если донор — монодентатный лиганд, то он предоставляет на образование связи с катионом только одну пару электронов. Следовательно, число таких электронных пар равно числу координированных лигандов, т.е. координационному числу.

Координационное число 2 встречается в основном у однозарядных ионов (Cu^+ , Ag^+ , Au^+). Геометрия таких молекул линейная.

Координационное число 3 встречается редко. Если на основании стехиометрии можно допустить существование координационного числа 3, то в действительности оно не реализуется. Например, в AlCl_3 , FeCl_3 и других соединениях образуются частицы с двумя мостиковыми лигандами, в которых координационное число повышается до 4:



Для координационного числа 3 возможны два типа геометрических структур — плоская и пирамидальная.

Координационное число 4 является одним из важнейших, для него характерны два типа геометрии — тетраэдрическая и квадратная. Тетраэдрические структуры, как правило, образуют катионы непереходных металлов, а также переходных, расположенных у правой границы d -ряда. В качестве примеров могут служить BeF_4^{2-} , AlCl_4^- , CoBr_4^{2-} . Квадратные комплексы характерны для Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ и Ir^+ .

Координационное число 5 встречается реже, чем 4 и 6. Для него характерны два типа геометрии — тригональная бипирамида и квадратная пирамида. Катионы, характеризующиеся координационным числом 6, образуют шестикордионационные комплексы, которые имеют октаэдрическую геометрию. Для большинства комплексов металлов наиболее часто встречается октаэдрическая конфигурация.

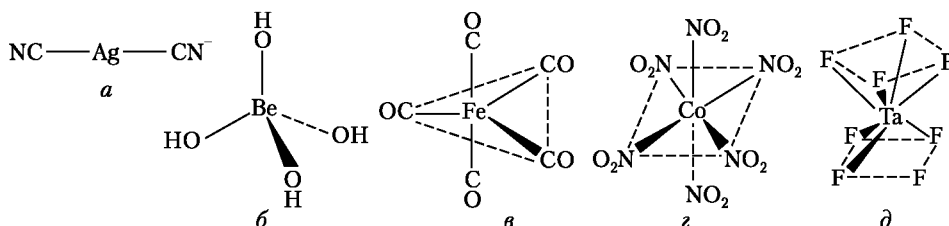


Рис. 10.1. Структура некоторых комплексных соединений металлов:

a — линейная; b — тетраэдр; c — тригональная пирамида; z — октаэдр;
 d — квадратная антипирамида

На рис. 10.1 показаны некоторые структуры комплексов металлов. Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено также природой лиганда, его электронными свойствами.

10.5. Классификация комплексных соединений

В современной химии координационных соединений придерживаются следующей классификации.

По заряду комплексной частицы комплексные соединения делят на *катионные* (внутренняя сфера заряжена положительно) — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, *анионные* (внутренняя сфера заряжена отрицательно) — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и *нейтральные* (внутренняя сфера не имеет заряда) — $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

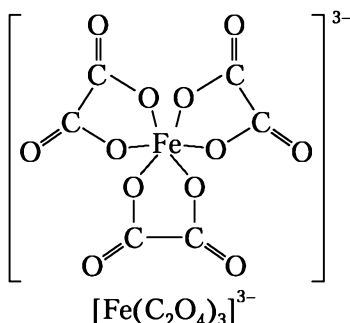
По природе лигандов различают соединения, в состав комплексного иона которых входят молекулы, содержащие атомы с донорной функцией. Если лиганд — вода, комплекс называется *аквакомплексом*: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Если лигандом является аммиак — *аммиакаты*: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Если в состав комплекса в качестве лигандов входят анионы различных кислот, то они называются *ацидокомплексными*: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Соединения, содержащие в качестве лигандов OH-группы, называются *гидроксокомплексами*: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

По принадлежности к классам соединений различают *комплексные основания* $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; *комплексные кислоты* $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$; *комплексные соли* $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

По внутренней структуре комплексного соединения. В зависимости от числа ионов-комплексообразователей различают *моноядерные* и *полиядерные* комплексные соединения. Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ относится к моноядерным комплексам. Соединение состава $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ относится к двухъядерным.

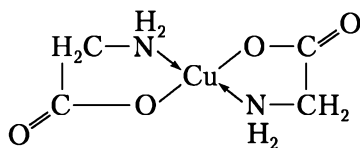
Здесь два иона Cr^{3+} связаны между собой посредством OH-группы, которая называется **мостиковой группой**. Мостиковыми группами могут быть ионы, имеющие неподеленные пары электронов: O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} и др.

Комплексные соединения, содержащие би- или полидентатные лиганды, относятся к **циклическим**, или **хелатным**. В этом случае центральный атом охвачен лигандами по типу клешни:



Важное место среди хелатов занимают внутрикомплексные соединения, в которых центральный атом входит в состав цикла. Комплексы такого ти-

па характерны для аминокислот. Например, аминокусусная кислота образует хелатные комплексы такого строения:



Аминогруппы связаны с центральным ионом Cu^{2+} за счет неподеленных пар электронов азота по донорно-акцепторному механизму, а карбоксильные группы — через кислород обычной ковалентной связью. Лиганды такого типа называются **комплексонами** и находят широкое применение в аналитической химии (комплексометрия).

10.6. Номенклатура комплексных соединений

Названия координационных соединений и номенклатурные правила приводятся в соответствии с правилами ИЮПАК.

Центральные атомы. При написании формул символ центрального атома или атомов указывается на первом месте (за исключением структурных формул), за ним следуют ионные и нейтральные лиганды, а весь комплекс заключается в квадратные скобки. Внутри каждого класса должен соблюдаться алфавитный порядок символов соединительных атомов. В названиях центральный атом следует указывать после лигандов. В названиях координационных соединений используются два вида умножающих префиксов. Простые — ди, три и т.д., образованные из количественных греческих числительных, применяются с простыми названиями. Кратные — бис, трис, тетра- и т.д., образованные от наречных форм греческих числительных, применяются со сложными названиями или для избежания двусмысленности.

Для нейтральных и катионных комплексов используются обычные названия металлов, вслед за которыми в круглых скобках указывают формальный заряд центрального иона. Если комплекс является анионным, то к названию металла добавляется окончание *-ат*, но иногда допускается применение латинского названия, например феррат, купрат.

Лиганды. Если название аниона оканчивается на *-ид*, *-ит* или *-ат*, то к этим окончаниям в названии добавляется *о*, образуя соответственно *-идо*, *-ито*, *-ато*:

CH_3COO^- — ацетато;

CH_3CONH^- — ацетамидо;

H^- — гидридо (для координированного водорода);

SO_4^{2-} — сульфато;

NO_3^- — нитрато.

В перечисленных ниже названиях анионов, оканчивающихся на *-ид*, изложенное правило точно не соблюдается и *-ид* заменяется на *-о*:

Ион	Лиганд	Ион	Лиганд
F^- — фторид	фторо	CN^- — цианид	циано
Cl^- — хлорид	хлоро	OH^- — гидроксид	гидроксо
Br^- — бромид	бром	O^{2-} — оксид	оксо
I^- — иодид	иодо	O_2^{2-} — пероксид	пероксо

Названия координированных молекул (нейтральных лигандов) должно применяться без изменения, за исключением конкретных случаев, указанных ниже:

а) аммиак и вода как нейтральные лиганды в координационных комплексах называются следующим образом: NH_3 — аммин; H_2O — аква;

б) группы NO и CO, связанные непосредственно с атомом металла, называются соответственно нитрозил и карбонил.

При подсчете степени окисления эти лиганды рассматриваются как нейтральные.

Лиганды N_2 и O_2 называют соответственно азот и кислород.

Порядок перечисления. Для анионных комплексных соединений вначале приводят названия лигандов с указанием их количества, при помощи греческих числительных (ди-, три-, тетера-, пента- и т.д.), после чего — центрального атома на латинском языке с окончанием *-am*, затем называется внешняя сфера на русском языке в родительном падеже. Первыми среди лигандов называют анионные, затем нейтральные.

Для катионных комплексных соединений вначале называется внешняя сфера, затем приводят названия лигандов с указанием их количества, после чего — центрального атома на русском языке в родительном падеже.

Ниже приводятся формулы соединений и их названия в соответствии с описанными правилами:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) калия;

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат калия;

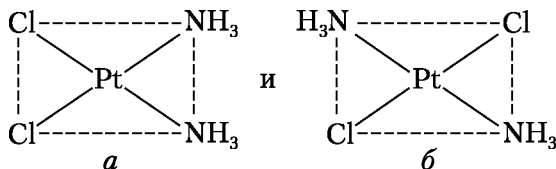
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ — хлорид карбонатотетраамминкальита(III);

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диаминсеребра(I).

10.7. Изомерия координационных соединений

Одной из причин большого разнообразия комплексных соединений является существование изомеров. Молекулы или ионы, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, но различное строение, называются **изомерами**. Изомеры — это не просто различные кристаллические формы одного вещества. Если изомерия обусловлена различным расположением атомов или атомных групп в пространстве относительно плоскости связи или центрального атома, то такой вид изомерии называется **пространственной изомерией**, или **стереоизомерией**. Различают геометрическую и оптическую изомерию.

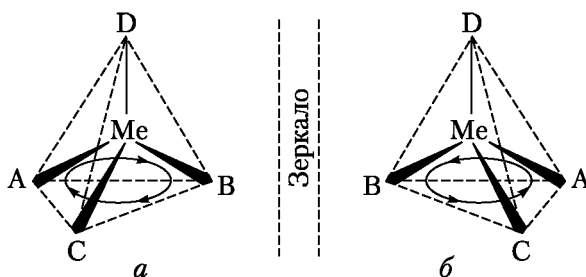
Рассмотрим комплекс платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Такое написание формулы (бруттоформулы) не дает однозначного представления о структуре, ибо она может быть изображена в виде двух изомеров:



Сравним расположение лигандов относительно центрального атома. В структуре (а) одинаковые лиганды располагаются рядом на ближайшем расстоянии друг от друга. Такой изомер называется **цис-изомером**. В структу-

ре (б) одинаковые лиганды максимально удалены друг от друга и располагаются в диагонально противоположных точках. Такой изомер называется **транс-изомером**. Этот вид изомерии называется **цис-транс-изомерией**, которая характерна для плоских квадратных и октаэдрических комплексов. Комплексы с координационными числами 2 и 3, а также тетраэдрические комплексы **цис-транс-изомеров** не образуют.

Оптическая изомерия также возникает из-за различия в пространственном расположении атомов или групп атомов, входящих в состав комплекса или молекул. Основным критерием, определяющим оптическую активность соединения, является отсутствие внутренней плоскости симметрии. Различное расположение атомов и атомных групп в пространстве вокруг центрального иона хорошо видно на тетраэдрических комплексах:



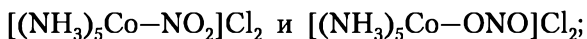
В обоих комплексах лиганды D обращены вверх. У изомера (а) лиганды В, С и А расположены по часовой стрелке, у изомера (б) лиганды В, С и А располагаются в обратном порядке. Как изомер (а), так и изомер (б) не имеют ни одной внутренней плоскости симметрии, так как по обе стороны любой плоскости, проходящей через его центральный ион, всегда окажется по крайней мере два лиганда, а поскольку лиганды А, В, С и D неодинаковы, то два лиганда, расположенные вне такой плоскости, не окажутся одинаковыми. Обе структуры похожи одна на другую так же, как похожи друг на друга предмет и его зеркальное изображение. Поэтому рассмотренный вид пространственной изомерии называется **зеркальной изомерией**. Два зеркальных изомера обладают оптической активностью, т.е. вращают плоскость поляризованного света, проходящего через раствор этих веществ, в противоположных направлениях (один — вправо, другой — влево). Поэтому зеркальную изомерию иначе называют также **оптической изомерией**.

Известны и другие виды изомерии:

а) **координационная изомерия**, вызванная различным расположением лигандов у двух комплексообразователей внутри самого комплекса: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;

б) **ионизационная изомерия**, характеризующаяся различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{Br}$;

в) **изомерия связей**, наблюдающаяся тогда, когда монодентатный лиганд имеет два разных атома, способных к координации. Связь между металлом и лигандом в одном изомере осуществляется через один атом лиганда, а в другом — через другой:



г) *гидратная (сольватная) изомерия* заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома(III) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

- первый изомер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрома(III) — представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор;

- второй изомер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III) — придает раствору голубовато-зеленый цвет;

- третий изомер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III) — окрашивает раствор в темно-зеленый цвет;

д) *изомерия лигандов* определяется разным типом координации одного и того же амбидентатного лиганда. Примерами такой изомерии может служить существование нитро- и нитритокмплексов кобальта(III) состава $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ONO})_6]$, в которых координация лиганда NO_2^- осуществляется соответственно через атом азота или атом кислорода.

10.8. Природа химической связи в комплексных соединениях

Одним из наиболее удовлетворительных методов описания строения комплексных соединений является метод валентных связей (МВС). Согласно МВС при образовании комплексов между центральным ионом и лигандами формируются донорно-акцепторные связи с участием неподеленных электронных пар лигандов. Последние являются донорами электронов. Центральный ион, будучи акцептором, предоставляет свои свободные орбитали. Мерой прочности образовавшихся связей служит степень перекрывания орбиталей.

Орбитали центрального иона, которые участвуют в образовании связи, претерпевают гибридизацию, причем тип гибридизации определяется электронной структурой лигандов и их числом. Характер гибридизации орбиталей центрального иона определяет геометрию комплекса. Если занятая электронами орбиталь центрального иона перекрывается вакантной орбиталью лиганда, то наряду с простыми σ -связями образуются и π -связи. Если наряду с σ -связями формируются и π -связи, то перераспределение электронной плотности происходит в противоположных направлениях: при образовании σ -связи электронная плотность смещена в сторону комплексообразователя, а при образовании π -связи — наоборот, от комплексообразователя к лигандам.

При sp^3 -гибридизации центрального иона образуются четыре гибридизированные орбитали. Комплекс при этом имеет форму тетраэдра, а лиганды должны быть достаточно поляризуемы. Такие комплексы образуют Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pt^{2+} .

Наиболее часто встречается d^2sp^3 -гибридизация, которая имеет октаэдрическую конфигурацию. Комплексы данного типа образуют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sc^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} .

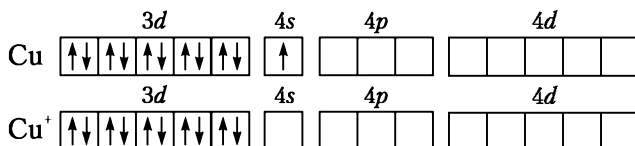
Гибридизация типа dsp^2 обычно соответствует плоской квадратной форме комплекса, например $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Гибридизация типа dsp^3 встречается очень редко и наблюдается в соединениях типа $R_2(MX_3)$, где R — щелочной металл. Для такой гибридизации характерны тригонально-бипирамидальная или квадратно-пирамидальная структуры.

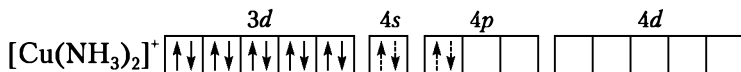
Следовательно, все без исключения геометрические структуры комплексных соединений можно объяснить соответствующим набором гибридизированных орбиталей центрального иона.

Парамагнитные и диамагнитные свойства (парамагнитные вещества обладают свойством втягиваться в магнитное поле, а диамагнитные вещества выталкиваются им) комплексов можно объяснить исходя из заселенности орбиталей. Если имеются неспаренные электроны, то комплекс является парамагнитным, если же орбиталь заселена спаренными электронами, то комплекс диамагнитен.

Следует иметь в виду, что обязательным условием образования химической связи между центральным атомом и лигандами должно быть наличие незанятых гибридизированных орбиталей центрального иона, ибо связывающие электроны поставляются лигандами. Рассмотрим в качестве примера $[Cu(NH_3)_2]^+$. Атом Cu и ион Cu^+ имеют следующие электронные структуры внешних оболочек:

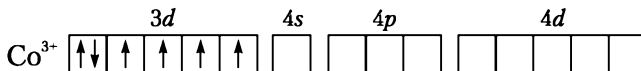


При образовании аммиаката к иону Cu^+ присоединяются две молекулы NH_3 , каждая из которых имеет по одной неподеленной паре электронов, располагающихся на гибридных sp -орбиталях:

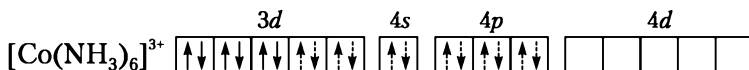


Электронные пары лиганда, ответственные за донорно-акцепторные связи, изображены пунктиром (в ячейках $4s$ и $4p$).

Аналогично можно представить себе и образование комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Ион кобальта Co^{3+} имеет следующее строение внешней оболочки:



Присоединение шести молекул NH_3 происходит с участием d^2sp^3 -орбиталей:



При образовании комплекса распределение электронов на d -орбиталях иона-комплексобразователя может либо оставаться неизменным, как это происходит у Cu^+ , либо претерпевает изменения, как у Co^{3+} , где происходит спаривание электронов. Освобождающиеся орбитали далее заполняются парами электронов лигандов.

Прочность связи лигандов с комплексообразователем зависит от степени перекрывания электронных облаков: при внешней гибридизации участвуют более удаленные и менее плотные $4d$ -орбитали, поэтому эти связи слабее, чем связи, образовавшиеся в результате внутренней гибридизации. Так, в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, где наблюдается гибридизация за счет $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбиталей (sp^3d^2), замещение F-ионов идет легко, и в целом он более реакционноспособен, чем $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, где гибридизация внутренняя.

Объяснение природы химической связи в комплексных соединениях с точки зрения МВС основано на допущении ковалентной природы связи и имеет, следовательно, свои ограничения:

- 1) МВС пригоден только для описания ограниченного круга веществ, а соединения с многоцентровыми связями этим методом объяснить нельзя;
- 2) МВС не объясняет оптические свойства комплексов, поскольку не учитывает возбужденные состояния;
- 3) МВС не может дать оценку энергетических характеристик комплексов.

В 1930-х гг. была выдвинута теория кристаллического поля (ТКП), которая в противоположность МВС учитывает электростатическое взаимодействие и расщепление уровней d -орбиталей при сближении центрального иона с лигандами. Эта теория является дальнейшим развитием электростатической теории на квантово-механической основе. Согласно ТКП связь между ядром комплекса и лигандами ионная (в смысле электростатического взаимодействия катиона-комплексообразователя и анионов-лигандов) или ионно-дипольная. В этом случае комплексообразователь рассматривается с учетом его электронной структуры, а лиганды — как бесструктурные заряженные точки, создающие электрическое поле.

Для правильного понимания ТКП необходимо ясно представлять пространственную ориентацию d -орбиталей центрального иона.

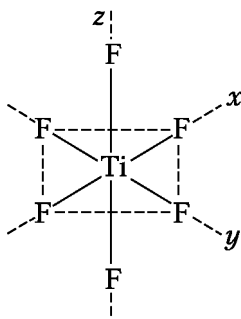
С целью иллюстрации ТКП рассмотрим октаэдрический комплекс $[\text{TiF}_6]^{2-}$. В изолированном ионе Ti^{4+} электронная конфигурация следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; d -электронов у него нет. Пять незаполненных $3d$ -орбиталей у Ti^{4+} характеризуются одинаковой энергией. Это дает основание предположить, что электрон может находиться на одной из этих d -орбиталей с равной вероятностью. Орбитали, соответствующие одному и тому же значению энергии, являются *вырожденными*.

В $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ион Ti^{4+} окружен шестью ионами F^- . Отталкивающее действие отрицательных зарядов ионов F^- затрудняет заполнение электронами d -орбиталей в ионе Ti^{4+} . F^- (или другие лиганды) при приближении к d -орбиталям увеличивают соответствующую им энергию.

Если бы шесть ионов F^- , окружающих ион Ti^{4+} в $[\text{TiF}_6]^{2-}$, располагались бы на одинаковом расстоянии от пяти d -орбиталей Ti^{4+} , то всем d -орбиталям соответствовало бы одно и то же значение энергии (они были бы вырожденными), но значительно большее, чем то, которое свойственно свободному иону Ti^{4+} . Однако октаэдрический комплекс со всеми вырожденными d -орбиталями является гипотетическим.

Комплекс $[\text{TiF}_6]^{2-}$ имеет октаэдрическую структуру; для удобства будем рассматривать этот комплекс, считая, что шесть ионов F^- будут располагаться на осях x , y , z системы координат. При таком расположении ионы

ближе всего будут находиться от $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталей, которые направлены на лиганды F^- . Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} направлены между лигандами, как это показано ниже на схеме:



Такое разделение пяти вырожденных орбиталей свободного иона металла на группы d -орбиталей, характеризующихся разной энергией, является главной особенностью ТКП. Это явление получило название **расщепления кристаллического поля**. По значению энергии расщепления лиганды располагаются в следующем порядке, называемом **спектрохимическим рядом**:

Сильное поле лигандов	Среднее поле лигандов	Слабое поле лигандов
$CO, CN^- > NO_2^- >$	этилендиаммин $>$	$F^- > RCO_2 > OH^- >$
	$> NH_3 > NCS^- > H_2O >$	$> Cl^- > Br^- > I^-$

Чтобы объяснить данный ряд, нужно отказаться только от ионной электростатической модели для связей в комплексах и принять, что ковалентные взаимодействия тоже существуют. Усовершенствованная теория кристаллического поля, предполагающая наличие ковалентной связи в комплексах, называется **теорией поля лигандов**.

Распределение электронов иона-комплексобразователя по расщепленным энергетическим уровням в слабом поле подчиняется общим правилам: первоочередного заполнения уровней, отвечающих самым низким значениям энергий, правилу Гунда и принципу Паули.

Электроны иона-комплексобразователя распределяются по d -орбиталям так, чтобы образовалась система с наиболее низкой энергией, что достигается двумя путями: либо размещением электронов на d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталях, отвечающих более низким значениям энергии, либо равномерным их распределением по всем d -орбиталям по правилу Гунда. Согласно правилу Гунда если группа из n или меньшего числа электронов (например, n_1) занимает набор из n вырожденных орбиталей, то они распределяются между всеми орбиталями, поскольку спаривание электронов представляет собой энергетически невыгодный процесс. Для его осуществления требуется затрата энергии. Если кроме спаривания двух электронов их необходимо разместить еще и на одной орбитали, то для этого требуется дальнейшая затрата энергии E , так как возрастает электростатическое отталкивание между электронами, которые вынуждены располагаться в одной и той же области пространства.

Допустим, что в молекуле имеются две орбитали, отличающиеся по энергии на ΔE , и два электрона, которые необходимо разместить на этих ор-

биталях. Если на каждой орбитали поместить по одному электрону, то их спины останутся неспаренными, а полная энергия будет равна $2E_0 + \Delta E$. Если же оба электрона поместить на нижнюю орбиталь, то их спины должны спариться, чтобы выполнялся принцип Паули. В этом случае полная энергия будет равна $2E_0 + E$, где E — это энергия, необходимая для спаривания электронов на одной и той же орбитали.

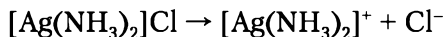
Таким образом, заселение орбиталей электронами зависит от соотношения между значениями энергий расщепления Δ (символ параметра расщепления, принятый в теории кристаллического поля) и спаривания. Конфигурации с максимальным числом неспаренных электронов называют высокоспиновыми ($\Delta < E$; слабое поле), а с минимальным числом — низкоспиновыми или спин-спаренными ($\Delta > E$; сильное поле). Высокоспиновые комплексы обладают парамагнитными свойствами, а низкоспиновые — диамагнитными. Так, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, у которого электроны спарены, является низкоспиновым диамагнитным комплексом, а $[\text{CoF}_6]^{3-}$, у которого четыре электрона не спарены — высокоспиновым парамагнитным комплексом.

Тетраэдрические комплексы можно рассматривать в общих чертах с тех же позиций.

Теория кристаллического поля объясняет не только магнитные свойства комплексов, но и их специфическую окраску. Энергетический интервал Δ обычно соответствует длинам волн в видимой части электромагнитного спектра. Электронные переходы между уровнями, разделенными интервалом энергии Δ , приводят к испусканию или поглощению света. Электрон, поглощая квант энергии, переходит с орбитали с низким уровнем энергии на орбиталь с более высоким уровнем энергии. Переход в возбужденное состояние и наоборот происходит непрерывно, с поглощением или испусканием определенных квантов энергии, поэтому излучение будет поглощаться избирательно. Следовательно, комплексное соединение будет окрашенным.

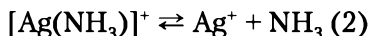
10.9. Устойчивость комплексов

В растворе комплексное соединение, представляющее собой электролит, претерпевает диссоциацию на комплексный ион и внешнесферные ионы:



Такая диссоциация комплекса называется первичной и протекает практически по типу диссоциации сильных электролитов.

Лиганды, составляющие внутреннюю сферу комплекса, связаны с центральным ионом прочнее, поэтому отщепляются в меньшей степени (вторичная диссоциация). Так, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциирует в две стадии:



Каждой из приведенных стадий диссоциации соответствует своя константа равновесия:

$$\text{для (1)} \quad K_1 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+][\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$\text{для (2): } K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]}$$

Суммарному уравнению этих поэтапных реакций соответствует константа равновесия, которая называется **общей константой нестойкости** комплекса и представляет собой произведение K_1 и K_2 :

$$K_{\text{н}} = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

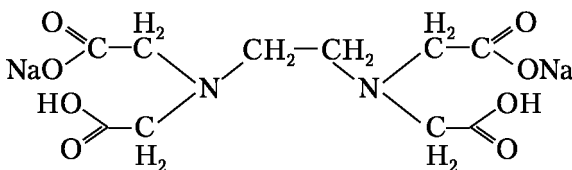
Величина, обратная константе нестойкости, называется **константой устойчивости**. Понятно, что чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс. Устойчивость комплексов определяется несколькими факторами, важнейшими из которых являются ионный потенциал иона-комплексобразователя, а также природа лигандов.

10.10. Значение комплексных соединений

Значение комплексных соединений определяется прежде всего спецификой их структуры и свойств. Их широко используют в качественном и количественном анализе.

Исключительно велика роль комплексных соединений в биохимии: два важнейших вещества — хлорофилл и гемоглобин — представляют координационные соединения соответственно магния и железа. Хлорофилл играет важнейшую роль в протекании фотосинтеза, а гемоглобин осуществляет перенос кислорода из крови к тканям.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$



способна образовывать комплексные соединения со многими металлами, в том числе с Ca^{2+} . Это дает возможность применять $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при заболеваниях, сопровождающихся избыточным отложением солей кальция в организме.

Резюме

Комплексными соединениями называют вещества, способные к самостоятельному существованию как в кристаллах, так и в растворах, содержащие в своем составе центральный атом (ион), который связан (координирован) с определенным числом лигандов. В комплексном соединении центральный атом выступает в роли акцептора электронных пар, а лиганды — в роли доноров. По количеству донорных атомов лиганды делят на моно-, ди-, амби- и полидентатные лиганды. Различают несколько подходов к классификации комплексных соединений: по заряду комплексной частицы, по природе лигандов, по принадлежности классам соединений, по внутрен-

ней структуре комплексного соединения и др. Природу химической связи в комплексных соединениях можно описать при помощи метода молекулярных орбиталей, теории кристаллического поля, но наиболее современной является теория поля лигандов.

Устойчивость комплексных соединений описывается при помощи суммарной константы нестойкости: чем ее значение меньше, тем прочнее комплексное соединение.

Вопросы и задания

1. Какие вещества называются комплексными соединениями?
2. Какие виды классификации комплексных соединений существуют?
3. Назовите виды изомерии комплексных соединений.
4. Как описывает строение комплексных соединений метод валентных схем?
5. Укажите преимущества и недостатки теории кристаллического поля.
6. Что показывает и по каким правилам записывается константа нестойкости комплексных соединений?

Раздел II

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ



Химия элементов — это наука о химических элементах и образуемых ими простых и сложных химических соединениях.

Глава 11

ВОДОРОД. ВОДА. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение водорода в периодической системе;
- биологическую роль водорода, воды и пероксидов;
- применение воды и пероксида водорода в медицине и фармации;

уметь

- характеризовать особенности строения атом водорода;
- описывать важнейшие способы получения водорода и пероксида водорода;
- проводить реакции обнаружения пероксидов;

владеть

- навыками составления уравнений реакций, характеризующих химические свойства пероксида водорода.
-

Историческая справка

Водород был открыт в 1766 г., когда впервые Генри Кавендиш собрал и исследовал «горючий воздух», выделяющийся при взаимодействии кислот с металлами. Ранее, в 1745 г., выделение водорода наблюдал М. В. Ломоносов.

Самостоятельным химическим элементом этот «горючий воздух» был признан после того, как Антуан Лоран Лавуазье в 1787 г. разложил воду на составные элементы, а затем вновь синтезировал ее. Он же предложил назвать новый элемент водородом, т.е. «рождающим воду», отсюда и русское название — водород.

11.1. Строение атома водорода.

Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

Химический символ водорода — H. Атомная масса — 1,00797. Число известных изотопов — 4, из которых ${}^1_1\text{H}$ — протий, ${}^2_1\text{H}$ — дейтерий (символ D) и ${}^3_1\text{H}$ — тритий (символ T) обнаружены в природе, а четвертый — ${}^4_1\text{H}$ получен искусственно. Ядро атома водорода содержит один протон. Электронная конфигурация $1s^1$. Основное отличие водорода от остальных элементов заключается в том, что его единственный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра — у него нет промежуточного электронного слоя. При потере атомом водорода единственного электрона образуется положительно заряженный ион водорода H^+ , представляющий собой элементарную частицу — протон.

Особое значение с современных позиций приобретает вопрос о месте водорода в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура единственной оболочки водорода аналогична внешней обо-

лочке щелочных металлов. Этим объясняется сходство спектров атомов водорода и щелочных металлов. Подобно щелочным металлам водород имеет высшую степень окисления +1 гидратированного однозарядного иона — H^+ . При некоторых химических процессах водород ведет себя как одновалентный металл.

Эти основные причины позволяют рассматривать водород как представителя 1-й группы, но все они являются в достаточной степени формальными. Так, энергия ионизации атома водорода намного больше энергии ионизации атомов щелочных металлов. Следует отметить и другое важное различие: для щелочных металлов невозможно существование отрицательно заряженных ионов, тогда как для водорода степень окисления -1 достаточно характерна (например, NaH). Радиус иона H^+ несравненно меньше радиусов ионов щелочных металлов, а последние, как известно, характеризуются наибольшими радиусами из всех прочих положительных ионов. Таким образом, между водородом и щелочными металлами наблюдаются лишь некоторые формальные черты сходства.

В то же время водород включен в 17-ю группу. Оправдано ли это с точки зрения электронной структуры?

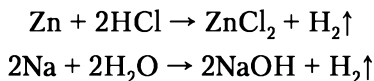
Так, у водорода до завершённой внешней оболочки (как у гелия) не достаёт одного электрона. То же самое наблюдается у галогенов, у которых до образования оболочки соответствующего благородного газа тоже недостаёт одного электрона. В соединениях с металлами водород, как и галогены, образует отрицательный ион с зарядом H^- (Na^+H^- и Na^+Cl^-). Они по своему характеру напоминают типичные соли, похожие на соответствующие производные фтора или хлора. Кроме того, как и атомы галогенов, атом водорода характеризуется высоким значением энергии ионизации. Именно эти особенности позволяют помещать водород в группу галогенов.

Следует, однако, учесть, что в соответствии со структурой периодической системы заряды ядер элементов-аналогов в малых периодах должны отличаться друг от друга на 8 единиц. Следовательно, водород как элемент с порядковым номером 1 необходимо рассматривать как аналог фтора (порядковый номер 9), а не как аналог лития, порядковый номер которого равен 3. Однако во всех случаях необходимо иметь в виду, что такая аналогия все же относительна.

11.2. Способы получения и применение водорода

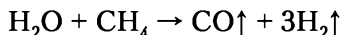
Водород относится к распространенным элементам. В земной коре количество водорода составляет 1%. В природе он встречается как в свободном состоянии (вулканические газы, газы нефтяных скважин, верхние слои атмосферы), так и в виде соединений. Из соединений водорода более всего распространена вода, где содержание водорода составляет 11,11%.

В лабораторных условиях получение водорода чаще всего сводится к вытеснению его металлами, стоящими левее в ряду стандартных электродных потенциалов:



В промышленности водород получают несколькими способами.

1. Из природного газа (конверсия метана). Процесс заключается во взаимодействии метана с парами воды при 800–900°C:

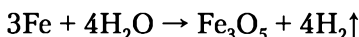
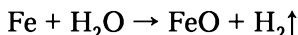


Полученная смесь газов далее разделяется на отдельные компоненты путем охлаждения.

2. Глубоким охлаждением коксового газа. При коксовании каменного угля, где процесс сводится к «сухой» перегонке, образуются три фракции: твердая — кокс; жидкая — каменноугольная смола; газообразная, содержащая помимо углеводородов молекулярный водород (до 60% по объему). Эту фракцию после специальной химической обработки подвергают глубокому охлаждению до очень низких температур. Вследствие большой разницы между температурами кипения водорода и остальных компонентов удается отделить водород от основной части примесей.

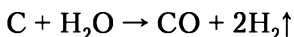
3. Электролизом воды.

4. Железо-паровым способом. Процесс сводится к окислению раскаленного железа водяным паром. В зависимости от температурного режима образуются различные оксиды железа:

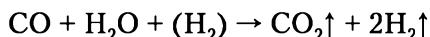


Преимущество этого способа заключается в том, что железо далее восстанавливается водяным газом и вновь вовлекается в реакцию, благодаря чему обеспечивается непрерывность процесса.

5. Конверсионным способом. Реакция протекает в две стадии: вначале получают водяной газ, пропуская пары воды через раскаленный кокс при 1000°C:



который затем в смеси с водяным паром пропускают над нагретым до 400–450°C катализатором Fe_2O_3 . Происходит взаимодействие оксида углерода с водяным паром:



Такой процесс называется конверсией углерода.

Водород широко применяют в различных отраслях производства в анилинокрасочном производстве, в синтезе хлороводорода, аммиака (аммиак далее расходуется для производства азотных удобрений), при восстановлении некоторых цветных металлов из их руд. В пищевой промышленности водород широко применяется для получения заменителей животных жиров (маргаринов).

11.3. Свойства водорода

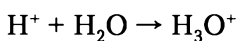
Физические свойства. Водород — газ без цвета, вкуса и запаха. Из всех известных газов водород самый легкий: 1 л весит 0,09 г. Он в 14,4 раза легче воздуха. Плотность при н.у. 0,0899 г/л. Температуры кипения (сжижения) $T_{\text{кип}} = -252,6^\circ\text{C}$, плавления $T_{\text{пл}} = -259,1^\circ\text{C}$.

Молекула водорода H_2 существует в двух состояниях, называемых орто- и параводородом. В молекулах параводорода спины антипараллельны, в ортоводороде — параллельны. Свойства их отличаются незначительно. При нормальной температуре из общего числа молекул H_2 75% составляет ортоводород. С уменьшением температуры доля параводорода растет.

Водород очень малорастворим в воде (2 мл водорода в 100 мл воды). Характерной особенностью водорода является его растворение в металлах, что объясняется способностью диффундировать через металлические стенки.

Химические свойства. Химия водорода определяется тремя электронными процессами.

При потере электрона образуется протон H^+ , который как индивидуальная частица может существовать только в газовой фазе и ионных пучках. Будучи электронодефицитным (электрофильным), протон стремится к ассоциации с другими атомами или молекулами, которые являются электроноизбыточными. Поэтому в водных растворах вместо H^+ образуются H_3O^+ :

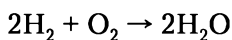


Диссоциации молекул HX в воде и их способность проявлять свойства кислоты зависят от природы атомов или групп атомов (X), связанных с водородом:



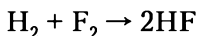
Молекула водорода состоит из двух атомов, между которыми имеется прочная ковалентная связь. Энергия диссоциации данной связи равна 435 кДж/моль. Распад молекул H_2 на атомы происходит при температуре выше 2000°C. Этим объясняется довольно низкая химическая активность водорода при нормальных условиях. С повышением температуры активность водорода повышается.

При нормальных условиях водород не взаимодействует с кислородом, однако при соприкосновении смеси с пламенем реакция протекает со взрывом с образованием воды:

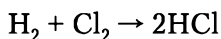


Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода называется гремучим газом.

Взаимодействие с галогенами протекает при различных условиях. С фтором реакция протекает при любой температуре:



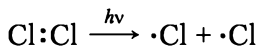
С хлором реакция активируется на свету:



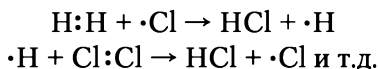
С бромом реакция протекает менее энергично, а с иодом не идет до конца даже при высокой температуре.

Значительный интерес с точки зрения механизма реакции представляет взаимодействие водорода с хлором. Известно, что в темноте водород и хлор при комнатной температуре не взаимодействуют. При слабом освещении образуется некоторое количество хлороводорода, однако реакция протека-

ет очень медленно. Исследования показали, что количество HCl в реакции прямо пропорционально интенсивности светового потока: при сильном освещении реакция протекает мгновенно со взрывом. Изучение механизма данного процесса показало, что он состоит из последовательных элементарных реакций замещения. Основная реакция, являющаяся фотохимическим процессом, представляет собой расщепление молекулы хлора под влиянием света на два атома. У каждого из атомов хлора имеется по одному неспаренному электрону (гомолитический тип разрыва связи):

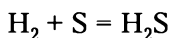


Образовавшиеся атомы в дальнейшем вызывают цепь элементарных реакций: атомарный хлор атакует молекулу водорода. Последняя расщепляется по гомолитическому механизму, и при этом образуются хлороводород и атомарный водород:

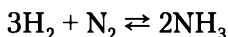


Реакции подобного типа называют цепными химическими реакциями.

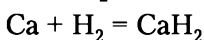
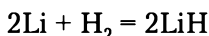
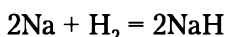
При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород:



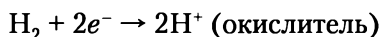
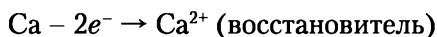
При нагревании смеси азота с водородом в присутствии катализатора протекает обратимая реакция:



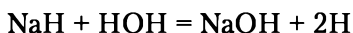
Пропускание водорода над нагретыми металлами приводит к образованию гидридов. Особенно легко эта реакция протекает с щелочными и щелочно-земельными металлами:



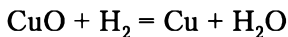
В этих реакциях водород является типичным окислителем. Присоединяя электрон от металла, атом водорода превращается в отрицательный ион H^- , электронная оболочка которого содержит два электрона (как у гелия):



Соединения водорода с металлами (гидриды) являются типично ионными. По своим химическим свойствам гидриды — энергичные восстановители. Уже в присутствии следов воды они разлагаются на соответствующий гидроксид и водород:



Водород восстанавливает многие металлы из оксидов, что используется в технике:



Таким образом, кроме взаимодействия с металлами, водород в остальных случаях проявляет восстановительные свойства.

Атомарный водород по сравнению с молекулярным — более энергичный восстановитель.

11.4. Вода

Физические свойства. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость без запаха и вкуса. Из всех жидких и твердых веществ она обладает наибольшей теплоемкостью. Вода существует в трех агрегатных состояниях: твердое — лед, жидкое и газообразное — водяной пар. При 0°C твердая и жидкая фазы находятся в состоянии динамического равновесия, следовательно, температура плавления льда равна 0°C . При 100°C в равновесии находятся жидкая и газообразная фазы, поэтому температура кипения воды соответствует 100°C . При $+4^{\circ}\text{C}$ вода имеет наибольшую плотность, равную 1 г/см^3 . Выше или ниже этой температуры плотность воды меньше 1 г/см^3 . Эта особенность отличает воду от всех других веществ, плотность которых с понижением температуры увеличивается. При переходе воды из жидкого в твердое состояние происходит увеличение объема и уменьшение плотности: из 92 объемов жидкой воды образуется 100 объемов льда. Лед легче воды, поэтому всегда всплывает на поверхность. Молекула воды построена по типу треугольника, в вершине которого находится электроотрицательный атом кислорода, а в углах оснований — водород. Валентный угол равен $104^{\circ}27'$. Такая особенность молекулы воды подтверждается и тем, что ее электрический момент диполя равен $0,61 \cdot 10^{-29}\text{ Кл}\cdot\text{м}$.

Орбитали неподеленных пар электронов направлены в сторону, противоположную той, где находятся протоны (рис. 11.1). Заряды расположены вокруг центра атома кислорода тетраэдрически: знак «+» обозначает пониженную электронную плотность (места, где находятся протоны), а знак «-» — повышенную (места расположения орбиталей неподеленных пар).

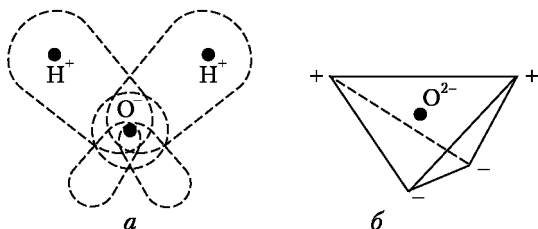


Рис. 11.1. Строение молекулы воды:

a — расположение орбиталей; *б* — общая форма

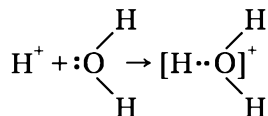
Поляризация молекулы воды объясняется тем, что электроотрицательный атом кислорода оттягивает на себя электрон от каждого атома водорода, а ядра водорода фактически лишены своих электронов. Такая полярная молекула может взаимодействовать с другой молекулой с образованием водородной связи. Это явление получило название ассоциации воды.

В состоянии пара молекулярная масса воды равна 18, что соответствует формуле H_2O . В остальных случаях молекулярная масса воды в кратное число раз больше 18. Так, при 4°C она равна 36, при 0°C — 54. Следовательно

но, при 4°C ассоциировано две молекулы — $(\text{H}_2\text{O})_2$, а при 0°C — три молекулы — $(\text{H}_2\text{O})_3$.

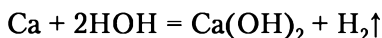
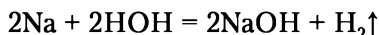
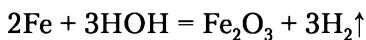
Химические свойства. Полярность и малые размеры молекулы воды определяют ее сильные гидратирующие свойства. Так как диэлектрическая проницаемость воды очень велика (81), она оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты, вызывая их диссоциацию.

Молекула воды способна присоединяться к различным ионам, образуя гидраты. Эти соединения характеризуются специфическим строением, напоминая комплексные соединения. Один из важнейших продуктов взаимодействия — ион гидроксония H_3O^+ , образующийся вследствие присоединения иона H^+ к неподеленной паре электронов атома кислорода. Вследствие этого процесса образующийся ион гидроксония приобретает положительный заряд:

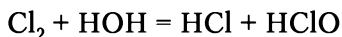


Такой процесс возможен в присутствии веществ, отщепляющих ион водорода.

Вода как на холоде, так и при нагревании активно взаимодействует со многими металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. В этих реакциях образуются соответствующие оксиды или гидроксиды и вытесняется водород:

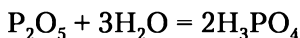
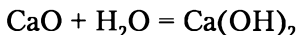


Вода реагирует с галогенами с образованием смесей кислот:



В окислительно-восстановительных реакциях вода обычно выполняет роль среды. При действии сильных окислителей (например, хлора) вода проявляет восстановительные свойства, а при действии восстановителей (Ca, Na) — окислительные.

Вода активно взаимодействует с основными и кислотными оксидами, образуя, соответственно, гидроксиды (основания) и кислоты:



Вода, которая присоединена в этих случаях, называется конституционной (в отличие от кристаллизационной в кристаллогидратах).

11.5. Методы очистки воды

Природная вода обычно содержит примеси неорганического и органического происхождения. Наличие карбонатов, гидрокарбонатов и сульфатов магния и кальция обуславливает жесткость воды.

Вода, предназначенная для применения в медицине, фармации, технике и химической технологии, должна соответствовать особым требованиям, важнейшим из которых является ее чистота.

Для очистки от нерастворимых механических примесей обычно используют метод фильтрования.

Для более полной очистки воды от растворенных солей используют метод перегонки (дистилляцию), который осуществляется при помощи дистилляторов. Очищенная таким путем вода называется дистиллированной.

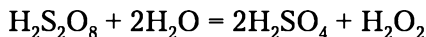
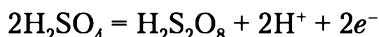
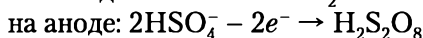
Вода, применяемая для приготовления инъекционных растворов, должна быть очищена как от неорганических веществ, так и от микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Для этого воду обрабатывают KMnO_4 , затем подвергают перегонке. Воду для инъекции также подвергают стерилизации.

Дистиллированная вода должна быть бесцветна, прозрачна, без запаха и вкуса, $\text{pH} = 5 \div 6,8$.

11.6. Пероксид водорода

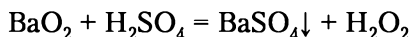
Это вещество было открыто в 1818 г. Тенаром, который изучал действие различных минеральных кислот на пероксид бария BaO_2 .

Наиболее удобным и современным способом получения H_2O_2 является электролитический способ. В качестве исходных веществ используют надсерную (пероксодисерную) кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или гидросульфат аммония:



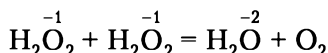
Кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ устойчива лишь при очень низких температурах. При нагревании в присутствии воды она разлагается с образованием серной кислоты и пероксида водорода.

В лабораторных условиях H_2O_2 можно получить из пероксида бария BaO_2 действием разбавленной серной кислоты:



Пероксид водорода — бесцветная прозрачная жидкость. Вкус жгучий, вяжущий, смешивается с водой в любых соотношениях. Плотность $1,46 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 151^\circ\text{C}$. Водный раствор, содержащий 31% пероксида водорода, называется пергидролем. Для H_2O_2 характерна угловая форма молекулы, содержащая σ -связи между атомами кислорода и водорода (рис. 11.2).

Со временем H_2O_2 медленно разлагается на воду и кислород (реакции диспропорционирования):



Свет, нагревание, присутствие щелочей, соприкосновение с окислителями или восстановителями ускоряют процесс разложения пероксида водо-

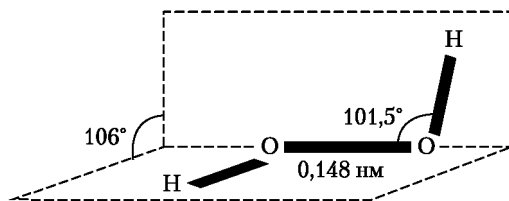
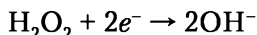


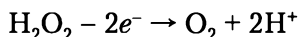
Рис. 11.2. Структура молекулы пероксида водорода

рода. Особенно активными катализаторами разложения пероксида водорода являются соли некоторых металлов (Cu, Mn и т.д.). Наиболее характерны для пероксида водорода окислительно-восстановительные свойства.

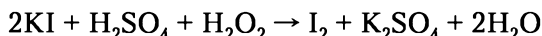
Окислительные свойства пероксида объясняются строением молекулы H_2O_2 , которая, принимая два электрона, легко разлагается на воду и кислород:



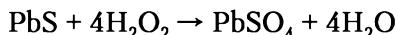
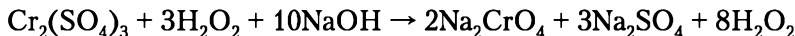
Восстановительные свойства выражены слабее и проявляются под влиянием сильных окислителей по схеме



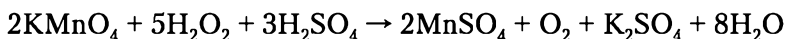
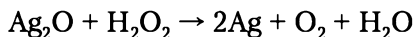
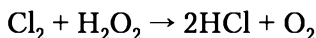
В кислой среде в присутствии восстановителей пероксид водорода проявляет окислительные свойства:



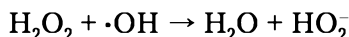
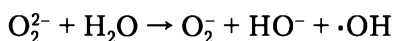
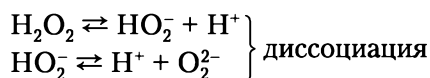
Однако окислительные свойства пероксида водорода могут проявляться и в щелочной, и в нейтральной средах:

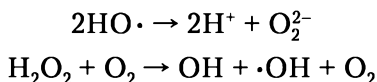


Под действием сильных окислителей пероксид водорода проявляет восстановительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах:

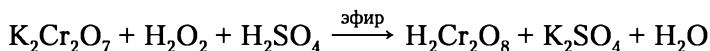


В щелочной среде H_2O_2 неустойчив и разлагается с выделением кислорода. Эта реакция протекает в растворах по свободнорадикальному механизму. При разложении H_2O_2 под каталитическим воздействием ионов металлов образуются разные частицы, среди которых наиболее важную роль играют гидроксид-анион HO^- и гидроксильный радикал $\text{OH}\cdot$. Радикал $\text{OH}\cdot$ был обнаружен в водных растворах H_2O_2 при взаимодействии с ионами Fe^{2+} , Ti^{3+} и Ce^{4+} :





Для обнаружения пероксида водорода и его производных используют реакцию с дихроматом калия в сернокислой среде в присутствии диэтилового эфира, образующиеся пероксидные соединения хрома(VI) окрашивают эфирный слой в синий цвет, образуя синее кольцо ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ или CrO_5 , H_2CrO_6 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$):



Применение H_2O_2 основано на его окислительных свойствах. Водные растворы широко используются для отбеливания тканей. В медицине наружно в качестве дезинфицирующего средства используют 3%-ный раствор. В пищевой промышленности H_2O_2 применяют как консервант. В ракетной технике его используют как сильный окислитель.

Резюме

Изучив главу, вы познакомились с важнейшим с биологической точки зрения элементом — водородом и его соединениями — водой и пероксидом водорода.

Вода имеет важное значение как с точки зрения химии, так и биологии: известно, что большинство химических процессов осуществляется в водной среде, а пероксид водорода играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах животных организмов.

Вопросы и задания

1. Водород относится к s-элементам, однако по некоторым свойствам он ближе к галогенам. О каких свойствах идет речь и как это связано со строением атома водорода?

2. В каких из представленных молекул — H_2S , HBr , H_2O , NH_3 — связь Н—Э наиболее полярная и почему? Расположите эти молекулы в порядке убывания полярности.

3. Какие ионы образуют при диссоциации молекулы, отвечающие формулам H_2O , HClO_4 , H_3PO_4 , HBr , H_2S ? Что представляет собой ион водорода с точки зрения строения атома?

4. Неметаллы образуют водородные соединения, общая формула которых может быть представлена как $\text{ЭH}_{(18-\Gamma)}$, где Γ — номер группы. Исходя из этого напишите водородные соединения для неметаллов третьего периода, расположите их в порядке уменьшения полярности связи и охарактеризуйте их кислотные свойства.

5. Объясните, в чем причина аномально высокой температуры кипения воды, а также механизм формирования ассоциатов молекул воды.

6. Объясните причины жесткости воды и способов ее устранения.

7. Почему в перексиде водорода степень окисления кислорода равна -1 , а валентность — II?

8. Чем объясняется окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода? Подтвердите это уравнениями соответствующих реакций.

Глава 12

ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТАЛЛОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение металлов в периодической системе;
- биологическую роль и применение металлов в медицине;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов металлических элементов;
- описывать природу металлической связи и ее отличия от обычной ковалентной или ионной связи;
- объяснять особенности кристаллической структуры металлов;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства металлов;
- описывать важнейшие способы получения металлов, реакции обнаружения катионов металлов;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств металлов в соответствии с их положением в периодической системе.
-

12.1. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и общие свойства металлов

Более 80% известных химических элементов являются металлами, и в соответствии со строением электронных оболочек к ним относятся *s*-элементы 1-й и 2-й групп, все элементы *d*- и *f*-семейств, *p*-элементы 13-й группы (кроме бора), а также олово и свинец (14-я группа), висмут (15-я группа) и полоний (17-я группа). Металлы в большинстве своем имеют на внешнем энергетическом уровне 1–2 электрона. Этим объясняется их слабая по сравнению с неметаллами электроотрицательность.

Элементы-металлы, относящиеся к *s*-семейству, составляют 1-ю и 2-ю группы, а принадлежащие к *d*-семейству — 3–12-ю группы. У атомов *d*-элементов внутри периодов слева направо происходит заполнение *d*-подуровней предвнешнего уровня.

Металлы, в атомах которых происходит заполнение *f*-подуровней третьего от конца уровня, образуют семейства лантаноидов и актиноидов, каждое из которых содержит по 14 элементов.

Физические свойства. Металлы имеют кристаллическую структуру, и для них характерны три типа кристаллических решеток: кубическая гранецентрированная, гексагональная и кубическая объемно-центрированная (см. рис. 5.7 в параграфе 5.2).

Электрическая проводимость, которая является важнейшей физической характеристикой металлического состояния, осуществляется этими электронами. По этой причине металлы относятся к проводникам I рода, т.е. к веществам, в межатомном пространстве которых всегда есть свободные электроны, и благодаря последним создается ток в проводнике. Проводники II рода — это электролиты.

Если к металлу приложить некоторую разность потенциалов, то свободные электроны приобретают направленное движение и перемещаются от отрицательного полюса к положительному, т.е. создается направленный поток движущихся электронов — электрический ток.

Электрическая проводимость металлов сильно зависит от температуры. С повышением температуры колебательные движения ионов в узлах решетки усиливаются, а это, в свою очередь, очень препятствует направленному движению электронов. С понижением температуры тепловые колебания ионов в узлах сильно уменьшаются и электрическая проводимость увеличивается. При температурах, близких к абсолютному нулю, у большинства металлов проявляется сверхпроводимость.

Теплопроводимость металлов также связана с подвижностью свободных электронов и колебательным движением самих атомов. Эти колебания распространяются в виде системы упругих тепловых волн по всей кристаллической решетке. Свободные электроны сталкиваются с колеблющимися атомами и обмениваются с ними энергией. Поэтому при нагревании металла тепловая энергия незамедлительно передается от одних атомов к другим благодаря свободным электронам. При этом сравнительно быстро происходит выравнивание температуры по всей массе металла.

Все металлы, за исключением ртути, являются твердыми веществами. Ртуть — единственный металл, жидкий при обыкновенных условиях: температура плавления равна -39°C . Большинство металлов имеет цвет от темно-серого до серебристо-белого. В промышленности существует деление металлов на черные и цветные. К черным металлам относятся железо и все его сплавы, а остальные металлы — к цветным. Иногда особо выделяют благородные металлы — золото и платиновые металлы.

По плотности металлы делят на легкие и тяжелые. К первым относят такие, у которых плотность меньше 5 г/см^3 ; ко вторым — у которых плотность больше 5 г/см^3 .

По значениям температур плавления металлы делят на легкоплавкие (температура плавления меньше 1000°C) и тугоплавкие (температура плавления больше 1500°C). К числу главных механических свойств относятся: упругость — свойство восстанавливать свою первоначальную форму после снятия деформирующих сил; пластичность — состояние металла, в котором он способен сохранять изменение формы, вызванное воздействием деформирующих сил после того, как их действие прекращено.

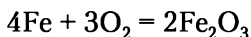
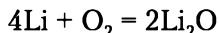
Химические свойства. Свойства металлов обусловлены характерным строением их внешних электронных оболочек.

Как уже указывалось, в пределах периода с увеличением заряда ядра радиусы атомов при одинаковом числе электронных оболочек уменьшаются. В каждом периоде наибольшими радиусами обладают атомы щелочных металлов. Чем меньше радиус атома, тем больше энергия ионизации, а чем

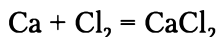
больше радиус атома, тем эта энергия меньше. Поскольку атомы щелочных металлов обладают наибольшими радиусами атомов, то для них характерны в целом сравнительно низкие значения энергии ионизации и сродства к электрону.

Свободные металлы проявляют исключительно восстановительные свойства.

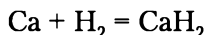
Металлы образуют оксиды M_xO_y , например:



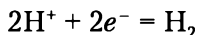
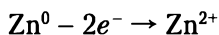
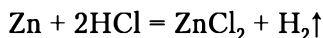
С галогенами металлы образуют галогениды, которые являются солями соответствующих галогеноводородных кислот:



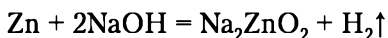
Металлы способны присоединить водород, образуя гидриды. Реакция обычно протекает при температуре 350–400°C:



Характерны реакции металлов, стоящих в ряду активности металлов до водорода, с кислотами. Если металл взаимодействует с кислотой, анион которой не является окислителем, то функции окислителя выполняет протон кислоты:

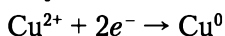
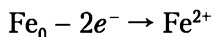
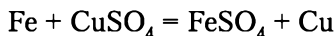


Некоторые металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, вступают в реакцию и со щелочами:



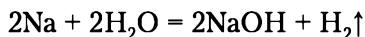
Металлы взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами (подробно см. соответствующие главы).

При взаимодействии с водными растворами солей нейтральный атом более активного металла, окисляясь, восстанавливает ион металла из молекулы соли:



Реакции протекают в соответствии с положением металлов в электрохимическом ряду напряжений (см. гл. 8).

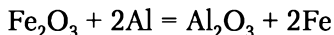
Активные металлы взаимодействуют с водой:



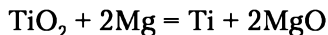
Получение. Большинство металлов в природе встречается в виде соединений, и лишь немногие из них (благородные и полублагородные) — в свободном состоянии.

Природные материалы и горные породы, которые содержат соединения металлов, называют **рудами**. Все способы получения металлов из руд основаны на реакциях восстановления. Восстановление безводных соединений металлов при высоких температурах называется **пиromеталлургическим процессом**. В качестве восстановителей используют либо металлы (металлотермия), либо углерод (карботермия).

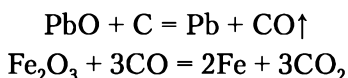
Частным случаем металлотермии является алюминотермия:



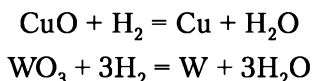
Металлотермией обычно пользуются для получения тугоплавких металлов, таких как титан, молибден, хром, вольфрам и др.:



В основе карботермии лежит термическое восстановление металла из его оксида углеродом (или CO):



Восстановление металлов из их оксидов может быть проведено и с помощью водорода:



Из водных растворов солей металлы могут быть восстановлены электролизом. Катодное восстановление металлов из растворов или расплавов солей называется электрометаллургическим процессом.

Некоторые методы получения будут рассмотрены более подробно при изучении конкретных представителей металлов.

Сплавы. Характерной особенностью металлов является их способность смешиваться друг с другом в расплавленном состоянии и образовывать однородные смеси. Они остаются однородными и после охлаждения. Системы, образующиеся при затверждении расплавленной смеси металлов, называются сплавами. В более широком смысле сплавы можно рассматривать как макроскопически однородные системы, состоящие из двух или нескольких металлов (реже — металлов и неметаллов). Строение сплавов может быть различным. Составные части сплавов могут образовать твердый раствор, либо макрооднородную механическую смесь, либо химическое соединение (интерметаллические соединения). Образование того или иного типа сплава зависит от активности металлов. Системы в виде твердых растворов образуются между металлами одной и той же группы или же металлами, у которых близки радиусы атомов.

Химическая связь в сплавах металлическая, благодаря чему они обладают электрической проводимостью и теплопроводностью, металлическим блеском (это блеск металлов, например блестят золото, сталь и др.) и т.д.

При взаимодействии металлов друг с другом образующиеся соединения по свойствам отличаются от свойств составных компонентов. Формульный состав интерметаллических соединений не всегда удовлетворяет классическим представлениям о валентности элементов.

Так, ртуть соединяется со многими металлами с образованием твердых или жидких композиций — сплавов, называемых **амальгами**. Щелочные и щелочно-земельные металлы образуют устойчивые амальгамы, представляющие собой твердые вещества состава NaHg_2 , KHg_2 , CaHg и т.д.

Сплавы, как правило, имеют температуру плавления более низкую, чем температура плавления входящих в их состав металлов. Твердость сплавов намного выше твердости отдельных металлов. Коррозионная стойкость многих сплавов выше, чем индивидуальных металлов.

12.2. Коррозия металлов

Коррозия металлов — это разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды; при этом металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия — это взаимодействие металлической поверхности с химически активными веществами, содержащимися в природных и технологических средах (например, в воздухе). При этом происходит окисление поверхности металла без возникновения в системе электрического тока. Механизм химической коррозии сводится к диффузии атомов или ионов металла сквозь пленку образовавшихся при коррозии продуктов и встречной диффузии атомов или ионов окислителя из окружающей среды.

Диффузия через оксидную пленку существенно зависит от наличия в ней дефектов. При комнатной температуре пленка часто изолирует металл от доступа кислорода воздуха, вследствие чего скорость окисления металла становится ничтожно малой. С повышением температуры окисление металла на воздухе происходит интенсивнее.

Электрохимическая коррозия — это разрушение металла вследствие контакта его с электролитами. Процесс сопровождается возникновением электрического тока. Электрохимическая коррозия может быть разделена на два самостоятельных процесса: анодный процесс — переход металла в раствор в виде ионов и катодный процесс — присоединение появившихся электронов деполаризаторами. Как правило, коррозия этого вида происходит при контакте между металлами различной активности, когда активный металл окисляется (отдает электроны менее активному металлу) и в виде ионов переходит в раствор. На менее активном металле восстанавливаются ионы водорода из раствора, и, следовательно, менее активный металл не подвергается коррозии.

Для защиты металлов от коррозии используют различные способы.

1. Защита металла от коррозионной среды с помощью изоляции. На поверхности металла создается защитная пленка, которая может иметь различную природу. Часто удовлетворительная защита от коррозии достигается, если металл покрывается различными красками, лаками, эмалями и т.д. Иногда корродирующий металл покрывают слоем другого, не корродирующего в тех же условиях металла. Такие покрытия называют анодными, когда они изготовлены из металла с более отрицательным электродным потенциалом, и катодными, если они состоят из металла с более положительным электродным потенциалом.

2. Защита металлов электрохимическим путем. Этот метод иначе называется протекторной защитой, или электрозащитой. Для этого используют специальный анод — протектор, который готовится из металла или сплава, имеющего более отрицательный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. Протектор присоединяется к защищаемому металлу и, контактируя с ним, выполняет роль анода. Защищаемый металл является катодом. Протектор будет разрушаться от коррозии, предохраняя соответствующий защищаемый металл. В качестве протекторов чаще всего используют цинк, старые железные детали, магниевые сплавы и т.д. Обычно протекторная защита достигает своей цели в тех срезах, которые хорошо проводят электрический ток.

3. Защита путем воздействия на агрессивную среду. Имеется в виду добавление веществ, сильно замедляющих взаимодействие металла со средой. Эти вещества называются **ингибиторами**.

Резюме

Большинство химических элементов относится к металлам и на внешнем энергетическом уровне чаще всего они содержат 1–2 электрона. Важнейшими свойствами этих элементов являются металлический тип связи в кристаллической решетке; электрическая проводимость; теплопроводность; металлический блеск; ковкость; пластичность.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева металлы находятся во втором — седьмом периодах, причем с увеличением номера периода число металлов возрастает. Наиболее типичные металлы расположены в левой нижней части таблицы, т.е. левее от условной диагонали, проведенной от бора к астату.

Атомы металлов характеризуются относительно низкими значениями ионизационных потенциалов и наибольшими для каждого периода радиусами атомов.

В химических реакциях они проявляют исключительно восстановительные свойства. По своей химической активности металлы образуют электрохимический ряд напряжений.

Основными источниками получения металлов являются руды. В основе всех способов выделения металлов лежат окислительно-восстановительные реакции, суть которых сводится к восстановлению металла из оксидов.

Различная химическая активность металлов определяет их устойчивость к воздействию окружающей среды. Процесс разрушения металла под влиянием внешней среды называется коррозией, которая делится на химическую и электрохимическую.

Вопросы и задания

1. Какая связь между положением металла в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и в электрохимическом ряду напряжений?

2. Как взаимосвязаны физические свойства металлов и металлическая химическая связь?

3. Почему металлы легко взаимодействуют с неметаллами и сложными веществами и значительно труднее друг с другом?

4. Почему металлов значительно больше, чем неметаллов?

5. Раскройте содержание понятий «коррозия», «химическая коррозия», «электрохимическая коррозия», «протекторная защита», «ингибитор».

6. Можно ли считать коррозией окисление алюминия в процессе алюминотерапии, окисление железа при электросварке, взаимодействие цинка с хлороводородной кислотой при получении «травленой кислоты» для паяния?

Глава 13

ЭЛЕМЕНТЫ 1-Й ГРУППЫ. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение щелочных металлов в периодической системе;
- биологическую роль и применение щелочных металлов в медицине и фарма-
ции;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов щелочных металлов;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства ще-
лочных металлов;
- описывать важнейшие способы получения щелочных металлов;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств щелочных металлов в соответ-
ствии с их положением в периодической системе.
-

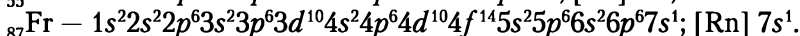
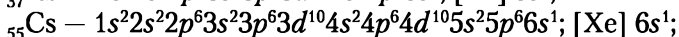
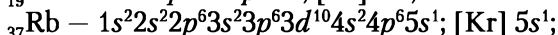
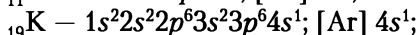
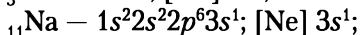
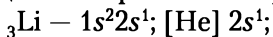
13.1. Общая характеристика

Элементы 1-й группы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, це-
зий Cs и франций Fr — называются щелочными металлами.

Историческая справка

Литий открыт в 1817 г. шведским химиком И. Арфведсоном в минерале петали-
те $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{H}_{10}]$. Натрий и калий открыты в 1807 г. английским химиком Х. Деви.
Рубидий и цезий открыты Р. В. Бунзеном в 1861 г. Франций открыт в 1939 г.
М. Пере.

У атомов щелочных металлов на внешней оболочке имеется по одному
валентному s -электрону, а предвнешние завершены, поэтому они относятся
к элементам s -семейства. Атомы рассматриваемых элементов имеют следу-
ющие электронные конфигурации:



Некоторые сведения об этих элементах приведены в табл. 13.1.

По сравнению с элементами других групп у щелочных металлов самые
низкие энергии ионизации, а радиусы атомов и ионов наибольшие.

Физические константы щелочных металлов

Символ	Атомная масса	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Ионизационный потенциал, эВ	Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
Li	6,94	0,155	0,068	5,39	0,534	13,1
Na	22,99	0,189	0,092	5,14	0,968	23,7
K	39,10	0,236	0,133	4,34	0,862	45,3
Rb	85,47	0,243	0,149	4,18	1,52	55,9
Cs	132,91	0,268	0,165	3,89	1,87	70,0
Fr	[223] ¹	0,280	0,175	3,98	—	—

С увеличением заряда от Li к Fr радиусы атомов и ионов увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Понижаются также температуры плавления и теплоты сублимации металлов, энергии кристаллических решеток солей. Исключение составляют соли, содержащие анионы малых размеров.

С увеличением радиусов атомов от лития к францию уменьшается сродство к электрону и, следовательно, возрастает восстановительная способность щелочных металлов. От лития к францию число электронных оболочек возрастает от 2 до 7. Атом лития отличается от остальных щелочных металлов тем, что у него на предвнешнем уровне располагается два электрона, и он характеризуется небольшими радиусами атома и иона.

Одинаковое строение не только внешней, но и предвнешней электронных оболочек (кроме лития) также обуславливает ряд общих свойств этих элементов.

13.2. Получение щелочных металлов

В силу своей химической активности щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений.

Литий встречается более чем в 150 минералах, из которых около 30 считаются собственными минералами лития. Промышленное значение для получения лития имеют сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, лепидолит (литиевая смола) $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_8(\text{F}; \text{OH})_2$ (такая форма записи с перечислением элементов в скобках принята для вещества не установленного состава).

Натрий в природе распространен широко. Из соединений, имеющих важное промышленное значение, следует отметить поваренную соль NaCl ; глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; чилийскую селитру NaNO_3 ; криолит Na_3AlF_6 ; буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Калий в природе распространен несколько меньше, чем натрий. В земной коре встречается в форме минералов: сильвин KCl ; карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

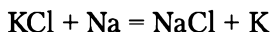
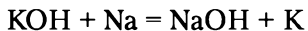
Почти 18% массы земной коры приходится на долю калий содержащего минерала — ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Рубидий и цезий встречаются в ничтожно малых количествах. Как правило, они сопутствуют минералам калия и натрия.

¹ В квадратных скобках обычно указывается атомная масса наиболее стабильного изотопа радиоактивного элемента.

Франций — самый тяжелый и самый активный щелочной металл. Он радиоактивен. Период полураспада самого долгоживущего изотопа франция — 22 мин.

Металлические литий, натрий и калий получают электролитическим восстановлением расплавленных солей или соответствующих гидроксидов. Литий получают электролизом смеси хлорида и фторида (LiCl и LiF) или расплава эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$. Натрий получают электролизом расплавленного NaCl и очень редко NaOH . При получении натрия из NaCl обычно для снижения температуры плавления электролита добавляют KCl , CaCl_2 , NaF . В промышленности калий получают обменными реакциями между металлическим натрием и KOH или же KCl соответственно:



В первом случае реакция идет между расплавленным гидрооксидом KOH и жидким Na — противотоком в тарельчатой реакционной колонке из никеля при $380-440^\circ\text{C}$. Во втором случае через расплавленную соль KCl пропускают пары Na при $760-800^\circ\text{C}$; выделяющиеся пары калия конденсируют.

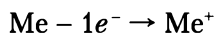
Рубидий и цезий получают восстановлением их из хлоридов с помощью металлического кальция или термическим разложением их соединений.

13.3. Свойства щелочных металлов

Физические свойства. Все щелочные металлы кристаллизуются в объемно-центрированной кубической решетке.

Все щелочные металлы относятся к легким металлам и очень легко режутся ножом. На свежем срезе они имеют белый цвет с серебристым металлическим блеском, который на воздухе быстро исчезает вследствие окисления кислородом воздуха. Поэтому все щелочные металлы хранят или под слоем керосина, или в атмосфере благородного газа. Самым твердым является литий. Они характеризуются высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Химические свойства. Все щелочные металлы — очень сильные восстановители. В реакциях окисления они, теряя свой валентный s -электрон, превращаются в положительный однозарядный ион по схеме



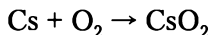
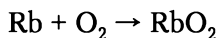
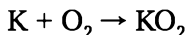
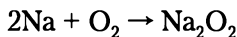
Этим объясняется их высокая реакционная способность по отношению к электроотрицательным элементам и многим сложным веществам, содержащим атомы таких элементов.

Низкие энтальпии ионизации, сферическая симметрия ионов и низкая поляризуемость определяют химическое поведение ионов щелочных металлов. Несмотря на преимущественно ионную природу соединений элементов данной группы, связи в них могут быть в некоторой степени ковалентными. Двухатомные молекулы элементов, такие как Li_2 , Na_2 , ковалентны (о причинах см. гл. 4). В некоторых хелатах, а также органических производных связи $\text{Me}-\text{O}$, $\text{Me}-\text{N}$ и $\text{Me}-\text{C}$ имеют незначительный ковалентный

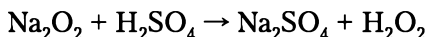
характер. Тенденция к образованию ковалентных связей более выражена для ионов с наибольшей поляризующей способностью, т.е. для Li^+ .

Щелочные металлы активно взаимодействуют с кислородом на холоде, о чем свидетельствует появление оксида на поверхности металла. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе.

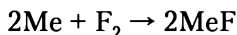
При сжигании в кислороде только литий образует оксид Li_2O , в то время как натрий образует пероксид, а калий, рубидий и цезий — надпероксиды (супероксиды) общей формулы EO_2 :



Косвенным путем могут быть получены и пероксиды K_2O_2 , Rb_2O_2 и Cs_2O_2 , но они менее устойчивы, чем Na_2O_2 . Пероксиды и надпероксиды (супероксиды) — сильные окислители: водой и разбавленными кислотами они легко разлагаются с образованием пероксида водорода и кислорода:

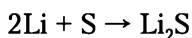


Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами; реакция экзотермическая:



В атмосфере фтора и хлора, а также в парах брома и иода щелочные металлы самовоспламеняются при обычных условиях. С жидким бромом натрий энергично взаимодействует при небольшом нагревании, а калий, рубидий и цезий с жидким бромом реагируют с сильным взрывом.

При нагревании щелочные металлы легко реагируют с серой, образуя сульфиды типа Me_2S :



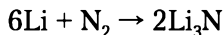
При сплавлении натрия с серой возможно образование персульфидов типа Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 и Na_2S_5 , общая формула которых Na_2S_n .

Персульфиды калия, рубидия и цезия получают обычно кипячением соответствующих сульфидов с избытком серы (или при сплавлении сухих сульфидов с серой). Для этих элементов персульфиды E_2S_n получены при значениях $n = 1 \div 6$, в то время как для натрия $n = 5$, а для лития $n = 2$. Устойчивость персульфидов щелочных металлов повышается с увеличением заряда ядра.

Щелочные металлы легко реагируют с водородом при слабом нагревании. В этих реакциях водород, присоединяя электрон, образует гидрид-ион H^- , имеющий оболочку гелия $1s^2$ (о свойствах гидридов см. параграф 11.3). Гидриды, образованные щелочными металлами, имеют ионный характер связи (ионные гидриды). Эти соединения представляют собой белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Их расплавы характеризуются высокой электрической проводимостью, и при их элект-

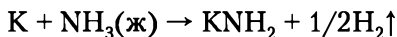
ролизе на аноде выделяется водород. Гидриды щелочных металлов имеют структуру, аналогичную NaCl.

В обычных условиях только литий непосредственно взаимодействует с азотом с образованием нитрида Li_3N :

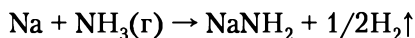


Это свойство позволяет использовать литий для поглощения N_2 . Нитриды остальных щелочных металлов обычно получают косвенным путем.

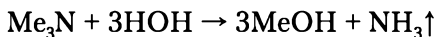
Обычно нитриды рассматривают в качестве продуктов полного замещения водорода в NH_3 на металл. Если же в NH_3 замещается один атом водорода, то образующийся продукт называется амидом. Это обычно достигается взаимодействием металлов с жидким аммиаком:



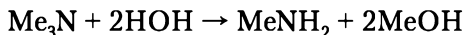
Амид натрия можно получить и пропусканием сухого аммиака над расплавленным натрием:



Нитриды щелочных металлов химически довольно активны. Они легко разлагаются водой, образуя щелочь и аммиак:



Гидролиз нитридов часто протекает с образованием промежуточных амидов:

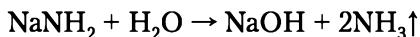


Амиды щелочных металлов в жидком NH_3 обладают основными свойствами:



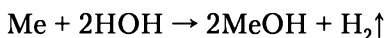
Лучше всего растворимы в жидком NH_3 амиды Cs, Rb и K, тогда как NaNH_2 растворим гораздо хуже.

Вода разлагает амиды с образованием щелочи и NH_3 :



Натрий и другие металлы бурно растворяются в ртути, образуя интерметаллические соединения — амальгамы.

В ряду стандартных электродных потенциалов щелочные металлы расположены до магния, благодаря чему они легко окисляются ионом водорода H^+ и вытесняют H_2 из воды:



С литием реакция протекает спокойно, без воспламенения. Так как процесс экзотермический, то за счет выделяющейся теплоты наблюдаются такие явления, как плавление металла (натрий), самовоспламенение (калий) или взрыв (рубидий и цезий).

13.4. Соединения щелочных металлов

Большинство соединений щелочных металлов относятся к ионному типу. Однозарядные положительные ионы этих металлов имеют на наружном уровне восемь электронов (у Na, K, Rb, Cs и Fr), а у лития — два электрона. Эти ионы обладают малым поляризующим действием и незначительной поляризуемостью.

Соединения щелочных металлов, как правило, бесцветны, термически устойчивы и в большинстве своем хорошо растворимы в воде. У лития в связи с особенностями иона (конфигурация $1s^2$) некоторые соединения (LiOH , LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 и др.) плохо растворимы в воде. Ионы щелочных металлов практически лишены окислительных свойств.

Для катионов щелочных металлов, имеющих восьмиелектронную внешнюю оболочку, из-за очень незначительного поляризующего действия не характерны комплексные соединения. Даже аквакомплексы малоустойчивы, поэтому большинство солей щелочных металлов не образует кристаллогидратов. Такие кристаллогидраты, как $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, являются **тектогидратами**, т.е. они имеют структуру, которая стабилизируется за счет стягивающего действия электростатически взаимодействующих ионов противоположного знака.

Ион лития, имеющий наименьший по сравнению с Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Fr^+ радиус, но наибольшее поляризующее действие, образует комплексные соединения с координационным числом 4, например $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Сольватацию катионов щелочных металлов следует рассматривать с двух позиций: во-первых, необходимо иметь в виду количество молекул растворителя, непосредственно связанных с катионом (первая гидратная оболочка), во-вторых, сольватационное число, которое определяется как полное число молекул, на которое ион оказывает заметное удерживающее влияние. Наибольшее значение имеет строение первой гидратной оболочки.

Для иона Li^+ характерна гидратная оболочка из четырех молекул воды, создающих тетраэдрическое окружение. Ионы Na^+ и K^+ тоже координируют четыре молекулы в первой гидратной оболочке, а Rb^+ и Cs^+ координируют шесть молекул воды. Однако электростатические силы, действующие между первой гидратной оболочкой и последующими, ограничивают гидратацию. Размеры этой вторичной гидратной оболочки изменяются обратно пропорционально радиусу катиона. Поэтому с увеличением кристаллических радиусов гидратационное число, радиусы гидратированного иона и энергия гидратации уменьшаются. При уменьшении радиуса гидратированного иона возрастает его подвижность.

Оксиды и гидроксиды. Оксиды щелочных металлов получают либо путем непосредственного взаимодействия металла с кислородом (Li_2O), либо косвенно, например восстановлением пероксида металла этим же металлом:

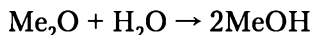


а для калия, рубидия и цезия исходят из надпероксидов (супероксидов):



Соединения Li_2O , Na_2O и K_2O — вещества белого цвета, Rb_2O — желтого, а Cs_2O — оранжевого.

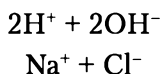
Оксиды щелочных металлов — реакционноспособные вещества; энергично взаимодействуя с водой, образуют соответствующие гидроксиды:



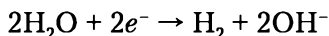
Активность оксидов усиливается в ряду $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O}$, о чем можно судить по изменению значений энергии Гиббса в реакциях образования гидроксидов: для $\text{LiOH} - 46,8$ кДж/моль, $\text{NaOH} - 77,6$ кДж/моль, $\text{KOH} - 102,4$ кДж/моль, $\text{RbOH} - 104,5$ кДж/моль, $\text{CsOH} - 104,5$ кДж/моль. Практического значения оксиды щелочных металлов не имеют.

Гидроксиды щелочных металлов LiOH , NaOH , KOH , RbOH и CsOH — твердые кристаллические вещества белого цвета. В природе эти соединения не встречаются, и поэтому их получают электролизом водных растворов хлоридов. Этот метод лежит в основе промышленного получения гидроксидов натрия и калия:

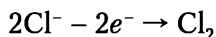
- электролит:



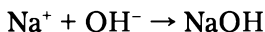
- катод:



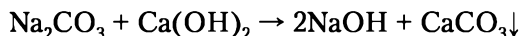
- анод:



- прикатодное пространство:

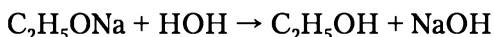


Гидроксид натрия получают также известковым способом (каустификация соды), т.е. обработкой Na_2CO_3 гашеной известью:



Поэтому NaOH в технике называют каустической содой.

Часто для лабораторных целей, когда требуется получить особо чистые гидроксиды, используют реакцию взаимодействия металла с водой, или гидролиз соответствующего алкоголята:



По растворимости в воде LiOH уступает остальным гидроксидам. Процесс растворения гидроксидов щелочных металлов — экзотермический. Водные растворы щелочных металлов сильно диссоциированы, но как электролит LiOH слабее остальных. Ввиду сильно выраженных основных свойств их называют щелочами.

LiOH при прокаливании разлагается, чем и отличается от остальных гидроксидов щелочных металлов:



Твердые гидроксиды и их водные растворы поглощают CO_2 из атмосферы.

Соли щелочных металлов. Соли этих металлов известны практически для всех кислот. Как правило, они представляют собой бесцветные кристаллические вещества с преобладанием ионного типа связи. Цвет окрашенных солей обусловлен анионом, за исключением тех случаев, когда окраска вызвана дефектом решетки под воздействием некоторых внешних факторов (например, облучения).

Соединения лития по своим свойствам отличаются от аналогичных соединений других щелочных металлов, но напоминают соединения Mg^{2+} . Такая аномалия в свойствах соединений лития объясняется прежде всего особенностями строения иона Li^+ и его влиянием на энергию кристаллической решетки (см. гл. 5).

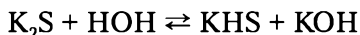
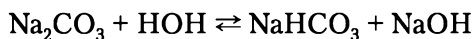
Растворимость солей лития сходна с растворимостью солей Mg^{2+} , например, LiF плохо растворим в воде (0,27 г в 100 г H_2O при 18°C). Растворимость этой соли понижается при добавлении к раствору NH_4F , $LiCl$, $LiBr$, LiI и $LiClO_4$ растворимы в спирте, ацетоне.

Карбонат лития при нагревании распадается на Li_2O и CO_2 значительно легче, чем карбонаты других щелочных металлов.

Все соли щелочных металлов характеризуются высокими температурами плавления, электрической проводимостью растворов и расплавов.

Соли щелочных металлов, образованные галогенид-анионами, обычно редко гидратируются, так как энергия гидратации ионов мала и недостаточна для компенсации затраты энергии, расходуемой для разрушения решетки. Только ион лития имеет высокую энергию гидратации, поэтому в его твердых солях он часто гидратирован, отличаясь тем самым от аналогичных солей других щелочных металлов. Из солей сильных кислот наибольшей растворимостью обладают соли лития, тогда как литиевые соли слабых кислот имеют более низкую растворимость, чем у остальных щелочных металлов.

В водных растворах соли слабых кислот подвергаются гидролизу, повышая концентрацию ионов OH^- в растворе и создавая щелочную реакцию:



Легучие соединения щелочных металлов, а также пары самих металлов окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета: литий — карминово-красный, натрий — желтый, калий — фиолетовый, что широко применяется в аналитической химии и технике.

Большое значение для распознавания катионов щелочных металлов имеют реакции осаждения. Так, Li^+ и Na^+ могут быть осаждены метанольным раствором 4,4'-диметиламинодифенилметана. Как правило, с увеличением радиуса иона в ряду щелочных металлов число нерастворимых солей увеличивается. Например, смешанные уранилацетаты натрия и цинка $[NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O]$ или натрия и магния почти количественно осаждаются из разбавленных растворов уксусной кислоты. Соли более тяжелых ионов — K^+ , Rb^+ и Cs^+ с такими анионами, как ClO_4^- ; $[PtCl_6]^{2-}$; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, сравнительно плохо растворимы в воде, поэтому их и используют для аналитических определений.

Щелочные металлы находят широкое применение. Натрий в больших количествах используют в промышленном органическом синтезе (получение красителей), в производстве синтетических моющих средств, в произ-

водстве тетраэтилсвинца. Как твердый, так и жидкий натрий вследствие высокой теплопроводности применяют в качестве теплоносителя (например, в атомных реакторах).

Биологическая роль щелочных металлов. Огромна биологическая роль щелочных металлов, о чем наглядно свидетельствует содержание их в организме: содержание калия составляет 250 г, а натрия — 70 г (в расчете на 70 кг массы организма).

Натрий — главный внеклеточный ион, а калий — основной внутриклеточный ион. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне за счет NaCl. Взаимосвязь этих ионов в организме играет важную роль в поддержании изотоничности клеток. Так, при дефиците в организме NaCl наблюдаются нарушения функций нервной системы, системы кровообращения, гладкой мускулатуры и скелетных мышц.

Ион калия, как и натрия, играет важную роль в регулировании функций организма. Достаточно отметить, что возбудимость и проводимость сердечной мышцы находятся в прямой зависимости от содержания ионов K^+ : большая концентрация угнетает автоматизм и сократительную способность сердечной мышцы, а снижение содержания ионов K^+ в сыворотке крови приводит к тяжелым нарушениям ритма сердечной деятельности. Калий участвует также в процессах проведения нервных импульсов и передачи их на иннервируемые органы.

Медицина накопила значительные сведения о роли ионов лития в организме. Установлено, например, что некоторые соединения лития оказывают весьма благоприятный эффект при лечении заболеваний, связанных с нарушениями психической деятельности. Доказано, что литий способен регулировать активность ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов Na^+ и K^+ , в то же время существенно воздействуя на ионный баланс клетки. Поэтому, выравнивая натрий-калиевый баланс, соли лития оказывают благоприятный эффект при лечении больных, страдающих нарушением психики.

В медицинской практике широкое применение нашли следующие неорганические соединения щелочных металлов.

Хлорид натрия (натрия хлорид) NaCl. 0,9%-ный водный раствор называется изотоническим раствором. Его применяют при больших потерях жидкости организмом. Гипертонические растворы (3, 5 и 10%-ный) применяют наружно при воспалительных процессах.

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ (натрия гидрокарбонат — питьевая сода) применяется в медицинской практике как антисептик благодаря способности создавать щелочную реакцию в растворах вследствие гидролиза. Назначается внутрь при повышенной кислотности желудочного сока, а также входит в состав комбинированных лекарственных препаратов, предназначенных для лечения желудочно-кишечных заболеваний.

Бромид натрия NaBr и **бромид калия** KBr (натрия бромид и калия бромид) применяются в медицине в качестве успокаивающих средств, поскольку эти препараты нормализуют нарушение соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга.

Иодид натрия (натрия иодид) NaI применяется при лечении заболеваний щитовидной железы. Прием внутрь больших доз элементарного иода чреват опасными последствиями, поэтому вместо него и применяется NaI.

Организм взрослого человека в сутки потребляет калия в среднем 2—3 мг на 1 кг массы, а у детей это число в шесть раз больше — 12—13 мг на 1 кг массы. Большую часть необходимого ему калия человек получает из растительной пищи. Калий принадлежит к числу элементов, необходимых для жизнедеятельности растений, так как регулирует рост, развитие, водно-солевой обмен, азотный обмен и дыхание. Отсутствие калия в достаточных количествах приводит к гибели растения.

Для пополнения почвы калием обычно применяют калийные удобрения, из которых наиболее важным является сильвин KCl .

Резюме

Элементы 1-й группы принято называть щелочными металлами. Они имеют конфигурацию наружной электронной оболочки ns^1 , а предвнешней — $(n-1)s^2(n-1)p^6$.

Ввиду высокой химической активности щелочные металлы получают только электролизом расплавов солей или сухих щелочей.

В химическом отношении они характеризуются очень высокой активностью, которая усиливается от лития к францию. Об этом также свидетельствуют значения электроотрицательностей атомов этих элементов. По отношению к кислороду только литий образует оксид при любых условиях; натрий образует пероксид, а элементы от калия до цезия — супероксиды.

Все оксиды щелочных металлов являются типичными основными, а гидроксиды — типичными основаниями, хорошо растворимыми в воде и называемыми щелочами.

Биологическая роль щелочных металлов огромна, ввиду того что катионы натрия и калия попарно с катионами кальция и магния влияют на электролитный баланс клеток организма.

Вопросы и задания

1. Где в периодической системе элементов Д. И. Менделеева расположены щелочные металлы и каковы особенности их электронного строения?
2. Перечислите основные способы получения щелочных металлов.
3. Назовите особенности взаимодействия щелочных металлов с кислородом.
4. Почему NaOH называют каустической содой?
5. Охарактеризуйте химические свойства нитридов щелочных металлов.
6. В чем заключается основная биологическая роль ионов натрия, калия и лития?
7. Какие неорганические соединения щелочных металлов нашли применение в медицинской практике?

Глава 14

ЭЛЕМЕНТЫ 2-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение бериллия, магния и щелочно-земельных металлов в периодической системе;
- отличия бериллия и магния от остальных элементов данной группы;
- биологическую роль и применение элементов 2-й группы в медицине и фармации;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов элементов 2-й группы;
- описывать важнейшие способы получения элементов 2-й группы;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства бериллия, магния и щелочно-земельных металлов;

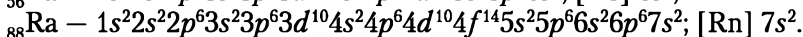
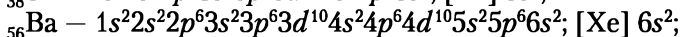
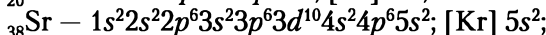
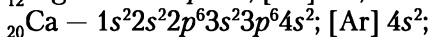
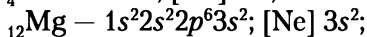
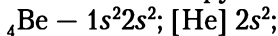
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 2-й группы в соответствии с их положением в периодической системе.

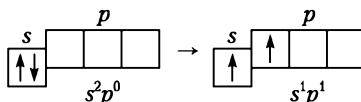
14.1. Общая характеристика

Элементы 2-й группы — бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Первые два элемента являются типическими. Радий — единственный элемент в этой группе, для которого неизвестно ни одного стабильного изотопа: все изотопы радиоактивны. Ca, Sr и Ba называют щелочно-земельными металлами.

Элементы 2-й группы на наружной оболочке имеют по два s-электрона:



Наличие ns^2 -электронов на наружной оболочке указывает на то, что в невозбужденном состоянии эти элементы нуль-валентны. При переходе в возбужденное состояние один из этих электронов переходит на p -подуровень этого же уровня, вследствие чего происходит гибридизация $s^2 p^0 \rightarrow s^1 p^1$:



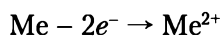
На предвнешнем уровне только у Be два электрона, а у остальных — по восемь. Некоторые сведения об этих элементах приведены в табл. 14.1.

Физические константы s-элементов 2-й группы

Символ	Атомная масса	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Ионизационный потенциал, эВ		Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
				$\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+$	$\vartheta^+ \rightarrow \vartheta^{2+}$		
Be	9,012	0,113	0,034	9,32	18,21	1,86	5,0
Mg	24,305	0,160	0,074	7,65	15,03	1,74	14,0
Ca	40,078	0,197	0,104	6,11	11,87	1,54	25,9
Sr	87,62(1)	0,213	0,120	5,69	11,03	2,60	33,7
Ba	137,328	0,221	0,138	5,21	10,00	3,76	39,2
Ra	226,025	0,230	0,144	5,28	10,15	5,00	45,2

Атомные радиусы этих элементов меньше, чем у элементов 1-й группы, что обусловлено более высокими значениями Z . Энтальпии ионизации и испарения также больше, чем у щелочных металлов.

Легко теряя валентные электроны, элементы 2-й группы образуют двухзарядные ионы:



Бериллий обладает более высокими энергиями ионизации, чем остальные элементы этой группы. Второй элемент — магний — занимает промежуточное положение между бериллием и остальными. Ион Mg^{2+} обладает высокой поляризующей способностью.

Кальций, стронций, барий и радий образуют тесную родственную группу, внутри которой физические и химические свойства систематически изменяются с увеличением радиусов атомов и ионов. Так, от Ca к Ra возрастают электроположительность металлов, энергия гидратации солей, термическая устойчивость карбонатов и нитратов. Растворимость сульфатов падает от Ca к Ra.

Структура кристаллических решеток металлов неодинакова: Be и Mg характеризуются гексагональной плотной упаковкой; для Ca кроме гексагональной известна гранецентрированная кубическая плотная упаковка, последняя свойственна также для Sr; для бария характерна объемно-центрированная решетка. Поэтому такие физические свойства, как плотность, температура плавления и кипения, изменяются не монотонно. Наибольшей твердостью из этих металлов обладает бериллий.

14.2. Бериллий

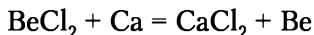
Историческая справка

В 1798 г. французский химик Луи Никола Вокелен, занимаясь анализом минерала берилла, открыл в нем неизвестный оксид — «землю», который назвал глицином из-за сладкого вкуса. Спустя 30 лет Ф. Вёлер и А. Бюсси получили немного порошкообразного металла. Название бериллий введено в научную литературу М. Клапротом и А. Экебергом.

Важнейшие минералы, содержащие бериллий: берилл — $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ и фенакит Be_2SiO_4 . Промышленное значение имеет берилл, известный с глубокой древности.

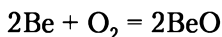
Природный бериллий состоит из одного устойчивого изотопа ${}^9_4\text{Be}$. Это единственный элемент в периодической системе, имеющий при четном заряде ядра Z всего один стабильный изотоп.

Бериллий получают восстановлением BeCl_2 кальцием или магнием или электролизом расплава смеси солей BeF_2 и NaF :

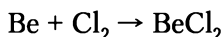
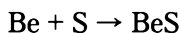
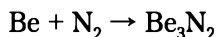


Свойства бериллия и его соединений. Бериллий — металл серо-стального цвета, хрупок. При нагревании выше 900°C (красное каление) — тягуч. Обладает сравнительно низкими теплопроводностью и электрической проводимостью. Важной особенностью бериллия является его способность поглощать электромагнитное излучение и рассеивать нейтроны.

На воздухе бериллий покрывается оксидной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. При нагревании он сгорает в кислороде и на воздухе с образованием оксида BeO :



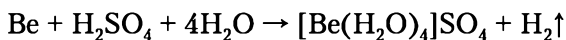
Взаимодействует также с серой, азотом. С галогенами реагирует при обычной температуре или при слабом нагревании. Все эти реакции являются экзотермическими, и выделение значительного количества теплоты свидетельствует о большой прочности кристаллических решеток продуктов реакции:



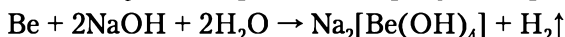
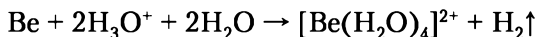
С водородом бериллий непосредственно не взаимодействует, поэтому его гидрид получают косвенно реакцией обмена между LiH и солью бериллия:



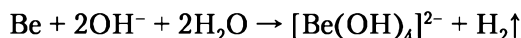
Защитная оксидная пленка препятствует взаимодействию бериллия с водой, однако, подобно алюминию, он взаимодействует с растворами кислот и щелочей, восстанавливая водород и образуя комплексные ионы:



или

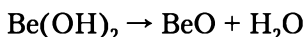


или



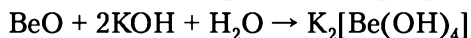
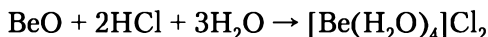
Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют¹ бериллий (как и Al).

Оксид бериллия BeO — белое тугоплавкое вещество. Получают прокаливанием $\text{Be}(\text{OH})_2$, BeCO_3 или BeSO_4 :

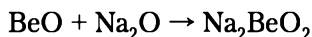
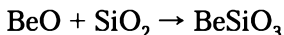


¹ Пассивация металлов — переход поверхности металла в неактивное (пассивное) состояние, связанное с образованием на его поверхности тонких слоев оксидов (оксидных пленок).

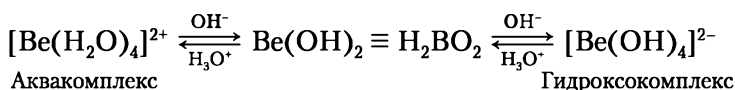
BeO — амфотерный оксид. При нагревании взаимодействует с кислотами и щелочами:



При сплавлении BeO взаимодействует как с основными, так и кислотными оксидами:

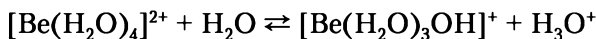


Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ — полимерное соединение. Нерастворим в воде. Имеет ярко выраженный амфотерный характер, чем и отличается от гидроксидов магния и щелочно-земельных металлов. Легко взаимодействует с кислотами и основаниями: в кислой среде образуется устойчивый аквакомплекс, а в щелочной — гидроксокомплекс:

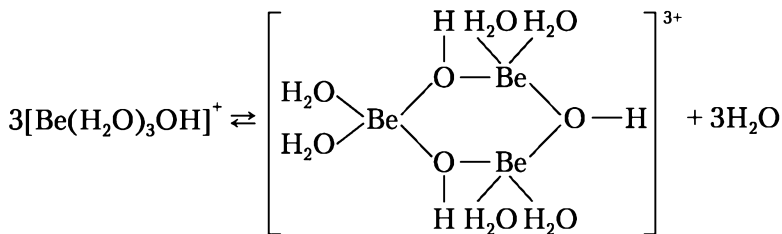


Из кислых растворов аквакомплексы кристаллизуются в виде кристаллогидратов, содержащих четыре молекулы кристаллизационной воды: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

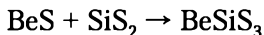
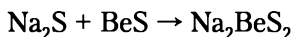
Растворы солей бериллия имеют кислую реакцию, что обусловлено гидролизом. Ион Be^{2+} характеризуется относительно высоким поляризующим действием:



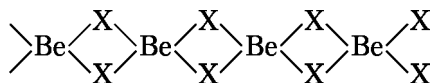
Вслед за этой начальной реакцией протекают реакции полимеризации:



Сульфид бериллия BeS также обладает амфотерными свойствами, что проявляется во взаимодействии его при сплавлении с основными и кислотными сульфидами:

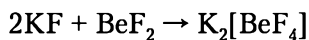


Из галогенидов наибольшее значение имеют BeF_2 и BeCl_2 . Они способны полимеризоваться с образованием цепей с мостиковыми группами; бериллий проявляет при этом координационное число 4:

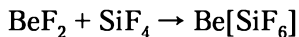


где X — F или Cl.

Из галогенидов бериллия амфотерные свойства более выражены у BeF_2 ; при взаимодействии со фторидами щелочных металлов он проявляет кислотные свойства:



а при взаимодействии с кислотными фторидами — основные свойства:



Соединения бериллия ядовиты! Для растений бериллий безвреден, но у животных вызывает так называемый бериллиевый рахит. Объясняется это тем, что при попадании в организм образуются растворимые фосфаты бериллия, что способствует ослаблению костной ткани. Кожа под влиянием соединений бериллия воспаляется.

Благодаря легкости, прочности и жесткости бериллий широко применяется в технике. Основные потребители — ядерная физика, самолетостроение и космическая техника.

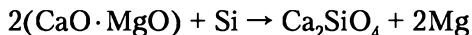
14.3. Магний

Историческая справка

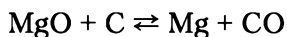
В 1808 г. Хемфри Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с HgO получил амальгаму нового металла, который вскоре был выделен из нее и назван магнием.

Магний входит в состав почти двухсот минералов. Важнейшие минералы, из которых получают магний, — доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Большое количество магния содержится в морской воде.

Получают магний электролизом MgCl_2 . Для понижения температуры плавления добавляют KCl или NaCl . В качестве катода используется железный электрод, в качестве анода — графит. На катоде выделяется магний, а на аноде — молекулярный хлор Cl_2 . Получение магния можно вести металлотермическим и углетермическим методами. В первом случае восстановление прокаленного доломита $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ проводят ферросилицием или алюмосилицием при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$:

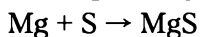
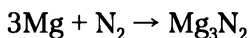
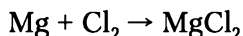


Во втором случае магний восстанавливается углем при 2100°C . Металл выделяется при быстром охлаждении, так как высокотемпературное равновесие сильно смещено вправо:

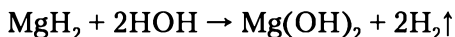


Свойства магния и его соединений. Магний — серебристо-белый металл, в пять раз легче меди, в 1,5 раза — алюминия. На воздухе легко покрывается пленкой оксида MgO .

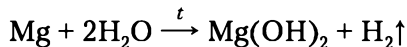
Магний легко взаимодействует с галогенами, а также окисляется серой и азотом при нагревании:



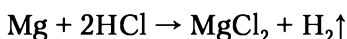
С водородом магний непосредственно не взаимодействует, но косвенно удается получить гидрид MgH_2 . По сравнению с BeH_2 и AlH_3 , которые преимущественно ковалентны, в MgH_2 связь более ионная. MgH_2 термически устойчивее, чем BeH_2 . Под действием воды MgH_2 разлагается:



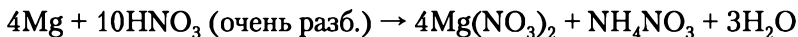
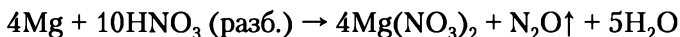
Хотя в ряду стандартных электродных потенциалов магний стоит далеко впереди водорода, но с холодной водой взаимодействует очень медленно, так как образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ очень малорастворим (растворимость равна 0,002% при 20°C). Реакция ускоряется при нагревании, так как повышается растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



В кислотах магний растворяется очень энергично, кроме HF и H_3PO_4 , так как с последними образует труднорастворимые соединения:



Разбавленная HNO_3 реагирует с магнием, восстанавливаясь до N_2O или NH_4NO_3 :



Оксид магния MgO — белый тугоплавкий порошок, труднорастворимый в воде. Его получают разложением MgCO_3 :



Будучи основным оксидом, MgO химически активен. Он поглощает CO_2 , переходя в карбонат. Легко взаимодействует с кислотами. При прокаливании становится очень твердым и теряет химическую активность.

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — кристаллическое вещество, является основанием средней силы.

Большинство солей Mg^{2+} растворимы в воде, а $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 и MgF_2 труднорастворимы, что широко используется в аналитической химии.

Свойства большинства соединений магния аналогичны свойствам соединений Li^+ (диагональное сходство в периодической системе), что объясняется сходством так называемых ионных потенциалов (отношение заряда иона к ионному радиусу). Аналогичное явление наблюдается между бериллием и алюминием, сходство химических и физических свойств которых также может быть объяснено близостью их ионных потенциалов.

В водных растворах ион Mg^{2+} имеет координационное число 6, образуя гексааквакомплексы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Комплексный ион не обладает кислотными свойствами и в отличие от $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ может легко дегидратироваться. При кристаллизации солей магния из водных растворов обычно образуются кристаллогидраты с шестью молекулами H_2O : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Анионные комплексы для магния не характерны.

В отличие от щелочных и щелочно-земельных металлов магний не окрашивает пламя горелки, а горит ослепительным, ярким пламенем.

Ионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфат-ионом в присутствии NH_4Cl и NH_3 белый кристаллический осадок — фосфат аммония магния, нерастворимый в воде, но растворимый в уксусной и сильных кислотах:



Данную реакцию используют для обнаружения ионов магния в растворах.

Применение магния и его соединений. Вследствие чрезвычайной легкости и непрочности чистый магний применяется весьма ограниченно. В основном чистый магний расходуется в качестве отрицательного электрода при электрохимической защите от коррозии морских судов, а в металлургии используется как раскислитель. Большое значение имеют сплавы магния с алюминием, цинком, марганцем. Магний придает сплавам легкость, что широко используется в авиации, космонавтике, ядерных реакторах.

Важна биологическая роль магния: деятельность сердечно-сосудистой системы тесно связана с ионами Mg^{2+} . Недостаток этого иона в организме вызывает тяжелые нарушения сердечной деятельности, повышает предрасположенность к инфарктам, способствует быстрому наступлению переутомления организма. Многочисленные неорганические лекарственные препараты, содержащие магний, находят самое разнообразное применение: как успокаивающее, противосудорожное, спазмолитическое и гипотензивное средство ($MgSO_4$); для лечения гипертонической болезни, хронической коронарной недостаточности, вегетативных расстройств ($MgO \cdot 6H_2O$), для лечения желудочно-кишечных заболеваний (MgO и $Mg_2S_3O_8 \cdot (H_2O)_n$) и др.

Магний входит в состав хлорофиллов — зеленых пигментов растений, необходимых для осуществления процесса фотосинтеза.

14.4. Щелочно-земельные металлы

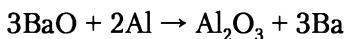
Историческая справка

Щелочно-земельные металлы кальций, стронций и барий были впервые описаны в 1808 г. Х. Деви. Элементарные кальций и барий были получены электролизом их соединений.

Кальций, стронций и барий в отличие от бериллия и магния характеризуются относительно большими атомными радиусами и низкими значениями ионизационных потенциалов, чем объясняется легкость образования ионов Me^{2+} , которые в отличие от нейтральных атомов имеют уже электронную конфигурацию внешнего уровня $(n-1)s^2(n-1)p^6$. Катионы Me^{2+} характеризуются слабополяризующими свойствами, поэтому комплексные ионы с неорганическими лигандами малоустойчивы.

Кальций и стронций получают электролизом расплавов их хлоридов.

Барий высокой чистоты в промышленности получают алюминотермическим методом по схеме



Ca, Sr и Ba энергично взаимодействуют с активными неметаллами при обычных условиях, а при сильном нагревании реагируют с менее активными неметаллами — N_2 , H_2 , C, Si и др. Эти реакции, как правило, экзотермические. Реакционная активность в ряду $Ca - Sr - Ba$ значительно возрастает.

Находясь в ряду стандартных электродных потенциалов далеко впереди водорода, щелочно-земельные металлы легко взаимодействуют с водой даже на холоде, поскольку образующиеся гидроксиды более растворимы в воде, чем $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Так, растворимость при 20°C для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,1%, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — 0,7 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — 3,4%.

Реакционная способность по отношению к воде возрастает от Ca к Ba.

Из-за высокой химической активности эти металлы хранят так же, как и щелочные металлы.

Оксиды CaO , SrO и BaO — твердые, белые вещества, характеризующиеся высокими температурами плавления и большой термической стойкостью. Оксиды могут быть получены термическим разложением карбонатов:

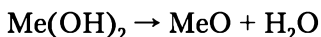


Будучи основными оксидами, они энергично взаимодействуют с водой, образуя соответствующие основания. Энтальпия гидратации возрастает в ряду $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$.

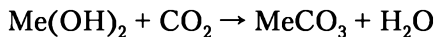
Сравнение CaO и SrO показывает, что оба оксида образуют решетку типа NaCl . Соотношения радиусов ионов металлов к радиусу иона O^{2-} у CaO и SrO близки по своим значениям, поэтому ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} могут одновременно участвовать в образовании решетки одного и того же кристалла (так называемые смешанные кристаллы). Такие вещества, образующие между собой смешанные кристаллы, называются **изоморфными**.

Гидроксиды имеют общую формулу $\text{Me}(\text{OH})_2$. Они представляют собой твердые белые порошкообразные вещества. Получаются как в безводном состоянии, так и в форме кристаллогидратов: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{OH})_2$, с 1, 2 и 8 молекулами H_2O ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с 1, 3 и 8 молекулами воды. Все они — сильные основания, основной характер которых усиливается в ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$. В этом же направлении усиливаются растворимость и устойчивость к разложению.

При нагревании гидроксиды, теряя воду, переходят в соответствующие оксиды:

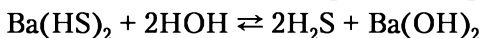


Гидроксиды щелочно-земельных металлов взаимодействуют с CO_2 с образованием карбонатов:



которые плохо растворимы в воде. Поэтому в лабораторной практике водные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритовая вода) применяют как реактивы на CO_2 .

Сульфиды щелочно-земельных металлов MeS труднорастворимы в воде, растворимость их повышается в ряду $\text{CaS} - \text{SrS} - \text{BaS}$. В растворах они диссоциированы и сильно гидролизованы:



Если в растворе присутствует даже очень слабая кислота, например угольная, то гидролиз становится необратимым:



Из солей и солеподобных соединений щелочно-земельных металлов в воде хорошо растворимы соединения типа MeCl_2 , MeBr_2 , MeI_2 , $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$, относительно растворимы MeS , $\text{Me}(\text{HS})_2$, а также большинство кислых солей $\text{Me}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$.

Галогениды и нитраты гидролизу не подвергаются. Гидриды MeH_2 энергично реагируют с водой. В отличие от CaH_2 гидриды Sr и Ba при 0°C способны продолжать поглощать водород приблизительно до состава MeH_4 , но при легком нагревании сорбированный водород вновь выделяется.

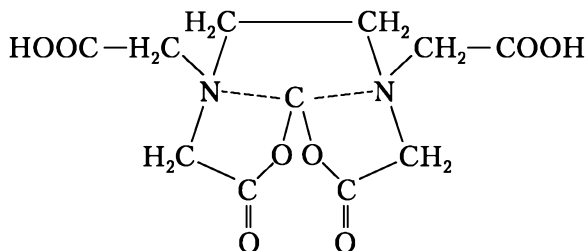
В химическом отношении значительный интерес представляют комплексные аммиакаты Ca, Sr и Ba состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$, образующиеся при взаимодействии этих металлов с жидким или газообразным аммиаком. Безводные галогениды этих металлов также способны присоединять NH_3 с образованием аммиакатов состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_8]\text{Hal}_2$.

При нагревании аммиакаты щелочно-земельных металлов разлагаются:



Соединения щелочно-земельных металлов окрашивают пламя: кальций — в кирпично-красный, стронций — в карминово-красный, барий — в желто-зеленый. Данное свойство применяется для обнаружения щелочно-земельных металлов.

В щелочных водных растворах Ca^{2+} легко образует хелатные комплексы, среди которых наиболее важны комплексы с лигандами типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):

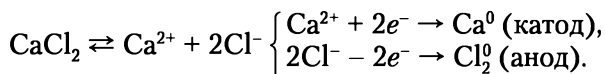


14.5. Кальций

Кальций относится к числу самых распространенных элементов. В земной коре содержание кальция достигает 3%. Из солей кальция образованы горные массивы и глинистые породы; он содержится в морской и речной воде, входит в состав растительных и животных организмов.

Наиболее важными природными соединениями кальция являются мел, мрамор, известняк, представляющие собой разновидности карбоната кальция CaCO_3 ; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; фосфориты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; флюорит CaF_2 ; апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

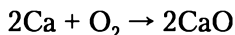
Кальций получают электролизом расплава хлорида кальция:



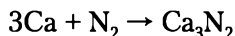
Свойства кальция и его соединений. По своим физическим свойствам кальций, как и остальные металлы этой группы, представляет собой легкий, твердый металл. В свежем разрезе имеет беловато-серый цвет. Каль-

ций можно обтачивать на токарном станке, вытягивать в проволоку, ковать, прессовать.

В химическом отношении кальций чрезвычайно активен. Уже на воздухе он быстро покрывается слоем оксида, а если поджечь, то горит ярким кирпично-красным пламенем:

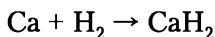


Кальций энергично реагирует с другими окислителями, такими как галогены, сера, фосфор и др. Большое значение имеет реакция взаимодействия кальция с азотом. При повышенных температурах эти элементы реагируют с образованием нитридов:

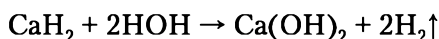


Этой реакцией обычно пользуются для удаления растворенного азота из сплавов, а также для связывания азота при получении благородных газов.

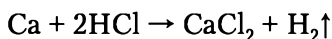
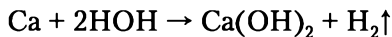
В атмосфере подогретого водорода кальций реагирует с образованием гидрида:



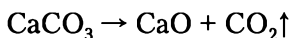
Гидрид кальция, как и остальные гидриды, активно реагирует с водой, образуя гидроксид кальция и водород:



Кальций очень легко окисляется водой и кислотами, восстанавливая из последних водород:



Оксид кальция CaO в промышленности получают термическим разложением карбоната кальция:

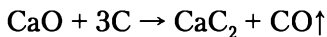


Оксид кальция (негашеная известь, жженная известь) реагирует с водой, образуя гашеную известь Ca(OH)_2 :



Этот процесс называется гашением извести.

При высоких температурах оксид кальция реагирует с коксом, образуя карбид и оксид:

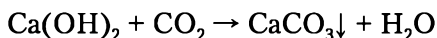


Карбид кальция широко применяется для получения ацетилена.

Оксид кальция относится к основным оксидам.

Гидроксид кальция Ca(OH)_2 — сильное основание. В 1 л воды растворяется 1,56 г гидроксида кальция. Насыщенный раствор гидроксида кальция в воде называется известковой водой и имеет щелочную реакцию. Гидроксид кальция применяется в строительном деле.

Карбонат кальция CaCO_3 — самое распространенное соединение кальция. Он нерастворим в воде, поэтому известковая вода при стоянии на воздухе мутнеет вследствие взаимодействия с оксидом углерода(IV):

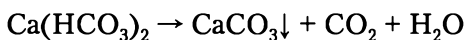


Карбонат кальция широко применяется для получения оксида кальция.

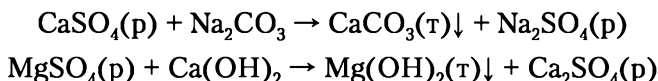
Важнейшие соли кальция — сульфаты, фосфаты, хлориды — и их применение будут рассмотрены при описании солей соответствующих кислот.

Жесткость воды. Под жесткостью воды понимают свойство природной воды, определяемое присутствием в ней растворенных солей кальция и магния. Жесткость воды подразделяется на карбонатную жесткость (присутствие гидрокарбонатов магния и кальция) и некарбонатную, которая обусловлена присутствием солей сильных кислот — хлоридов или сульфатов кальция и магния. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости определяет общую жесткость.

Карбонатную жесткость называют временной, так как при длительном кипячении воды с такой жесткостью гидрокарбонат разлагается:

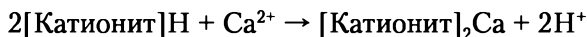


Жесткость воды, обусловленная наличием сульфатов магния и кальция, называется постоянной. Постоянная жесткость может быть удалена химическим путем:



Для удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} применяют также фосфаты натрия, буру, карбонат калия и другие соли.

В последние годы широкое распространение получил метод устранения жесткости воды путем ионного обмена. С этой целью используются высокомолекулярные органические соединения — иониты, обменивающие входящие в их состав катионы H^+ или анионы на соответствующие ионы, содержащиеся в растворе. Иониты делятся на катиониты и аниониты. Для связывания катионов Ca^{2+} используют катиониты, которые взаимодействуют по схеме



Биологическая роль кальция. Человеческий организм содержит 0,7–1,4% кальция (1400 г на 70 кг массы). Около 99% его количества приходится на костную ткань. Суточная потребность человека в кальции составляет около 1 г. На баланс кальция в организме сильно влияет состояние невесомости, так как в этом случае происходят вымывание этого элемента из костей в кровь и затем потеря его с жидкими выделениями. Эта особенность имеет огромное значение при планировании рациона космонавтов в период длительных орбитальных полетов в космосе.

Ионы Ca^{2+} играют важнейшую роль в возбуждении и регулировании работы сердца, а также выполняют защитную роль, влияя на процесс свертывания крови. Уменьшение содержания ионов Ca^{2+} в плазме крови приводит к развитию тетании.

Поэтому препараты, содержащие кальций, находят широкое применение. Среди них важное место занимает хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Этот препарат особенно эффективен при аллергических, кожных заболеваниях, воспалительных процессах, а также как кровоостанавливающее средство при различных кровотечениях.

Из щелочно-земельных металлов применяется в качестве рентгеноконтрастного средства и соединения бария BaSO_4 .

Резюме

Хотя элементы бериллий, магний и щелочно-земельные металлы и расположены в одной группе, между ними имеются существенные отличия. Бериллий является амфотерным элементом и характеризуется более высокой энергией ионизации, чем остальные элементы данной группы. Магний занимает промежуточное положение между бериллием и щелочно-земельными металлами и характеризуется более высокой поляризующей способностью. Остальные четыре элемента Ca, Sr, Ba, Ra благодаря совокупности близких физических и химических характеристик образуют тесную, родственную группу щелочно-земельных металлов.

Все элементы данной группы имеют конфигурацию наружной электронной оболочки ns^1 , а предвнешней — $(n-1)s^2(n-1)p^6$, кроме бериллия, у которого предвнешняя оболочка соответствует гелиевой.

В химическом отношении они характеризуются очень высокой активностью, которая усиливается от бериллия к радию. Об этом также свидетельствуют значения электроотрицательностей атомов этих элементов.

Оксид бериллия характеризуется амфотерными свойствами, а остальных элементов — типичными основными свойствами.

Наиболее изучена биологическая роль магния и кальция, ввиду того что катионы этих металлов попарно с катионами калия и натрия влияют на электролитный баланс клеток организма. Так, при дефиците магния развиваются тяжелые нарушения системного кровообращения вплоть до возникновения инфарктов и инсультов. Избыток кальция приводит к нарушению сердечного ритма, что сопровождается развитием аритмий. Кальций также является обязательным компонентом костной ткани и вместе с другими элементами обуславливает прочность костей.

Вопросы и задания

1. Назовите особенности электронного строения s-элементов 2-й группы.
2. Как изменяются металлические свойства s-элементов 2-й группы? Какие металлы этой группы называют щелочно-земельными?
3. Какова биологическая роль магния? Какие изменения в организме вызывает недостаток иона Mg^{2+} ?
4. Какие вещества называются изоморфными?
5. Что такое жесткость воды? Какие существуют способы ее устранения?

Глава 15

ЭЛЕМЕНТЫ 3–5-Й ГРУПП

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение d -элементов в периодической системе и особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек;
- на основе электронного строения валентного слоя подразделение d -элементов на переходные и непереходные;
- биологическую роль и применение элементов 3–5-й групп в медицине и фармации;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов элементов d -блока;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 3–5-й групп;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 3–5-й групп.
-

15.1. Общая характеристика d -элементов

Внутри больших периодов между s - и p -элементами располагаются d -элементы, которые, за исключением Zn, Cd и Hg, называются **переходными**. Характерной особенностью этих элементов с точки зрения строения атома является то, что с увеличением заряда ядра у них заполняются не внешние s - и p -подуровни, а d -подуровни предвнешнего слоя. Внешние оболочки этих элементов содержат по одному или два электрона. Следовательно, валентные электроны d -элементов располагаются на внешнем и предвнешнем уровнях. Такая особенность строения атомов d -элементов определяет ряд их общих свойств.

Первым и самым легким из d -элементов является скандий, имеющий конфигурацию¹ $3d^14s^2$. Восемь последующих элементов с $Z = 22–29$ (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) образуют первый переходный ряд. Кроме Cu и Co все элементы первого переходного ряда имеют либо в основном состоянии, либо в образуемых ими ионах недостроенные $3d$ -подуровни. Цинк, который завершает d -элементы четвертого периода, имеет конфигурацию $3d^{10}4s^2$ и в отличие от остальных образует только ионы со степенью окисления +2, не образуя ионов, в которых был бы ионизирован $3d$ -подуровень.

Следующий переходный ряд начинается с иттрия ($4d^15s^2$) и заканчивается серебром (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag). Здесь, как и в предыдущем

¹ Здесь и далее для элементов d -семейства будут приводиться электронные конфигурации внешних и предвнешних оболочек.

ряду, элементы (кроме X и Ag) имеют частично заполненный $4d$ -подуровень. Они составляют второй переходный ряд.

Третий переходный ряд начинается с лантана ($Z = 57$) и включает Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au и Hg. Каждый из этих элементов имеет частично заполненный $5d$ -подуровень как в основном состоянии, так и в различных степенях окисления.

Элементы с $Z = 58 \div 71$ (лантаноиды) и $Z = 90 \div 103$ (актиноиды) относятся к f -семейству.

Между элементами d -семейства, лантаноидами и актиноидами имеются существенные различия, выражающиеся прежде всего в том, что частично заполняемые $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -орбитали выходят далеко за пределы данной оболочки атомов или ионов. Такая особенность предвнешних d -орбиталей приводит к тому, что между электронами, заселяющими эти орбитали, и окружением данного атома или иона существует значительное взаимное влияние. Именно этим можно объяснить многие свойства ионов, образованных d -элементами.

Все элементы d -семейства являются металлами, характеризующимися высокими прочностью, теплопроводностью и электрической проводимостью. Они образуют сплавы между собой и другими металлами. Большинство из них в химическом отношении активны, хотя среди них встречаются и такие, которые имеют низкие электродные потенциалы (благородные металлы).

Большинство атомов d -элементов образует ионы с переменными степенями окисления, для которых значение низшей степени $+2$ наиболее характерно. Высшая же степень окисления, как правило, соответствует номеру группы, где расположен элемент. Другой характерной особенностью является то, что с увеличением заряда ядра у d -элементов значение устойчивой степени окисления возрастает, что не наблюдалось у s - и p -элементов. Способность проявлять различные степени окисления обуславливает окислительно-восстановительные свойства d -элементов, а также изменения кислотно-основных функций их оксидов и гидроксидов. Ионы d -элементов почти во всех степенях окисления окрашены. Их соединения характеризуются парамагнитными свойствами.

У элементов, расположенных в верхней части групп, возможны устойчивые соединения в нескольких степенях окисления, а у элементов, расположенных в нижней части групп, наиболее устойчивы соединения, в которых степень окисления максимальна.

За небольшим исключением, d -элементы имеют отрицательное значение электродного потенциала, поэтому взаимодействуют с кислотами с выделением водорода. d -Элементы с положительным значением электродного потенциала окисляются азотной кислотой, а в некоторых случаях — царской водкой (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3).

Соединения d -элементов относятся к координационным, среди которых характерны разнообразные комплексные соединения, об основных типах, свойствах и строении которых говорилось в гл. 10.

В периодах с увеличением заряда ядра способность к комплексообразованию возрастает, поэтому максимальное число этих соединений приходится на элементы групп железа, кобальта и никеля. В 11-й и 12-й группах

эта способность несколько снижается. Для *d*-элементов наиболее характерны координационные числа 4 и 6, хотя проявляются числа 2, 3, 5, 7 и 8. В качестве лигандов могут быть нейтральные молекулы — H₂O, CO, NH₃, NO, а также анионы — OH⁻, NO₂⁻, Hal⁻, NO₃⁻, CN⁻, SCN⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др. С органическими лигандами *d*-элементы образуют хелатные комплексы.

15.2. Элементы 3-й группы

Скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac являются элементами 3-й группы и составляют так называемую группу скандия.

Историческая справка

Впервые свойства элемента с порядковым номером 21 предсказал Д. И. Менделеев в 1871 г., обозначив его как «экабор». Лишь в 1879 г. швед Л. Нильсон обнаружил элемент, предсказанный Д. И. Менделеевым. В честь Скандинавии экабор получил название скандий.

В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин в минерале иттербите обнаружил оксид иттрия. Первый металлический иттрий был получен в 1828 г. Ф. Вёлером.

Лантан был открыт в 1826 г. шведским химиком К. Мозандером при изучении цериевой земли.

В хронологической таблице открытий элементов актиний стоит сразу после полония и радия. В октябре 1899 г. об этом элементе впервые сообщил французский химик А. Дебьерн, занимавшийся исследованием урановой смолки и показавший, что в ней помимо радия и полония есть еще один элемент, характеризующийся очень слабым излучением. Год спустя Ф. Гизель получил первый препарат актиния.

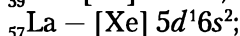
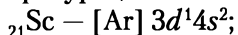
Основные константы скандия и его аналогов приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Физические константы элементов 3-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me ³⁺ , нм	Энергия ионизации Me ⁰ → Me ⁺ , эВ	Плотность, г/см ³
Sc	44,956	0,164	0,083	6,56	3,04
Y	88,905	0,181	0,093	6,38	4,34
La	138,91	0,188	0,104	5,57	6,18
Ac	[227]	0,203	0,111	5,10	10,06

Атомы элементов подгруппы скандия имеют следующие электронные конфигурации:

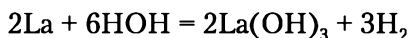


Элементы группы скандия, каждый в своем периоде, являются первыми *d*-элементами, т.е. у них начинает заполняться *d*-подуровень предвнешней оболочки. Из-за наличия одного электрона на *d*-орбитали конфигурация *nd¹ns²* является малоустойчивой, что сказывается на всех свойствах элементов группы. Так, в отличие от остальных *d*-элементов, рассматриваемые

элементы в своих соединениях проявляют только одну постоянную степень окисления +3, а координационные числа, наоборот, непостоянны: при переходе от Sc к La типичное координационное число 6 для скандия увеличивается до 8 у Y и 9 — у La. От скандия к актинию увеличиваются радиусы нейтральных атомов и ионов, а значения ионизационных потенциалов уменьшаются. От скандия к актинию усиливаются металлические свойства. Так, скандий по свойствам соединений напоминает алюминий, являясь амфотерным элементом. Аналоги же скандия по своим свойствам напоминают щелочно-земельные металлы.

Свойства элементов 3-й группы. В виде простых веществ рассматриваемые элементы представляют собой металлы серебристо-белого цвета. Для каждого из них, кроме актиния, характерны по два кристаллических видоизменения, отличающихся типами решеток, их параметрами и плотностью.

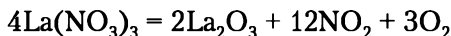
По своей химической активности элементы группы скандия уступают только щелочным и щелочно-земельным элементам. По значениям электродных потенциалов они стоят далеко впереди водорода. Так, лантан уже на холоде медленно взаимодействует с водой:



Скандий с водой не реагирует из-за пассивации. Все металлы подгруппы скандия активно взаимодействуют с разбавленными кислотами, восстанавливая водород. Разбавленная HNO_3 в присутствии этих металлов восстанавливается до NH_4NO_3 :



Элементы группы скандия образуют оксиды Me_2O_3 , которые получают термическим разложением нитратов, карбонатов и оксалатов:



Оксиды тугоплавки и имеют высокие энтальпии образования (от –1650 до 2000 кДж/моль). Оксидам элементов подгруппы скандия соответствуют гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$, которые могут быть получены косвенно, исходя из солей. Они обладают очень малой растворимостью в воде.

Основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются от Sc к Ac; у $\text{Sc}(\text{OH})_3$ проявляются слабые амфотерные свойства. В этом же направлении усиливается растворимость гидроксидов. Оксиды и гидроксиды элементов группы скандия легко взаимодействуют с кислотами, образуя соответствующие соли. Амфотерные Sc_2O_3 и $\text{Sc}(\text{OH})_3$ могут при сплавлении с основными оксидами или щелочами образовывать соли — оксоскандинаты MeScO_2 .

В ряду галогенидов ScHal_3 — YHal_3 — LaHal_3 — AcHal_3 наблюдается усиление основных свойств. Из этого ряда веществ только ScF_3 способен к образованию комплексных галогенид-анионов — фтороскандинатов $\text{Me}_3[\text{ScF}_6]$ в растворе, а аналогичные соединения иттрия можно получить лишь при сплавлении YF_3 с фторидами наиболее типичных металлов — Rb, Cs, частично калия: $\text{Cs}_3[\text{YF}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{YF}_6]$. Элементы группы скандия образуют двойные соли типа $\text{Me}[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_2[\text{Э}(\text{NO}_3)_5]$. Скандий образует легко гидролизующийся аква-ион $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Аква-ионы иттрия и лантана характеризуются более высокими координационными числами.

15.3. Элементы 4-й группы

К элементам 4-й группы относятся титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и резерфордий Rf, являющиеся полными электронными аналогами и составляющие группу титана.

Историческая справка

Впервые об элементе с порядковым номером 22 было сообщено в 1791 г. английским химиком У. Грегором. Четыре года спустя М. Клапрот обнаружил новый элемент в минерале рутиле. Однако ни тому ни другому получить элементарный титан не удалось, а выделенный ими порошок оказался оксидом TiO_2 . Лишь в 1875 г. Д. К. Кирилловым был получен металлический титан.

В 1789 г. Клапрот впервые получил оксид циркония, а спустя 35 лет Й. Я. Берцелиусу удалось получить металлический цирконий.

Гафний был открыт в 1923 г. Д. Хевеши и Д. Костером в минерале цирконе.

Элемент с порядковым номером 104 синтезирован в США и назван в честь выдающегося физика Э. Резерфорда резерфордием Rf.

Отличаясь в строении атомов числом внутренних электронных оболочек, элементы группы титана характеризуются одинаковой электронной конфигурацией nd^2ns^2 :

$^{22}Ti - [Ar] 3d^24s^2$;

$^{40}Zr - [Kr] 4d^25s^2$;

$^{72}Hf - [Xe] 4f^{14}5d^26s^2$;

$^{104}Rf - [Rn] 5f^{14}6d^27s^2$.

Основные константы титана и его аналогов приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Физические константы элементов 4-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{4+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³
Ti	47,90	0,146	0,064	6,82	4,50
Zr	91,22	0,160	0,082	6,84	6,45
Hf	178,4	0,157	0,082	7,5	13,1
Rf*	[261]	0,160	0,078	—	18

* Данные для Rf теоретически расчетные.

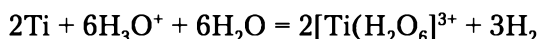
Данные табл. 15.2, характеризующие элементы группы титана, показывают, что при переходе от Ti к цирконию увеличиваются атомный и ионный радиусы, а у Zr, Hf и Rf эти величины одинаковые или очень близкие, что объясняется лантаноидным сжатием. С ростом заряда ядра устойчивая степень окисления повышается: для титана и его аналогов наиболее характерна степень окисления +4, хотя для титана известны и соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3 (TiO , Ti_2O_3 , TiF_2 , TiF_3). Для циркония и гафния степень окисления наиболее устойчивая.

Элементы группы титана проявляют координационные числа 4 и 6 (титан) и 7 и 8 (цирконий и гафний).

Свойства элементов 4-й группы. В виде простых веществ титан, цирконий и гафний представляют собой серебристо-белые металлы. Все они ту-

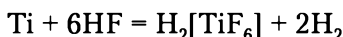
гоплавки и существуют в двух полиморфных модификациях — α и β . При низких температурах преобладает α -модификация, имеющая гексагональную решетку, а при высоких температурах существует β -модификация, характеризующаяся кубической объемно-центрированной решеткой.

В обычных условиях Ti, Zr и Hf из-за наличия защитной пленки оксида на поверхности устойчивы к воздействию коррозирующих реагентов, однако при нагревании их активность значительно повышается и уже при температуре красного каления они сгорают с образованием оксидов MeO_2 . Взаимодействие с галогенами также протекает при нагревании до 150–400°C и сопровождается образованием галогенидов $MeHal_4$. При 800°C они активно реагируют с азотом с образованием нитридов ЭН. Титан при нагревании растворяется в HCl, и в среде H_2O образуются аквакомплексы $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$:

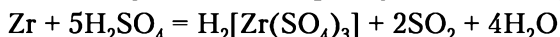
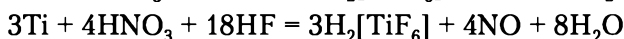
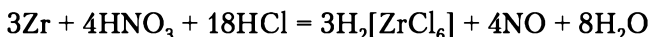


На цирконий и гафний концентрированная HCl существенно не действует.

Безводный жидкий HF образует на поверхности металлов плотную пленку MeF_4 , предохраняющую металл от дальнейшего окисления. Газообразный HF действует на Ti, Zr и Hf при нагревании с образованием MeF_4 . Водные растворы плавиковой кислоты являются наиболее активными растворителями металлов. Так, мелкораздробленные Ti, Zr и Hf легко взаимодействуют с образованием комплексных анионов $[MeF_6]^{2-}$:



Титан, цирконий и гафний растворяются в царской водке, а также в смеси HF + HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 при нагревании:



Металлы подгруппы титана устойчивы к растворам щелочей. Для соединений титана наиболее характерны следующие типы пространственных структур:

Ti(II) — октаэдрическая Ti(III) — октаэдрическая	В большинстве соединений и в растворе
Ti(IV) — тетраэдрическая: $TiCl_4$; октаэдрическая: TiO_2 и комплексы Ti(IV)	

Существенные отличия циркония и гафния от титана заключаются в следующем:

а) наиболее распространенными для Zr и Hf являются соединения со степенью окисления +4; существует несколько соединений со степенью окисления ниже +4;

б) ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} обладают высоким зарядом; у них нет частично заполненной d -оболочки, обуславливающей преимущества какой-либо одной пространственной структуры. В связи с этим в комплексных соединениях координационные числа 7 и 8 для них более характерны, чем 6;

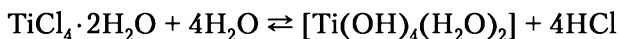
в) несмотря на то что для Zr известна степень окисления +3 (например, в галогенидах), все же эта степень окисления встречается реже, чем у титана.

Из оксидов подгруппы титана наиболее устойчивы оксиды MeO_2 , обладающие амфотерными свойствами с преобладанием основных, усиливающих в ряду $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$. В этом же направлении ослабевают окислительные свойства, слабо выраженные у TiO_2 . Оксиды MeO_2 имеют координационные кристаллические решетки и в химическом отношении инертны. Вода, разбавленные кислоты (кроме HF) и щелочи на них не действуют. С кислотами взаимодействие может произойти только при длительном нагревании, а со щелочами — лишь при сплавлении.

Гидроксиды Me(IV) представляют собой студенистые осадки переменного состава $\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что зависит от условий получения. Так, в свежем виде гидроксиды характеризуются большим числом OH -групп, которые при старении постепенно замещаются на оксоловые группы. Свежие гидроксиды более реакционноспособны, чем состарившиеся осадки.

Гидроксид титана обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в концентрированных щелочах. Гидроксиды циркония и гафния со щелочами практически не взаимодействуют; основные свойства гидроксидов усиливаются в ряду $\text{Ti(OH)}_4 - \text{Zr(OH)}_4 - \text{Hf(OH)}_4$.

Из-за большого заряда гидратированные ионы Ti^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} в растворах существовать не могут, чем и объясняется легкая гидролизуемость растворимых солей этих металлов. Процесс гидролиза сопровождается вначале координационным насыщением, например TiCl_4 до $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с последующим отщеплением HCl :



Затем образуются полимерные оловые и оксоловые комплексы (рис. 15.1).

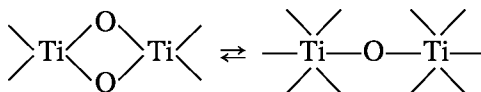
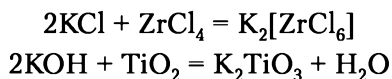


Рис. 15.1. Полимерные оловые и оксоловые комплексы титана

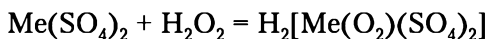
С течением времени происходит дальнейшая полимеризация, поэтому полиядерные комплексы образуют коллоидные частицы.

Если в растворе имеются анионы, то в многоядерных комплексах молекулы H_2O и OH -группы могут замещаться на эти анионы и образовывать оксо- или гидроксо-соли, например $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому вместо дискретного иона обычно образуются цепочки или кольца $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O})_x$.

Растворы, полученные растворением металла или его гидроксида в плавиковой кислоте, содержат анионные комплексы типа $[\text{MeF}_6]^{2-}$, которые способны образовывать кристаллические соли. Из растворов TiCl_4 , насыщенных HCl , можно получить соли анионного комплекса $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. Остальные анионные комплексы могут быть получены сплавлением соответствующих соединений:



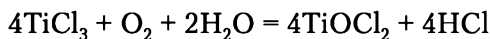
Одна из наиболее характерных реакций водных растворов солей титана и циркония — образование пероксокомплексов в присутствии H_2O_2 :



Пероксокомплексы титана имеют интенсивную оранжевую окраску, что и используется в аналитической химии для обнаружения $Ti(IV)$.

Соединения $Ti(III)$ обычно получают осторожным восстановлением соединений $Ti(IV)$. Титан образует оксид Ti_2O_3 , который при взаимодействии с водными растворами кислот образует аквакомплексы типа $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

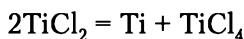
Растворы $Ti(III)$ являются мягкими восстановителями:



Для них характерны и реакции диспропорционирования:



$TiCl_2$, будучи сильным восстановителем, далее диспропорционирует:



Химия соединений Zr^{3+} и Hf^{3+} изучена очень слабо.

15.4. Элементы 5-й группы

В 5-ю группу включены элементы ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta и дубний Db.

Историческая справка

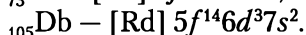
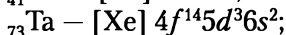
Элемент с порядковым номером 23 впервые был выделен и описан Г. Сефстромом, который и дал ему название ванадий.

Оксид элемента с порядковым номером 41 впервые выделил английский ученый Ч. Хатчет в 1801 г. В 1866 г. швед К. В. Бломстранд получил первый металлический ниобий.

Оксид тантала открыл в 1802 г. шведский химик А. Экеберг.

Элемент с порядковым номером 105 получен искусственно и назван дубнием Db в честь российского центра по исследованиям в области ядерной физики, наукограда Дубна. Продолжительность жизни изотопа $^{256}_{105}Db$ равна 20–30 с.

Эти элементы составляют группу ванадия и характеризуются конфигурацией nd^3ns^2 у ванадия и тантала и d^4s^1 у ниобия:



Здесь, как и в предыдущей группе, с увеличением заряда ядра радиусы нейтральных атомов и ионов увеличиваются от ванадия к ниобию, а у ниобия и тантала они практически одинаковы, что объясняется лантаноидным сжатием. По этой причине ниобий и тантал по свойствам ближе друг к другу, чем к ванадию (табл. 15.3).

Ванадий в своих соединениях может проявлять степени окисления +2, +3, +4 и +5, а ниобий и тантал, как и подобает элементам второго и третьего d -рядов, проявляют более устойчивую для них степень окисления +5. Для ванадия и его аналогов характерны координационные числа 4, 5, 6, 7 и 8, причем 7 и 8 более характерны для Nb и Ta.

Физические константы ванадия и его аналогов

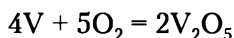
Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{5+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³
V	50,942	0,134	0,059	6,74	6,11
Nb	92,906	0,146	0,066	6,88	8,58
Ta	180,947	0,146	0,066	7,88	16,69

Свойства элементов 5-й группы. В виде простых веществ это металлы серого цвета, характеризующиеся высокими температурами плавления и большой механической прочностью. Все они образуют объемно-центрированную кубическую решетку.

Механические свойства V, Nb и Ta очень сильно зависят от их чистоты, поскольку незначительные примеси O, H, N и C сильно ухудшают пластичность, повышая твердость металлов.

В химическом отношении рассматриваемые металлы проявляют высокую стойкость в обычных условиях, поскольку поверхность металлов покрыта плотной защитной пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего разрушения.

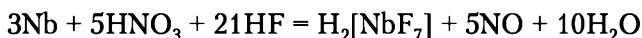
Взаимодействие с кислородом у этих металлов протекает при повышенных температурах:



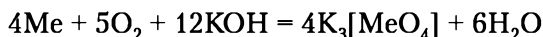
С газообразным HCl ванадий реагирует при температуре выше 300°C, образуя низшие хлориды. На холоде ванадий растворяется лишь в царской водке и концентрированной HF, а при нагревании — в HNO₃ и концентрированной H₂SO₄:



Ниобий и тантал растворяются только в плавиковой кислоте или в смеси ее с HNO₃. В этих реакциях образуются анионные фторокомплексы(V):



Аналогично протекает реакция образования H₂TaF₇. При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей V, Nb и Ta образуют анионные оксокомплексы, в которых металлы находятся в степени окисления +5:



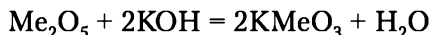
Элементы 5-й группы образуют многочисленные соединения.

Гидриды представляют собой твердые растворы с переменным составом. Они устойчивы и не взаимодействуют с H₂O и разбавленными кислотами.

Для ванадия, ниобия и тантала наиболее характерны оксиды Me₂O₅, хотя ванадий образует и устойчивые оксиды VO и V₂O₃. Оксид V₂O₅ — вещество кирпично-красного цвета, а Nb₂O₅ и Ta₂O₅ — тяжелые белые порошки. В ряду оксидов V₂O₅ — Nb₂O₅ — Ta₂O₅ устойчивость возрастает. В этом же направлении основные свойства оксидов усиливаются, а кислотные ослабевают. Несмотря на очень плохую растворимость, насыщенные растворы

V_2O_5 имеют явно кислую реакцию. V_2O_5 легко растворяется в щелочах, а в кислотах — при очень длительном нагревании.

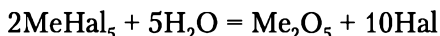
Nb_2O_5 и Ta_2O_5 химически весьма неактивны, в воде и кислотах не растворяются, а со щелочами реагируют лишь при сплавлении:



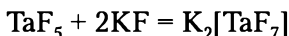
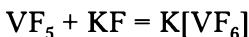
В реакциях со щелочами образуются соответственно оксованадаты(V), оксониобаты(V) и оксотанталаты(V), которые могут быть выделены в кристаллическом состоянии и в своем большинстве представляют собой полимерные соединения. Из оксоосолей в воде растворимы лишь соединения *s*-элементов I группы и NH_4^+ .

При действии кислот на оксованадаты можно получить гидратированный полимерный оксид $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Высшие галогениды, отвечающие формуле $MeHal_5$, являются кислотными соединениями и легко гидролизуются с образованием аморфных осадков гидратированных оксидов:



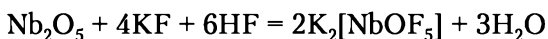
Кроме того, они взаимодействуют с соответствующими основными галогенидами с образованием анионных комплексов:



Элементы 5-й группы ванадия образуют оксогалогениды $MeONa_3$, которые в присутствии H_2O гидролизуются:



а также взаимодействуют с основными галогенидами, образуя анионные комплексы $[VOF_5]^{2-}$, а для Nb и Ta, кроме этого типа, еще и $[NbOF_5]^{2-}$, $[TaOF_6]^{3-}$ и $[NbOCl_4]^{-}$:



Все элементы группы ванадия относятся к примесным элементам, биологическая роль которых изучена недостаточно, однако в последние годы было установлено, что ряд неорганических солей ванадия способны понижать содержание сахара, имитируя тем самым эффекты инсулина. Применение ванадийсодержащих соединений больными диабетом I типа позволяет снижать дозу вводимого инсулина, а возможно, и отказаться от него.

15.5. О лантаноидах и актиноидах

В 3-й группе лантан La и актиний Ac дают название семействам элементов лантаноидов и актиноидов, хотя сами не являются представителями этих семейств.

Так, за лантаном ($Z = 57$) в шестом периоде следуют 14 элементов с порядковыми номерами 58—71, у которых происходит заполнение $4f$ -подуровня постепенным добавлением электронов к его конфигурации (от f^1 у Ce до f^{14} у Lu), следовательно, все лантаноиды, как и актиноиды, принад-

лежат к f -элементам. Внутри семейства лантаноидов все 14 элементов (от Ce до Lu) имеют очень близкие физические и химические свойства. По мере перехода от лантана к лютецию возрастает влияние заряда ядра на каждый $4f$ -электрон, что, в свою очередь, вызывает уменьшение радиусов атомов или ионов. Это явление называется **лантаноидным сжатием**. Подтверждением этому служат одинаковые радиусы атомов и ионов Zr и Hf, Nb и Ta.

Все лантаноиды являются сильно электроположительными металлами, потенциалы которых для системы Me^{3+}/Me изменяются от $-2,25$ В (Lu) до $-2,52$ В (La). Большинство лантаноидов образуют ионы Me^{3+} , хотя для некоторых известны Me^{2+} и Me^{4+} . Ионы, имеющие неспаренные электроны, окрашены и парамагнитны. Все ионы Me^{3+} , как правило, имеют координационные числа больше, а именно, 7, 8 и 9.

Семейство актиноидов включает элементы с порядковыми номерами от 90 по 103. Название этого семейства не совсем удачно, ибо актиний подобен лантану, а актиноиды отличаются от него. Так, Th, Pa и в меньшей степени U являются гомологами своих предшественников по группам, т.е. Hf, Ta и W. Начиная с америция сходство последующих элементов с лантаноидами усиливается. В ряду актиноидов наблюдается **актиноидное сжатие**, подобное лантаноидному. В отличие от лантаноидов актиноиды проявляют значительно большее число степеней окисления, что частично обусловлено энергетической близостью $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -подуровней.

Резюме

Элементы 3–5-й групп относятся к d -переходным и располагаются в 4–7-м периодах. Характерно, что внутри периода с увеличением порядкового номера слева направо заполняется предвнешний d -подуровень. В 3-й группе лантан и актиний образуют соответственно семейства лантаноидов (Ce – Lu) и актиноидов (Th – Lr), у этих элементов застраивается f -подуровень $(n - 2)$ -го электронного слоя.

В связи с тем что элементы 3–5-й групп по содержанию в организме относятся к ультрамикроэлементам, их биологическая роль изучена недостаточно; имеются разрозненные данные о попытках исследования влияния комплексных соединений ванадия на течение сахарного диабета.

Вопросы и задания

1. Где располагаются элементы d -семейства в периодической системе Д. И. Менделеева?
2. Объясните способность d -элементов вступать в реакции комплексообразования.
3. Назовите особенности конструкции 3-й группы периодической системы Д. И. Менделеева.
4. Какие элементы называют лантаноидами и актиноидами?
5. Какие степени окисления могут проявлять d -элементы 4-й группы?

Глава 16

ЭЛЕМЕНТЫ 6-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 6-й группы;
- почему у хрома и молибдена имеет место «провал» электрона;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов хрома, молибдена и вольфрама;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 6-й группы;

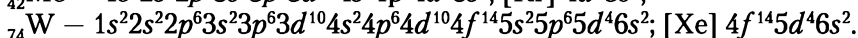
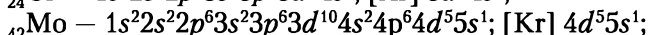
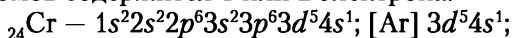
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 6-й группы.

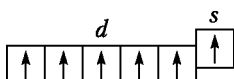
16.1. Общая характеристика

Элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W входят в 6-ю группу (группу хрома), сюда же относится элемент с порядковым номером 106 — сиборгий Sg, полученный искусственно в 1974 г. Его период полураспада — 7 мс — чрезвычайно малый промежуток времени для того, чтобы иметь возможность исследовать химию данного элемента. Однако на основании уже имеющихся данных можно считать, что 106-й элемент будет аналогом вольфрама.

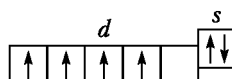
В атомах этих элементов происходит заполнение *d*-подуровня предвнешнего уровня 1—10 электронами (см. гл. 4). На внешнем уровне у этих атомов содержится 1 или 2 электрона:



У атомов этих элементов *d*-подуровень предвнешнего уровня не заполнен: у хрома и молибдена содержится по пять электронов, а у вольфрама — четыре электрона. На наружной оболочке у хрома и молибдена вследствие «провала» электрона с внешнего уровня на *d*-подуровень предвнешнего уровня содержится один электрон, а у вольфрама — два электрона:



Электронная структура *d*-подуровня предвнешнего уровня и *s*-подуровня внешнего уровня атомов хрома и молибдена



Электронная структура *d*-подуровня предвнешнего уровня и *s*-подуровня внешнего уровня атома вольфрама

В нормальном, невозбужденном, состоянии максимальная ковалентность хрома и молибдена равна 6 (шесть неспаренных электронов внешнего и предвнешнего уровней), в то время как у вольфрама она равна 4. В возбужденном состоянии у вольфрама число неспаренных электронов тоже 6, следовательно, их максимальная степень окисления в соединениях с кислородом равна +6. Эти элементы проявляют переменную степень окисления: хром — +1, +2, +3, +4, +5, +6, молибден и вольфрам — +2, +3, +4, +6. Соединения, в которых элементы проявляют степень окисления +2, +3, +6 для хрома и +6 для молибдена и вольфрама, наиболее устойчивы.

Металлические атомные радиусы увеличиваются от хрома к вольфраму, однако значения ионизационных потенциалов не уменьшаются, а, наоборот, увеличиваются (табл. 16.1).

Таблица 16.1

Важнейшие константы для элементов 6-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{6+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³	$T_{пл}$, °C
Cr	51,996	0,127	0,052	6,77	7,2	1890
Mo	95,94	0,137	0,065	7,10	10,2	2621
W	183,8	0,140	0,065	7,98	19,3	3390

Вольфрам располагается в периодической системе элементов после лантаноидов, и его атом испытывает влияние лантаноидного сжатия, ведущего к уменьшению радиуса. Поэтому у W значения атомного и ионного радиусов близки к таковым молибдена, чем и объясняется большее сходство молибдена и вольфрама по свойствам по сравнению с хромом.

Для комплексных соединений хрома, молибдена и вольфрама наиболее типичны координационные числа 4 и 6, хотя в некоторых случаях для Mo и W координационное число равно 8. Элементы группы хрома образуют как катионные, так и анионные комплексы. Высшим степеням окисления элементов соответствуют анионные комплексы, а низшим степеням окисления — катионные.

В виде простых веществ Cr, Mo и W представляют собой серовато-белые блестящие металлы и характеризуются объемно-центрированной кристаллической решеткой, что обуславливает высокую устойчивость к нагреванию. Все три металла тугоплавки, причем температуры плавления возрастают от Cr к W. Объясняется это усилением в металлическом кристалле ковалентной связи, возникающей за счет *d*-электронов.

Биологическая роль элементов 6-й группы. Хром относится к биогенным примесным элементам и с этой точки зрения изучен еще недостаточно. Для диагностики злокачественных заболеваний крови и желудочно-кишечного тракта применяется радиоизотоп $^{51}_{24}Cr$ в виде соли Na_2CrO_4 . В лечебных целях соединения хрома из-за высокой токсичности в настоящее время не используются.

Биологическая роль молибдена заключается в том, что он входит в состав ферментов, являющихся катализаторами окислительно-восстановительных процессов в организме (ксантиноксидазы, редуктазы и др.) Как ле-

карстовые препараты, соединения молибдена в медицинской практике не применяются, а в фармации используются в количественном анализе фосфорной кислоты и ее солей.

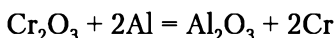
16.2. Хром

Историческая справка

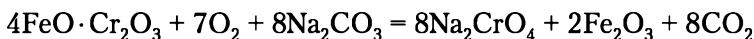
Минерал, содержащий хром, был открыт в 1766 г. И. Г. Леманом и назван «сибирским красным свинцом». В настоящее время этот минерал известен под названием крокоит $PbCrO_4$. В 1797 г. французский химик Л. Воклен выделил металлический хром.

Содержание хрома в земной коре составляет около $8 \cdot 10^{-3}\%$ от общего числа атомов. Важнейшим минералом, служащим сырьем для получения хрома, является хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Металлический хром получают восстановлением его из оксида с помощью алюминия (алюминотермия):



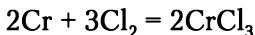
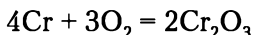
С этой целью используют хромистый железняк. Вначале его сплавляют с содой в присутствии кислорода, и далее образующий хромат натрия восстанавливают углеродом до оксида хрома:



Свойства хрома и его соединений. Хром — белый, с сероватым оттенком блестящий металл, имеющий большую твердость и упругость. При комнатной температуре стоек к воде и воздуху.

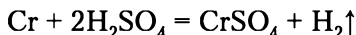
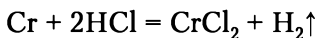
В химическом отношении хром как металл является восстановителем. В зависимости от условий реакции он может проявлять переменную степень окисления; устойчивыми являются состояния +2, +3, +6.

При нормальных условиях хром устойчив к кислороду, взаимодействие с которым протекает лишь при нагревании. В этих же условиях хром реагирует и с хлором, серой, азотом, кремнием. Например:



Обычно на поверхности хрома содержится плотный слой оксида Cr_2O_3 , защищающий металл от дальнейшего окисления. Такая пассивированная поверхность и является причиной того, что при обычных температурах не происходит взаимодействия хрома с азотной кислотой и царской водкой.

С разбавленными соляной и серной кислотами хром реагирует с выделением водорода и образованием солей $Cr(II)$, которые, быстро окисляясь, переходят в соли $Cr(III)$:

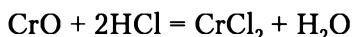


Соединения хрома чаще всего имеют следующее пространственное строение:

Cr(II) — d^4 -конфигурация Cr(III) — d^3 -конфигурация	Октаэдрические структуры: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Cr(IV) — d^2 -конфигурация	Тетраэдрические структуры; характерны для соединений, где Cr(IV) связан с органическими радикалами
Cr(V) — d^1 -конфигурация Cr(VI) — d^0 -конфигурация	Тетраэдрические структуры: CrO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CrO_3

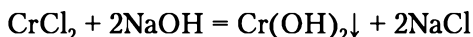
С кислородом хром образует ряд оксидов, которые в зависимости от степени окисления металла проявляют основные, амфотерные или кислотные свойства.

Оксид хрома(II) CrO обладает основными свойствами. При взаимодействии с HCl образует CrCl_2 .



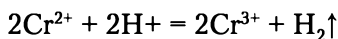
Под действием водорода CrO восстанавливается до металлического хрома, при нагревании под действием кислорода воздуха переходит в Cr_2O_3 .

Оксиду CrO соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$, образующийся из CrCl_2 :



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ — вещество желтого цвета. Имеет основной характер и в реакциях с кислотами образует соответствующие соли Cr(II).

Ион Cr^{2+} является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснять водород из воды:



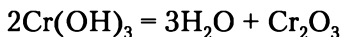
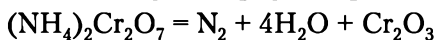
Кислородом воздуха Cr(II) легко окисляется, поэтому раствор CrCl_2 , например, можно применять для поглощения кислорода:



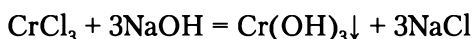
Водные растворы соединений Cr(II) имеют голубой цвет.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 относится к амфотерным оксидам.

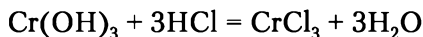
Его получают прокаливанием оксида хрома(VI), или разложением дихромата аммония, или термическим разложением гидроксида хрома(III):



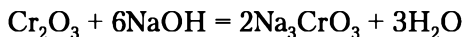
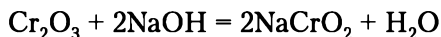
Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получается при действии щелочей на соли хрома; при этом $\text{Cr}(\text{OH})_3$ выделяется в виде осадка синевато-серого цвета:



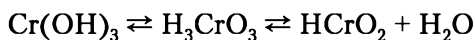
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами. Подобно гидроксиду алюминия $\text{Cr}(\text{OH})_3$ взаимодействует с кислотами с образованием солей Cr(III), а со щелочами — с образованием **хромитов**:



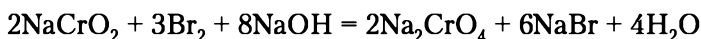
Мета- или ортохромиты, являющиеся солями соответствующих кислот — HCrO_2 (метахромистая) и H_3CrO_3 (ортохромистая), образуются при сплавлении оксида хрома(III) со щелочами или с содой:



Следовательно, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ следует рассматривать как амфотерный гидроксид:

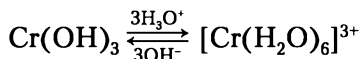


Под действием сильных окислителей в щелочной среде соединения хрома(III) переходят в соединения хрома(VI) — **хроматы**:

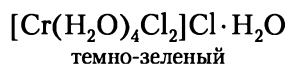
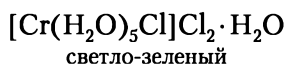
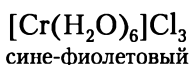


Для иона Cr^{3+} характерны многочисленные комплексные соединения, в которых, за редким исключением, проявляется координационное число 6. Основной признак этих комплексных соединений — их кинетическая устойчивость в водных растворах.

Гексааква-ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета входит в состав многих кристаллогидратов: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Получение этого катионного комплекса можно выразить следующим уравнением:

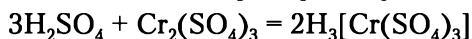
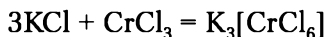
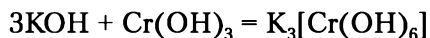


Состав катионных комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ может изменяться в зависимости от pH, температуры и концентрации, в связи с чем их окраска изменяется от фиолетовой до зеленой. По мере замещения молекул H_2O в комплексном катионе, например, на хлор могут образоваться различные изомерные формы $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Наиболее многочисленными являются комплексы с аминами в качестве лигандов. Среди них обнаружены соединения со всевозможными типами изомерии. Кроме мооядерных комплексов, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, могут существовать и полиядерные, в которых два и более атомов металла связаны с помощью гидроксильных мостиков.

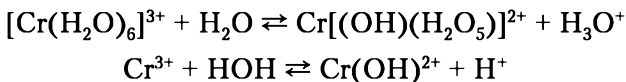
Анионные комплексы — хроматы — разнообразны по своему составу и могут быть получены с помощью следующих реакций:



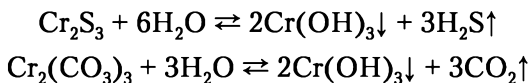
Окраска анионных комплексов зависит от природы лиганда: $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ — изумрудно-зеленого цвета, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ — розово-красного, а $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ — желтого.

Анионный комплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ образует многочисленные соли — гидроксохроматы, устойчивые в твердом состоянии, а в растворах — лишь в сильнощелочной среде.

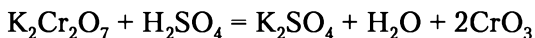
Безводные соединения $\text{Cr}(\text{III})$ по структуре и свойствам отличаются от кристаллогидратов. Так, безводная соль CrCl_3 имеет полимерную слоистую структуру, тогда как $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — островную структуру. CrCl_3 в отличие от $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде растворяется очень медленно. Соединения $\text{Cr}(\text{III})$ в водных растворах обычно гидролизуются, и на первой стадии этого процесса идет образование комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{3+}$:



В дальнейшем может происходить полимеризация этих комплексов. Сульфид Cr_2S_3 и карбонат $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ характеризуются еще большей неустойчивостью. Так, Cr_2S_3 и $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ нельзя получить из водного раствора путем обменных реакций, ибо эти соединения вследствие большей растворимости по сравнению с $\text{Cr}(\text{OH})_3$ полностью гидролизуются:

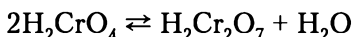


Оксид хрома(VI) CrO_3 представляет собой кристаллическое вещество темно-красного цвета. Он получается действием концентрированной H_2SO_4 на дихроматы:



CrO_3 имеет цепочечную структуру, образованную тетраэдрами CrO_4 .

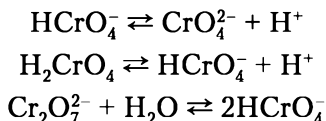
CrO_3 — типичный кислотный оксид. Он легко растворяется в воде с образованием раствора хромовой кислоты H_2CrO_4 и двуххромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, между которыми устанавливается равновесие:



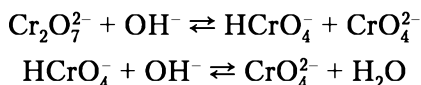
С увеличением разведения равновесие сдвигается в сторону образования HCrO_4^- .

В щелочных растворах при $\text{pH} > 7$ CrO_3 образует тетраэдрический **хромат-ион** CrO_4^{2-} желтого цвета. В интервале pH от 2 до 6 существуют в равновесии ион HCrO_4^- и оранжево-красный **дихромат-ион** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

При $\text{pH} < 1$ преобладают молекулы H_2CrO_4 . Система равновесных процессов может быть представлена так:

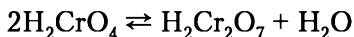


В щелочной среде протекают такие процессы:

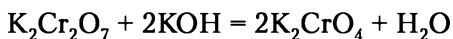


Положение равновесия зависит не только от pH, но и от характера катионов, которые могут образовать нерастворимые хроматы (катионы Ba^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ образуют хроматы).

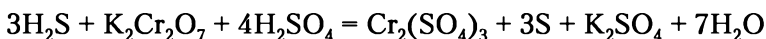
Таким образом, добавление кислот смещает равновесие влево, а прибавление щелочей — вправо:



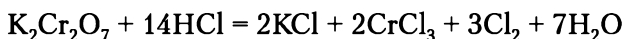
На этом основано получение хроматов из дихроматов, и наоборот:



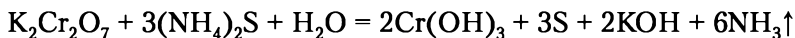
Соединения Cr(VI) являются окислителями. В кислой среде дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проявляет сильные окислительные свойства, восстанавливаясь до Cr(III):



Высокая окислительная активность Cr(VI) проявляется в реакции взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрированной HCl при нагревании:

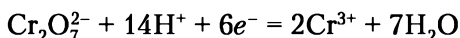


Эта реакция удобна для получения хлора в небольших количествах. При прекращении нагревания прекращается и выделение хлора. Действием очень сильных восстановителей производные Cr(VI) могут быть восстановлены в нейтральной и слабощелочной средах. Например, взаимодействие с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ протекает при нагревании:

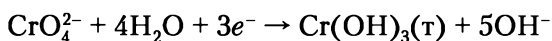


Необходимо отметить, что окислительные свойства Cr(VI) в щелочной среде выражены значительно слабее, чем в кислой. Таким образом, в кислых и щелочных растворах соединения Cr(III) и Cr(VI) существуют в разных формах: в кислой среде преобладают ионы Cr^{3+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной — ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-} , в связи с чем взаимопревращение соединений Cr(III) в Cr(VI) и наоборот протекает в зависимости от реакции среды:

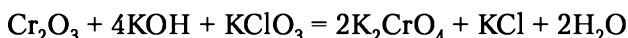
в кислой среде



в щелочной среде



Из этого следует, что в кислой среде выражены окислительные свойства Cr(VI), а в щелочной среде — восстановительные свойства Cr(III):

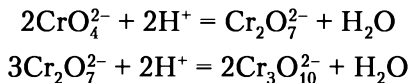


Хромовая кислота H_2CrO_4 значительно слабее дихромовой кислоты. Так, для H_2CrO_4 $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$, а для $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — простейший представитель изополикислот хрома, отвечающих общей формуле $n\text{ЭO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (где $n > m$) и известных в виде солей —

полихроматов. Так, кроме оранжево-красных дихроматов ($m = 1, n = 2$) получены темно-красные трихроматы ($m = 1, n = 3$) и коричнево-красные тетрахроматы ($m = 1, n = 4$).

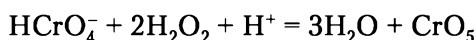
Полихроматы образуются при действии кислот на хроматы:



При действии щелочей на растворы полихроматов происходит обратный процесс с образованием в конечном итоге хроматов.

Больших серий поликислот и полианионов Cr(VI) не образует, что объясняется размерами иона и его тенденцией к образованию кратных связей Cr=O.

Для хрома характерно образование пероксидных соединений при взаимодействии с H_2O_2 :



Кроме синего оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 хром образует соли пероксокислот $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ и H_2CrO_6 следующей структуры (рис. 16.1).

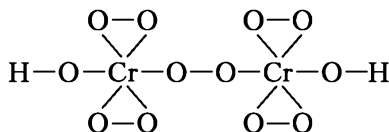


Рис. 16.1. Структура пентапероксодихромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$

Кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ образует соли, окрашенные в синий цвет, а $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ — в красный.

Пероксидные соединения хрома устойчивы в эфирном растворе, в водных растворах они нестойки и легко разлагаются с выделением O_2 и образованием ионов CrO_4^{2-} (в щелочной среде) или соединений Cr(III) (в кислой). Предполагается, что устойчивость оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 в эфире обусловлена образованием комплекса, имеющего форму пентагональной пирамиды с атомом кислорода в вершине (рис. 16.2).

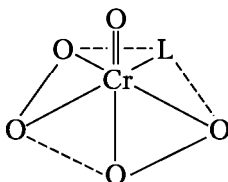
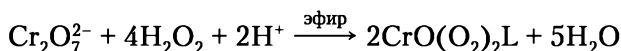


Рис. 16.2. Структура оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 в эфире, где L — молекула эфира или воды

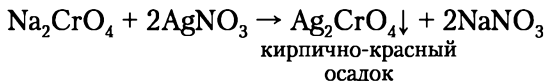
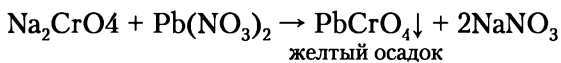
Этот комплекс может быть получен обработкой раствора дихромата пероксидом водорода в кислой среде:



По окрашиванию эфирного слоя в синий цвет можно судить об образовании пероксокомплекса. Эта реакция очень чувствительна и специфична

и поэтому широко используется в аналитической химии для обнаружения дихромат-иона.

Качественные реакции на хромат-ион (CrO_4^{2-})



Техническое применение хрома общеизвестно: в качестве легирующей добавки хром широко используется для получения высокопрочных сталей, никелевых и медных сплавов. Хроматы и дихроматы широко используются в кожевенной, текстильной, лакокрасочной и фармацевтической промышленности. Хромат свинца PbCrO_4 под названием желтый крон применяется для изготовления красок. Дихроматы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, известные под названием хромпиков, применяются в аналитической химии.

Смесь равных объемов насыщенного на холоду раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 называется **хромовой смесью** и применяется для энергичного окисления.

Все соединения хрома очень ядовиты!

Резюме

Хром, молибден и вольфрам, будучи *d*-элементами, способны проявлять степени окисления 2–6, и при этом оксиды и гидроксиды с низшей степенью окисления имеют преимущественно основной характер и проявляют свойства восстановителей. Оксиды и гидроксиды в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, являясь одновременно окислителями.

По содержанию в организме рассматриваемые элементы относятся к ультрамикроэлементам, и их биологическая роль изучена недостаточно. Из соединений элементов данной группы наиболее широко применяются в качественном и количественном анализе хроматы и дихроматы.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 6-й группы (положение в периодической системе, особенности электронного строения атомов элементов, электронные формулы атомов, степени окисления).
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов хрома с возрастанием степени окисления?
3. Назовите простейший представитель изополикислот хрома.
4. Какие реакции используют для обнаружения хромат-ионов в растворе?
5. Почему соединения хрома в настоящее время не применяют в лечебных целях?

Глава 17

ЭЛЕМЕНТЫ 7-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

• особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 7-й группы;

- химические свойства оксидов и гидроксидов марганца;
- окислительно-восстановительные свойства соединений марганца;
- биологическую роль и применение марганца в медицине и фармации;

уметь

• составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства марганца различных степенях окисления;

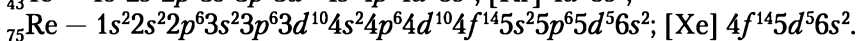
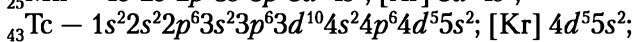
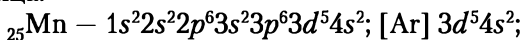
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств марганца.

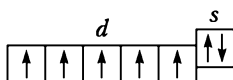
17.1. Общая характеристика

Элементы марганец Mn, технеций Tc, рений Re и полученный искусственно элемент с порядковым номером 107 — борий Bh составляют 7-ю группу, именуемую группой марганца. Марганец, технеций и рений являются полными электронными аналогами с конфигурацией валентных электронов $(n-1)d^5ns^2$. Новый 107-й элемент имеет очень короткое время существования (около 2 мс), поэтому химические свойства его еще изучены недостаточно. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что 107-й элемент представляет собой аналог рения.

Ниже приведены электронные конфигурации элементов группы марганца:



На внешнем уровне у этих элементов имеется по два s -электрона, а на d -подуровне предвнешнего уровня содержится пять неспаренных электронов, распределение которых определяет следующую электронную структуру:



Из электронных конфигураций следует, что у рассматриваемых элементов d -подуровень незавершенный, а на внешних уровнях спаренные ns^2 -электроны могут образовывать два неспаренных при переходе в возбужденное состояние. Следовательно, можно ожидать, что для этих элементов харак-

терны степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, +6 и +7. Образуя положительные ионы, элементы группы марганца имеют переменные значения степени окисления: марганец — +2, +3, +4, +6, +7 (соединения +1 и +5 неустойчивы); технеций — +4, +6, +7; рений повторяет степени окисления марганца. Изучение химии элементов данной группы показывает, что наиболее устойчивыми являются соединения, в которых степень окисления равна +2, +4 и +7. Атомный и ионный радиусы увеличиваются от Mn к Tc. У рения атомный и ионный радиусы очень близки с таковыми технеция, что является следствием лантаноидного сжатия, поэтому их свойства более сходны между собой, чем с марганцем (табл. 17.1).

Таблица 17.1

Физические константы элементов группы марганца

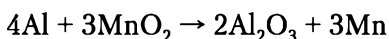
Символ	Атомная масса	Металлический атомный радиус, нм	Условный радиус иона, нм		Ионизационный потенциал $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	$T_{пл}$, °С
			Me^{2+}	Me^{7+}		
Mn	54,938	0,130	0,052	0,046	7,43	1247
Tc	98,906	0,136	—	0,056	7,28	2127
Re	186,207	0,137	0,072	0,56	7,87	3180

17.2. Марганец

Историческая справка

Элемент, соответствующий порядковому номеру 25, был открыт К. В. Шееле в 1774 г. при исследовании минерала пиролюзита. Новый металл был назван магнизиумом, однако когда в 1888 г. Х. Дэви открыл магний и тоже назвал его магнизиум, то во избежание путаницы марганец назвали манганум.

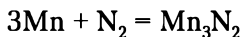
Чистый марганец получают электролизом его хлорида или сульфата, а также методом алюминотермии:



Восстановлением марганца из его оксидов углем получают так называемый **ферромарганец**, характеризующийся высоким содержанием углерода и железа (70–90% Mn).

Свойства марганца и его соединений. По внешнему виду марганец напоминает железо, но в отличие от него намного тверже и более хрупок. Он образует четыре модификации: до температуры 727°С существует α -Mn; выше ее — β -Mn, переходящий при 1101°С в γ -Mn, а при 1137°С — в δ -Mn, который устойчив до температуры плавления.

Марганец относится к активным металлам. Обычно он покрыт прочной пленкой оксида, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. В мелко измельченном состоянии марганец легко взаимодействует с кислородом, окисляясь до MnO_2 . Он активно взаимодействует с галогенами, азотом, углеродом, фосфором и кремнием. Реакция присоединения галогенов и азота сопровождается горением:

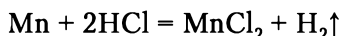


В ряду стандартных электродных потенциалов марганец располагается между алюминием и цинком, поэтому способен активно вытеснять водород из соединений. Порошкообразный марганец при нагревании вытесняет водород из воды:

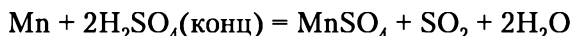
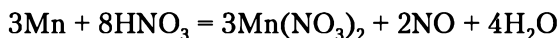


Образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ вследствие очень плохой растворимости замедляет реакцию.

С разбавленными кислотами (кроме HNO_3) марганец легко вытесняет водород, окисляясь до $\text{Mn}(\text{II})$:



При нагревании концентрированные серная и азотная кислоты окисляют марганец до $\text{Mn}(\text{II})$:



На холоде эти кислоты пассивируют металл.

Соединения марганца в зависимости от степени окисления имеют следующую стереохимию:

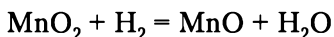
$\text{Mn}(\text{II})$ — d^4 -конфигурация $\text{Mn}(\text{III})$ — d^4 -конфигурация $\text{Mn}(\text{IV})$ — d^3 -конфигурация	Октаэдрические структуры, например $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MnCl}_6]^{2-}$
$\text{Mn}(\text{V})$ — d^2 -конфигурация $\text{Mn}(\text{VI})$ — d^1 -конфигурация $\text{Mn}(\text{VII})$ — d^0 -конфигурация	Тетраэдрические структуры, например MnO_4^{2-} , MnO_4^-

Высшая степень окисления марганца +7 соответствует общему числу 3d- и 4s-электронов и характерна лишь в оксосоединениях типа MnO_4^- , Mn_2O_7 и MnO_3F .

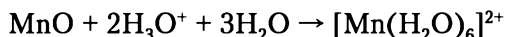
Соединения марганца следует рассматривать как производные соответствующих оксидов. Известны следующие оксиды марганца: оксид марганца(II) MnO (зеленого цвета); оксид марганца(III) Mn_2O_3 (черного цвета); оксид марганца(IV) MnO_2 , (черно-бурого цвета); оксид марганца(VII) Mn_2O_7 (фиолетового цвета).

Оксид, отвечающий формуле Mn_3O_4 , представляет соединение смешанного состава — 2MnO и MnO_2 .

Оксид MnO практически нерастворим в воде. Этот оксид можно получить восстановлением высших оксидов:

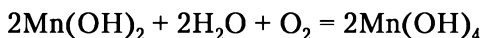
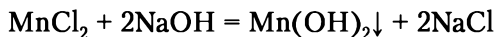


Будучи основным оксидом, MnO легко растворяется в кислотах с образованием катионных аквакомплексов:

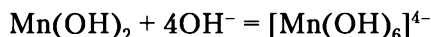


Соответствующий данному оксиду гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ может быть получен действием растворов щелочей на соли $\text{Mn}(\text{II})$. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ выделяется

из раствора в виде белого рыхлого осадка, который из-за неустойчивости уже на воздухе окисляется:



Mn(OH)_2 является основанием и легко взаимодействует с кислотами с образованием катионных комплексов $[\text{Mn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$. Несмотря на преимущественно основной характер, MnO и Mn(OH)_2 могут при сильном и длительном нагревании взаимодействовать со щелочами:



Таким образом, для двухвалентного марганца характерно координационное число 6, что соответствует октаэдрическим структурам.

Из анионных комплексов Mn^{+2} в свободном состоянии выделены $\text{K}_4[\text{Mn(OH)}_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn(OH)}_6]$ и ряд других. Эти соединения в водных растворах неустойчивы и полностью разрушаются. Этим можно объяснить, что ни MnO , ни Mn(OH)_2 при обычных условиях не взаимодействуют со щелочами.

Большинство солей Mn(II) хорошо растворимы (за исключением MnS , MnF_2 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnCO_3) в воде. Диссоциируя, эти соединения образуют аквакомплексы, которым в кристаллическом состоянии соответствуют кристаллогидраты, содержащие обычно шесть молекул H_2O . Если же число молекул воды меньше, то роль лигандов кроме H_2O играют и анионные составляющие (рис. 17.1).

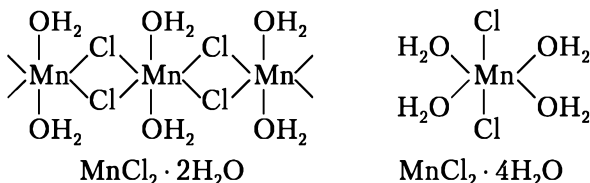
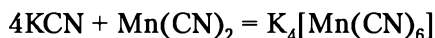


Рис. 17.1. Структура кристаллогидратов хлорида марганца(II)

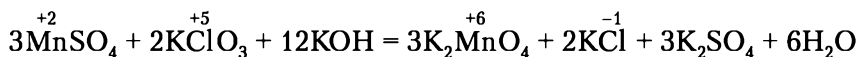
Помимо аквакомплексов известны и аммиакаты, например $[\text{Mn(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которые очень неустойчивы и легко разрушаются водой с образованием Mn(OH)_2 :



Соединения Mn(II) могут проявлять кислотные функции при взаимодействии с однотипными производными щелочных металлов. Так, нерастворимый в воде Mn(CN)_2 вследствие комплексообразования взаимодействует с KCN :



Соединения Mn(II) в присутствии окислителей проявляют восстановительные свойства. Так, в сильнощелочной среде Mn(II) окисляется до Mn(VI) :

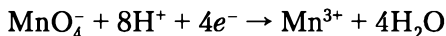
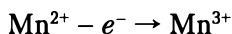


Под действием более сильных окислителей происходит переход Mn(II) в Mn(VII):

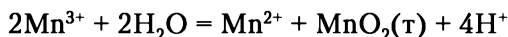


Данная реакция является качественной. Ион марганца(II) обнаруживается по появлению характерного малиново-фиолетового окрашивания перманганат-иона.

Оксид марганца(III) Mn_2O_3 встречается в виде минерала браунита. Соединения Mn(III) в растворе можно получить электролитическим или персульфатным окислением Mn(II), а также восстановлением MnO_4^- :



В слабокислых растворах у Mn(III) выражена тенденция к гидролизу и диспропорционированию:

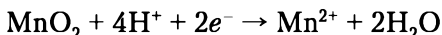


Комплексные соединения Mn(III), например $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, более устойчивы, чем соединения Mn(II).

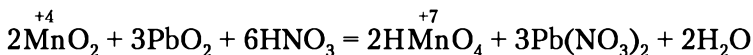
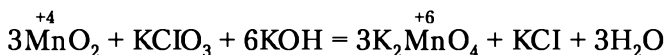
Оксид марганца(IV) MnO_2 — наиболее важное соединение Mn(IV). Он представляет собой твердое вещество, нерастворимое в обычных условиях в воде. MnO_2 — самый устойчивый из всех оксидов марганца и по своим свойствам является амфотерным оксидом. Взаимодействие со щелочами или основными оксидами приводит к образованию **манганитов**:



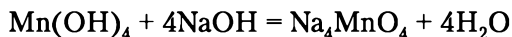
На холоде MnO_3 не реагирует с большинством кислот, а при нагревании действует как окислитель:



В реакциях с более сильными окислителями MnO_2 проявляет восстановительные свойства: Mn(IV) переходит в Mn(VI) или Mn(VII):

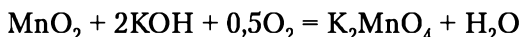


Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$, как и MnO_2 , обладает амфотерными свойствами, поэтому при взаимодействии с кислотами образует весьма нестойкие соли типа MnCl_4 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. При взаимодействии со щелочами образуются **оксоманганаты (манганиты)**:



Орто- и мета-кислоты H_4MnO_4 и H_2MnO_3 соответствующие $\text{Mn}(\text{OH})_4$, в свободном состоянии не получены. Соли же этих кислот — манганиты — весьма разнообразны по составу.

Соединения Mn(VI) немногочислены. Из них наиболее устойчивым является манганат-ион MnO_4^{2-} , образующийся при сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:

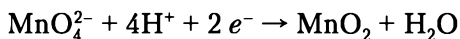


MnO_4^{2-} устойчив только в сильнощелочной среде. В кислых, нейтральных или слабощелочных растворах происходит диспропорционирование:

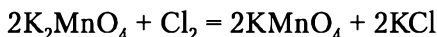


Этим и можно объяснить, что соответствующая кислота $\text{H}_2\text{Mn}_4\text{O}$ не существует.

Манганат-ион обладает окислительными свойствами, особенно в кислой среде:



В присутствии же более сильных окислителей происходит окисление до перманганата:



Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 получают действием концентрированной H_2SO_4 на перманганаты:



Будучи неустойчивым соединением, Mn_2O_7 разлагается со взрывом при нагревании, что указывает на сильные окислительные свойства:



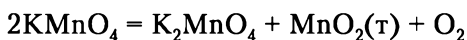
Многие горючие вещества (спирт, эфир и др.) воспламеняются при соприкосновении с Mn_2O_7 .

С водой на холоде Mn_2O_7 реагирует без разложения, образуя **марганцовую кислоту** HMnO_4 . Эта кислота относится к сильным кислотам и может существовать в водных растворах в концентрациях не выше 20% (на холоде). Соли этой кислоты — перманганаты. Ион MnO_4^- имеет интенсивную малиново-фиолетовую окраску, а кристаллические перманганаты кажутся почти черными. Растворы перманганата неустойчивы и медленно разлагаются. Процесс ускоряется в присутствии кислоты:



В нейтральных или слабощелочных растворах в отсутствие света разложение протекает очень медленно, что учитывают в аналитической химии при приготовлении стандартных растворов.

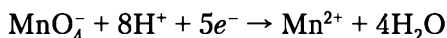
При нагревании перманганаты разлагаются с выделением O_2 :



что находит применение в лабораторной практике для получения кислорода.

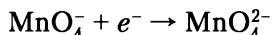
Все перманганаты являются энергичными окислителями. Степень восстановления Mn^{+7} зависит от pH среды.

Наиболее сильные свойства окислителя перманганат-ион проявляет в кислой среде восстанавливаясь до Mn^{2+} :



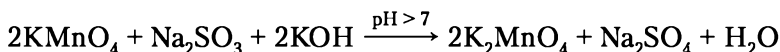
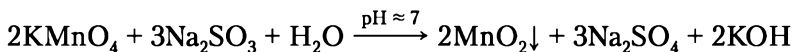
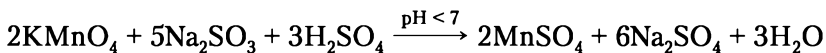
В нейтральной среде выпадает в осадок оксид марганца(IV).

В щелочной среде окислительные свойства MnO_4^- выражены намного слабее, в результате реакции образуется манганат-ион MnO_4^{2-} :



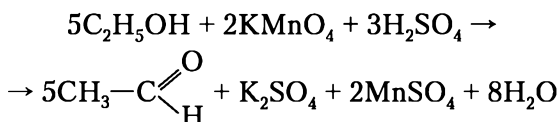
но в крепких щелочах при избытке MnO_4^- образуется манганит-ион MnO_3^{2-} .

Ниже приведены уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- :



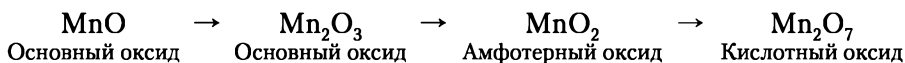
В кислой среде образуются катионные комплексы типа $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Перманганат-ион окисляет и многие органические соединения — в кислой среде спирты окисляются до альдегидов:



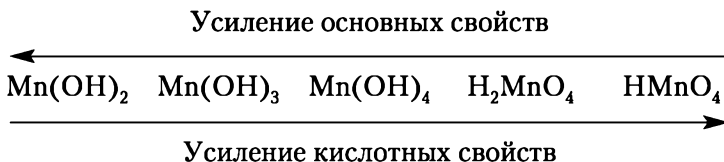
Сопоставляя свойства оксидов марганца, можно сделать следующие обобщения.

Свойства оксидов марганца зависят от степени окисления металла: с увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства:



Окислительные или восстановительные свойства оксидов находятся также в зависимости от степени окисления металла: высшие оксиды — окислители и восстанавливаются до MnO_2 ; низшие оксиды — восстановители, окисляясь, образуют MnO_2 . Таким образом, MnO_2 — самый устойчивый оксид.

В полном соответствии со свойствами оксидов находятся свойства гидроксидов:



Из элементов 7-й группы только **марганец** является биогенным элементом и одним из десяти металлов жизни, необходимых для нормального протекания процессов в живых организмах.

KMnO_4 из всех солей марганцевой кислоты самая распространенная. Перманганат калия (калия перманганат) очень широко применяется как окислитель. Разбавленные растворы применяются в медицинской практике наружно как дезинфицирующее средство.

Под действием калия перманганата KMnO_4 белки окисляются и свертываются (коагулируют). На этом основано его применение в качестве наруж-

ного препарата, обладающего противомикробными и прижигающими свойствами. При этом его действие проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Окислительные свойства водного раствора KMnO_4 используют для обезвреживания токсичных органических веществ. В результате окисления образуются менее токсичные продукты. Например, наркотик морфин превращается в биологически малоактивный оксиморфин.

Калия перманганат применяют в титриметрическом анализе для определения содержания различных восстановителей (перманганатометрия).

Высокую окислительную способность перманганата используют в экологии для оценки загрязненности сточных вод (перманганатный метод). По количеству окисленного (обесцвеченного) перманганата определяют содержание органических примесей в воде.

Перманганатометрию используют также в клинических лабораториях для определения содержания мочевой кислоты в крови.

Резюме

Марганец, будучи *d*-элементом, способен проявлять степени окисления 1—7, и при этом оксиды и гидроксиды с низшей степенью окисления имеют преимущественно основной характер и проявляют свойства восстановителей. Оксиды и гидроксиды в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, являясь одновременно окислителями.

По содержанию в организме рассматриваемый элемент относится к микроэлементам, и его содержание в организме составляет 12 мг, причем 43% из этого количества содержится в костях. Марганец входит в состав металлоферментов — аргеназы, холинэстеразы, фосфоглюкомутазы и пируваткарбоксилазы. Из соединений марганца наиболее широко в качественном и количественном анализе используется перманганат калия.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 7-й группы (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, степени окисления).
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов марганца с возрастанием степени окисления?
3. В какой среде окислительные свойства перманганата калия наиболее выражены?
4. Какое соединение марганца находит наибольшее применение в медицине и фармации?

Глава 18

ЭЛЕМЕНТЫ 8–10-Й ГРУПП

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности электронного строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 8–10-й групп;
- химические свойства оксидов и гидроксидов элементов железа, кобальта и никеля;
- биологическую роль и применение железа, кобальта и платины в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 8–10-й групп;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 8–10-й групп.
-

18.1. Общая характеристика

В 8-ю группу входят три элемента, которые образуют группу железа (железо Fe, рутений Ru, осмий Os); 9-я группа (группа кобальта) включает кобальт Co, родий Rh и иридий Ir, а 10-я группа (группа никеля) объединяет никель Ni, палладий Pd, платину Pt.

По мере заполнения *d*-орбиталей предвнешнего уровня усиливается сходство с соседними по периоду *d*-элементами. Например, Ni во многом сходен не только с кобальтом и железом, но и с медью. Особая близость свойств наблюдается между парами элементов Ru — Os; Rh — Ir и Pd — Pt, поэтому их объединяют в семейство платиновых металлов.

Ниже показаны электронные конфигурации внешних *s*- и предвнешних *d*-подуровней элементов групп железа, кобальта и никеля:

Fe — [Ar] $3d^6 4s^2$; Ru — [Kr] $4d^7 5s^1$; Os — [Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$;

Co — [Ar] $3d^7 4s^2$; Rh — [Kr] $4d^8 5s^1$; Ni — [Ar] $3d^8 4s^2$;

Ir — [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$; Pd — [Kr] $4d^{10} 5s^0$; Pt — [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$.

Кроме перечисленных выше элементов в данные группы входят также элементы, полученные искусственным путем ядерного синтеза: хассий Hs — [Rn] $5f^{14} 6d^6 7s^2$ (в 8-ю группу); мейтнерий Mt — [Rn] $5f^{14} 6d^7 7s^2$ (в 9-ю группу); дармштадтий Ds — [Rn] $5f^{14} 6d^9 7s^1$ (в 10-ю группу), чьи свойства изучены недостаточно.

Все элементы имеют незавершенные *d*-орбитали предвнешних оболочек: 3*d*-орбитали (или соответственно 4*d*- и 5*d*-орбитали) содержат от 6 до 9 электронов (исключение — Pd, где имеет место провал электрона с 5*s*-орбитали на 4*d*-орбиталь).

Железо, кобальт и никель образуют ряды соединений, в которых степень окисления равна +2, хотя характерны и более высокие степени окисления.

Остальные металлы образуют ковалентные соединения, проявляя при этом различные степени окисления от +2 до +8.

Таким образом, если с точки зрения строения атома аналогия *d*-элементов в каждой группе определяется суммарным числом внешних *s*- и предвнешних *d*-электронов, то истинными аналогами следует считать группы элементов, расположенные по вертикали. Отсюда и подразделение на группы железа, кобальта, никеля. Однако свойства элементов в группах сильно отличаются, а в пределах периодов — схожи, поэтому их рассматривают по семействам. Выделяют семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платиновых металлов (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

18.2. Железо

Историческая справка

Железо известно с глубокой древности — за 3000—2500 лет до н.э. По-видимому, первыми металлами, применявшимися еще в Древнем Египте, были медь, золото, свинец, олово и железо.

Русское название происходит от санскритского корня «жель», что означает «блестеть», «пылать».

Железо не образует соединений, в которых его степень окисления соответствовала бы полному числу валентных электронов — восьми. Наивысшая степень окисления для железа равна +6, и она встречается крайне редко (например, K_2FeO_4). Степени окисления +2 и +3 соответствуют ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые на незавершенной *3d*-орбитали содержат соответственно 6 и 5 электронов. Магнитные свойства соединений железа и других переходных элементов обусловлены наличием меньшего числа электронов на *3d*-подуровне, чем необходимо для его заполнения.

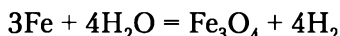
После алюминия железо — самый распространенный металл. Его содержание в земной коре достигает 5%. На поверхности Земли железо встречается преимущественно в виде соединений, образуя залежи железных руд. Наиболее важные соединения железа следующие: магнитный железняк, или магнетит, Fe_3O_4 ; красный железняк, или гематит, Fe_2O_3 ; бурый железняк, или лимонит, $Fe_3O_3 \cdot nH_2O$; шпатовый железняк, или сидерит, $FeCO_3$; железный колчедан, или пирит, FeS_2 .

Свойства железа и его соединений. Химически чистое железо представляет собой блестящий, серебристо-белый пластичный металл. Оно значительно мягче золота и серебра, легче подвергается ковке, прокатке и другим видам обработки как в горячем, так и в холодном состоянии. Температура плавления $T_{пл} = 1539^\circ C$. Обладает магнитными свойствами.

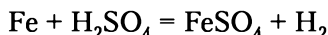
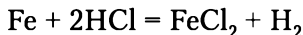
Железо относится к металлам со средней восстановительной активностью. В ряду нормальных электродных потенциалов металлов располагается после цинка. При обыкновенной температуре очень медленно окисляется кислородом воздуха, однако в раскаленном состоянии легко сгорает с образованием оксида железа(III) Fe_2O_3 . В присутствии влаги окисление железа на воздухе происходит быстрее, и оно ржавеет, т.е. покрывается сло-

ем гидратированного железа(II). В присутствии следов влаги легко окисляется хлором, образуя хлорид железа(III).

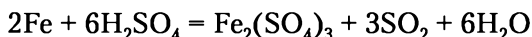
Действие слабых окислителей приводит к образованию ионов Fe^{2+} , а сильных окислителей — Fe^{3+} . С водородом железо не образует соединений, но хорошо поглощает его как в твердом, так и в расплавленном состоянии. При нагревании реагирует со многими неметаллами. При высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой, что используется для получения водорода (железо-паровой метод):



Железо легко взаимодействует с разбавленными соляной и серной кислотами, вытесняя водород:



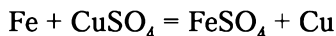
С концентрированными азотной и серной кислотами на холоде железо не реагирует вследствие пассивации. При нагревании эти кислоты окисляют железо до Fe(III) :



При действии разбавленной HNO_3 железо также окисляется до Fe(III) :



В водных растворах солей железо восстанавливает металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов правее его:

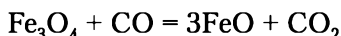


Важнейшие комплексные ионы железа имеют октаэдрическое строение:

$\text{Fe(II)} - 3d^6$ -конфигурация	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Fe(III)} - 3d^5$ -конфигурация	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Для Fe^{2+} наиболее типично координационное число 6, например в FeO (структура типа NaCl), в комплексных ионах $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и т.д.

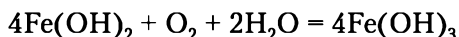
Оксид железа(II) может быть получен неполным восстановлением Fe_3O_4 :



FeO представляет собой черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и щелочах. При действии кислот образуются гексааквакомплексы:



Оксиду FeO соответствует гидроксид Fe(OH)_2 , получающийся из солей действием щелочей. Этот гидроксид имеет выраженный основной характер. В присутствии кислорода воздуха Fe(OH)_2 легко окисляется до Fe(OH)_3 , поэтому белый осадок Fe(OH)_2 быстро темнеет:



Ион Fe^{2+} образует соли почти со всеми анионами. При выпаривании из водных растворов выделяют кристаллогидраты зеленого цвета, что обусловлено наличием Fe^{2+} : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Железо(II) образует как катионные, так и анионные комплексы. Кроме аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ из катионных комплексов известны аммиокомплексы $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, которые образуются за счет взаимодействия NH_3 с безводными соединениями Fe^{2+} , в частности с галогенидами. Аммиакаты устойчивы лишь в твердом состоянии и в насыщенных растворах аммиака. В водных растворах они легко гидролизуются:



Более устойчивы хелатные комплексы, среди которых наибольший интерес с биологической точки зрения представляет гем крови (гем — небелковая часть гемоглобина) (рис. 18.1).

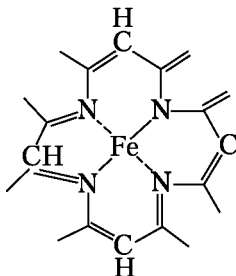


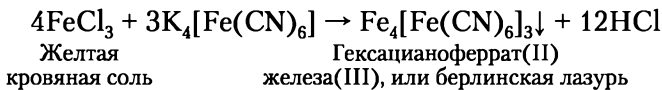
Рис. 18.1. Структура гема крови

Анионные комплексы — ферраты(II) — в большинстве своем нестойкие соединения и по свойствам напоминают двойные соли, например $\text{Me}_4^+\text{FeCl}_4^-$ и $\text{Me}_4^+\text{FeCN}_4^-$. Из анионных комплексов Fe^{2+} наиболее устойчив цианидный комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, образующийся по реакции

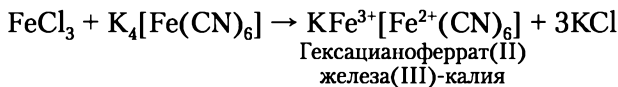


Гексацианоферрат(II)-иону соответствует $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – железистосинеродистая кислота, образующаяся при действии сильных кислот на гексацианоферраты(II). Как ион, так и кислота обладают диамагнитными свойствами. $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ представляет собой мелкокристаллический порошок. Из солей этой кислоты наиболее известной является желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или гексацианоферрат(II) калия, которая широко применяется в аналитической химии для качественного обнаружения иона Fe^{3+} .

Образование осадка:



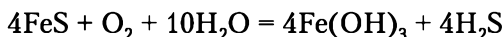
Состав берлинской лазури в растворе:



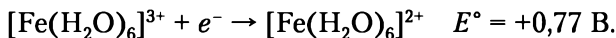
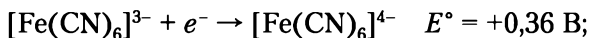
Образующийся осадок интенсивно синего цвета называется **берлинской лазурью**.

Гексацианоферраты(II) *d*-элементов, например $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, имеют координационную структуру. Атомы железа и соответствующего *d*-элемента связаны посредством CN-групп.

При добавлении к водным растворам солей Fe^{2+} соединений, содержащих ионы HCO_3^- и SH^- , образуются нерастворимые осадки FeCO_3 и FeS , которые постепенно окисляются кислородом воздуха:

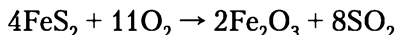


В кислых растворах ион Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Направление процесса зависит от природы лигандов, так как они влияют на относительную устойчивость ионов железа в разных степенях окисления:



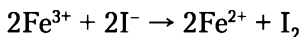
Роданистые комплексы Fe^{2+} сравнительно непрочны. Из растворов они выделяются в виде $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С роданидами щелочных металлов и аммония ион Fe^{2+} легко образует комплексные соединения двух типов: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_2]$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, но более характерен второй тип.

Оксид железа(III) Fe_2O_3 — порошок красно-бурого цвета, нерастворим в воде. В больших количествах его получают при обжиге железного колчедана:



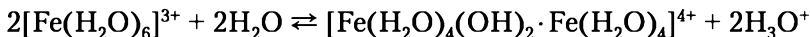
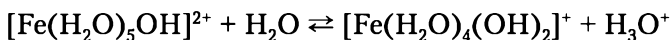
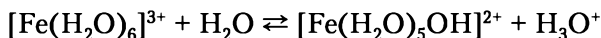
Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется в виде красно-коричневого осадка, имеющего переменный состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Конечным продуктом дегидротации является Fe_2O_3 .

Ион Fe^{3+} образует кристаллические соли с большинством анионов, кроме I^- , S^{2-} и им подобных ионов, с которыми он несовместим, поскольку восстанавливается:



Координационное число Fe^{3+} равно 6, что соответствует октаэдрическому расположению связей.

Соли, содержащие аква-ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеют окраску от бледно-розовой до почти белой, а сам аква-ион — фиолетовую. Однако в растворах, если среда не является сильно кислой, может произойти гидролиз с образованием оксокомплексов, что описывается следующими равновесиями:



Двухъядерный комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ описывается следующей вероятной структурой (рис. 18.2).

При повышении pH до 2—3 в растворе появляются не только двухъядерные комплексы, но и более конденсированные структуры, образующие коллоидные гели.

Безводные соли имеют окраску, зависящую от природы аниона: FeF_3 — зеленоватую, FeCl_3 — черно-коричневую, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ — кроваво-красную.

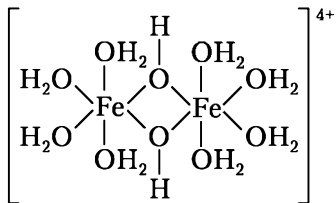
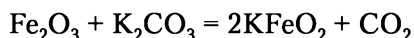
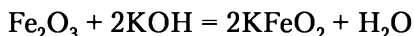


Рис. 18.2. Вероятная структура комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

Железо(III) образует аммиакаты типа $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_3$, которые менее устойчивы, чем аммиакаты железа(II). Анионные комплексы $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ устойчивы и легко образуются в растворах концентрированных щелочей.

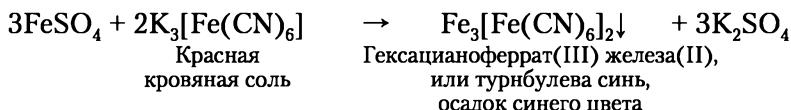
При сплавлении оксида или гидроксида железа(III) со щелочами и карбонатами образуются ферриты:



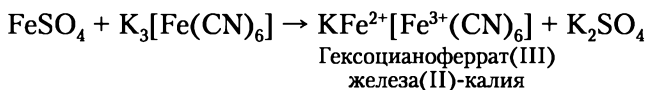
Приведенная реакция указывает на амфотерные свойства Fe_2O_3 . Такие свойства проявляют и другие соединения Fe^{3+} , образующие анионные комплексы, из которых наиболее устойчивым является гексацианоферрат(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Производные этого анионного комплекса получают окислением соответствующих гексацианоферратов(II).

Наибольшее значение имеет $K_3[Fe(CN)_6]$ — красная кровяная соль, являющаяся реактивом на катион Fe^{2+} и образующая с ним интенсивно синий осадок.

Образование осадка:

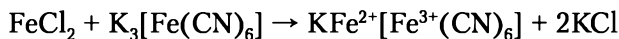


Состав турнбулевой сини в растворе:

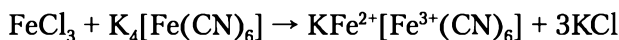


Детальное изучение турнбулевой сини и берлинской лазури показало, что в растворе берлинская лазурь постепенно превращается в турнбулеву синь. Это объясняется тем, что между желтой кровяной солью и ионом железа(III) в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:

Окислитель Восстановитель



Суммарно имеем

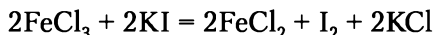


В последнем уравнении

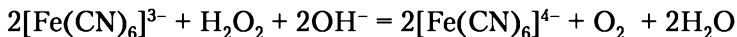
$$E^{\circ}_{\text{окисл}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^{\circ}_{\text{ред}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}; E^{\circ} = 0,41 \text{ В} > 0.$$

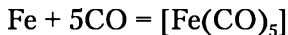
Соединения Fe(III) являются окислителями и восстанавливаются до Fe(II):



Окислительные свойства $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ проявляются и в реакции с H_2O_2 :



Характерным свойством железа как переходного *d*-элемента является его способность образовывать комплексы с CO. Простейшим из этого ряда является пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, имеющий структуру тригональной бипирамиды с атомом железа в центре. Получают его взаимодействием восстановленного железа с CO:



Это соединение в обычных условиях представляет собой желтую летучую жидкость, растворимую в неполярных органических растворителях и нерастворимую в воде. Известны также полиядерные карбонилы железа: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, в которых атомы железа связаны как непосредственно, так и через мостики CO (рис. 18.3).

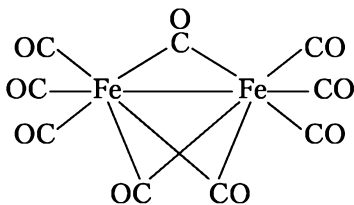
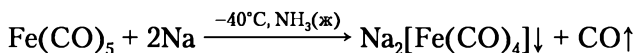
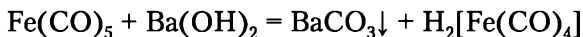


Рис. 18.3. Структура полиядерного карбонила железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Карбонилы железа могут участвовать в реакциях окисления-восстановления:

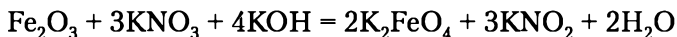


При действии сильных оснований образуется тетракарбонилжелезная(II) кислота:



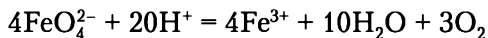
Ион $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ рассматривается как производное железа в степени окисления -2 . Эта реакция характеризуется высокой чувствительностью и применяется для обнаружения ионов Fe^{2+} .

Среди соединений железа(VI) лучше всего изучен тетраэдрический оксоанион FeO_4^{2-} , образующийся при окислении $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или железной пудры, при сплавлении со щелочью:



Образующиеся ферраты — кристаллические вещества красного цвета, по структуре и свойствам напоминающие хроматы и сульфаты. Натриевые и калиевые соли достаточно хорошо растворимы в воде, но с катионами Ba^{2+} и Sr^{2+} ион FeO_4^{2-} образует нерастворимые осадки.

Ион FeO_4^{2-} парамагнитен и имеет два неспаренных электрона. Соответствующая этому аниону железная кислота H_2FeO_4 в свободном состоянии не получена. Ион FeO_4^{2-} устойчив в щелочных растворах, но в нейтральной и кислой среде легко разлагается с выделением кислорода:



FeO_4^{2-} — сильный окислитель, превосходящий даже MnO_4^- , и может окислить, например, NH_3 до N_2 , а Cr(II) до CrO_4^{2-} .

Биологическая роль железа. Железо — жизненно важный элемент; в крови человека на долю гемоглобина приходится 14,5%. Две важнейшие функции соединений железа — перенос кислорода и участие в цепи переноса электрона. Важнейшими структурами, содержащими железо, являются гем-белки. Гем выполняет свои биологические функции, будучи связан с молекулой белка. Различают следующие гем-белки: гемоглобины, миоглобины, цитохромы, ферменты, такие как каталаза и пероксидаза. Гемоглобин, связывая кислород, переносит его из легких к мышцам, где они передаются миоглобину, после чего, связывая CO_2 , переносит его в легкие. Нехватка железа в организме приводит к таким заболеваниям, как анемия и малокровие, для профилактики и лечения которых широко используется восстановленное железо, а также ряд соединений железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; железо лактат, железо глицерофосфат и др.).

FeCl_3 применяется как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство.

18.3. Кобальт и никель

Историческая справка

В 1735 г. шведский химик Г. Брандт в руде, добытой в Саксонии, обнаружил и выделил серый, со слабым розоватым оттенком неизвестный металл, который получил название кобальт.

Элемент с порядковым номером 28 — никель — был впервые открыт и описан шведским металлургом А. Ф. Кронстедтом в 1751 г. при изучении руды — купферникеля.

В виде простых веществ кобальт и никель — блестящие белые металлы, кобальт с сероватым, а никель — с серебристым оттенком. По сравнению с железом кобальт и никель — более твердые и хрупкие металлы. Оба металла характеризуются наличием ряда полиморфных видоизменений. Кобальт и никель образуют две аллотропные модификации. α -Co (устойчив до 417°C) и α -Ni (устойчив до 250°C) имеют гексагональные решетки. β -Co и β -Ni, существующие при температурах выше 417 и 250°C соответственно, характеризуются гранецентрированной кубической решеткой.

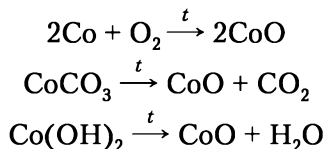
В ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ химическая активность понижается. Рассматриваемые элементы располагаются в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода, но по химической активности уступают железу. В обычных условиях они довольно устойчивы по отношению к кислороду: взаимодействие с ним происходит у кобальта при 300°C , а у никеля — при 500°C . При нагревании они взаимодействуют почти со всеми неметаллами — галогенами, серой, селеном, фосфором, мышьяком и др., образуя соединения от солеподобных (CoHal_2 , NiHal_2) до металлических.

Оба металла взаимодействуют с разбавленными кислотами, вытесняя водород и окисляясь до Co(II) и Ni(II). Взаимодействие с кислотами происходит значительно медленнее по сравнению с железом. Концентрированная HNO₃ пассивирует кобальт и никель.

Соединения кобальта и никеля. В ряду Fe — Co — Ni наблюдается уменьшение стабильности соединений Co и Ni в высших степенях окисления и повышение устойчивости в степени окисления +2. Поэтому если для кобальта удастся получить соединения, где степень окисления равна +3 и +4, то для никеля известны только соединения со степенью окисления +2. Лишь в ряде соединений никелю можно формально приписать степени окисления +3 и +4. Относительная простота химии никеля с точки зрения числа состояний компенсируется значительным разнообразием комплексных соединений.

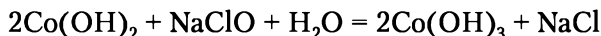
Степень окисления +2 для кобальта наиболее характерна. В этом состоянии он проявляет преимущественно координационное число 6, что соответствует октаэдрическому типу пространственных структур.

Оксид кобальта(II) CoO может быть получен по реакциям



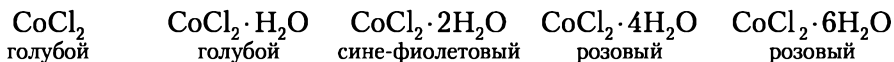
CoO и соответствующий ему гидроксид — Co(OH)₂ являются амфотерными соединениями с преобладанием основных свойств.

Соединения кобальта(II) окисляются значительно труднее, чем железа(II). Co(OH)₂ на воздухе окисляется до Co(OH)₃ с большим трудом, но в присутствии сильных окислителей реакция протекает быстрее



При растворении соединений Co(II) в разбавленных водных растворах кислот образуется розовый аквакомплекс [Co(H₂O)₆]²⁺. Такая же окраска сохраняется у кристаллогидратов, например Co(NO₃)₂·6H₂O, CoSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O и др.

При добавлении щелочи к растворам солей кобальта(II) образуется Co(OH)₂, который на холоде имеет голубую окраску, переходящую в грязно-розовую при нагревании. Изменение окраски кристаллогидратов связано с образованием многоядерных комплексов:



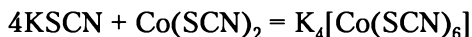
При действии аммиака на безводные соли кобальта(II) образуются соответствующие гексаамминкомплексы [Co(NH₃)₆]²⁺, которые в присутствии воды разрушаются с выделением NH₃:



Поэтому для стабилизации комплексных аммиакатов их получают в присутствии NH₄Cl при большом избытке NH₃. Комплексные аммиакаты [Co(NH₃)₆]²⁺ легко окисляются в аммиакаты [Co(NH₃)₆]³⁺:

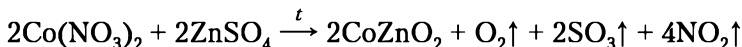


Анионные комплексы $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (где X — Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SCN^-) образуются с галогенид-, псевдогалогенид- и OH-ионами:



Большинство известных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ имеет октаэдрическое или тетраэдрическое строение, причем образование тетраэдрических комплексов кобальта(II) идет значительно легче, чем у любых других ионов переходных металлов.

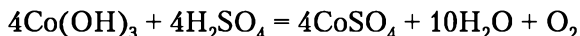
Качественная реакция на ион кобальта(II) заключается в том, что полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором ZnSO_4 и соли кобальта(II) и сжигают в пламени горелки, при этом образуется CoZnO_2 , окрашивающий золу в зеленый цвет (зелень Ринмана):



Оксид кобальта(III) Co_2O_3 может быть получен в смеси с CoO при осторожном нагревании $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Он является сильным окислителем, о чем свидетельствует реакция с концентрированной HCl :

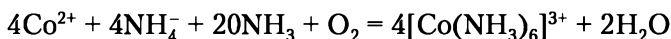


При действии же концентрированных кислородсодержащих кислот происходит восстановление до Co^{2+} и выделяется O_2 :



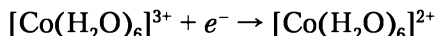
Для иона Co^{3+} бинарные соединения и соли нехарактерны, но зато известны многочисленные комплексные соединения. Ион Co^{3+} обнаруживает сильное сродство к N-донорным лигандам (NH_3 , SCN и др.), образуя с ними большое число комплексов, которые имеют октаэдрическую структуру.

Комплексы $\text{Co}(\text{III})$ получают окислением $\text{Co}(\text{II})$ в растворах в присутствии соответствующих лигандов. В качестве окислителей используют O_2 или H_2O_2 :



Из катионных комплексов $\text{Co}(\text{III})$ наиболее устойчивы амминкомплексы. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ желтого цвета образует легко кристаллизующиеся соли с различными анионами. В этих катионных комплексах NH_3 -группы могут быть частично замещены на другие лиганды, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ и т.д.

Аквакумплесы $\text{Co}(\text{III})$ по сравнению с амминкомплексами менее устойчивы, так как являются сильными окислителями:



Для иона Co^{3+} весьма характерны и анионные комплексы, хотя они менее многочисленны по сравнению с катионными. Из анионных комплексов наиболее важными являются гексанитритокобальтаты(III), получаемые при взаимодействии раствора смеси $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с нитритами в среде уксусной кислоты. В присутствии NaNO_2 образуется растворимая в воде соль

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В присутствии же катиона K^+ образуется нерастворимая в воде соль $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в виде ярко-желтого осадка. Этой реакцией пользуются для обнаружения ионов K^+ в качественном анализе.

При взаимодействии солей кобальта(II) с KCN в присутствии окислителей образуется гексацианокобальтат(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, представляющий собой бледно-желтые кристаллы. При действии серной кислоты на эту соль с последующим выпариванием раствора удастся выделить в свободном состоянии сильную трехосновную кислоту $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. В ряду комплексных соединений Co(III) наблюдаются следующие виды изомерии:

- координационная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$;
- гидратная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$;
- ионизационная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$;
- геометрическая — *цис, транс*-изомерия.

Соединения Ni(II) очень сходны с соединениями Co(II) .

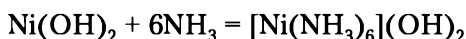
Оксид никеля(II) NiO и соответствующий ему гидроксид Ni(OH)_2 — зеленого цвета. NiO получают разложением NiCO_3 , Ni(OH)_2 или $\text{Ni(NO}_3)_2$, а Ni(OH)_2 — действием щелочей на соли никеля(II). NiO и Ni(OH)_2 в воде не растворяются, но взаимодействуют с кислотами с образованием соответствующих солей, проявляют основные свойства.

Катион Ni^{2+} образует многочисленные комплексы, проявляя координационные числа 6, 5 и 4, наиболее устойчивое из которых 6. Среди комплексных соединений встречаются все типы структур, между которыми могут существовать равновесия, зависящие как от температуры, так и от концентрации.

Для координационного числа 6 наиболее типичным является зеленый аквакатион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, образующийся при взаимодействии никеля или NiCO_3 ; NiO и Ni(OH)_2 с кислотами.

Молекулы H_2O в аквакатионе могут быть замещены на NH_3 . Образующиеся катионные комплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ обычно окрашены от синего до красного цвета. Изменение окраски комплексов при замене H_2O на внутренней координационной сфере лигандом более сильного поля (в данном случае NH_3) связано с соответствующим сдвигом полосы поглощения в сторону меньших длин волн.

Аммиакаты могут быть получены при взаимодействии Ni(OH)_2 с NH_3 или солями аммония:



У Ni(II) координационное число 4 характерно для его анионных комплексов, из которых наиболее устойчив $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, образующийся по реакции



Ni^{2+} может быть количественно осажден в виде осадка розово-красного цвета из аммиачных растворов его солей с помощью диметилглиоксима (рис. 18.4).

Эта реакция, впервые предложенная Л. А. Чугаевым, используется в аналитической химии для качественного и количественного определения никеля.

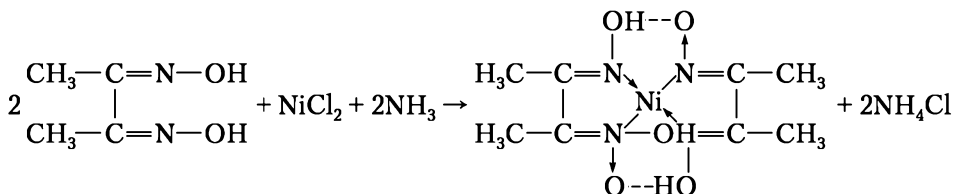


Рис. 18.4. Реакция Л. А. Чугаева

Биологическая роль кобальта. Наиболее изучена та функция кобальта, которая связана с его непосредственным участием в построении коферментов ряда витамина B_{12} . Молекула имеет сложное строение; общая формула соответствует составу $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$, а молекулярная масса — 1355,4. Витамин B_{12} , называемый **цианокобаламином**, обладает высокой биологической активностью: он является фактором роста, стимулирует кроветворение и созревание эритроцитов, активирует свертывающую систему крови, влияет на обмен углеводов и липидов. Витамин B_{12} — наиболее эффективный противоанемический препарат.

Витамин B_{12} — единственный из витаминов, который синтезируется исключительно микроорганизмами. Через почву он попадает в растения, а затем с растениями в организмы животных. Для человека основным эффективным источником витамина B_{12} служит животная пища.

Биологическая роль никеля изучена еще недостаточно.

18.4. Платиновые металлы

К платиновым металлам относятся рутений Ru, осмий Os, родий Rh, иридий Ir, палладий Pd и платина Pt.

Историческая справка

Родий и палладий открыты в Англии в 1803 г. У. Волластоном при изучении самородной южноамериканской платины.

Осмий и иридий открыты английским химиком С. Теннантом в 1804 г.

Рутений — элемент, открытый в 1844 г. и названный в честь России (от лат. *Rutenia* — Россия). Автором открытия был профессор Казанского университета К. Клаус.

Платина известна давно; ее белые тяжелые зерна находили при добыче золота, но вплоть до XVIII в. этот ценнейший металл вместе с пустой породой выбрасывали в отвал. В Европу ввезен в середине XVIII в. испанским математиком А. де Ульоа. Чистую платину впервые получил англичанин Р. Уотсон в 1750 г. После исследований Х. Шеффера она была признана новым элементом (1752 г.).

Характерной особенностью строения атомов платиновых металлов является отсутствие электронов на незаполненных $4f$ - (у Ru, Rh и Pd) и $5f$ -подуровнях (у Os, Ir, Pt), что и обуславливает некоторые особенности их свойств. Так, платина, иридий и родий проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4 и +6, рутений и осмий — +2, +3, +4, +5 и +6, а для палладия наиболее характерны степени окисления +2, +3, +4.

В комплексных соединениях платиновым металлам соответствуют координационные числа 6 и 4.

Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

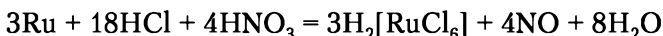
Физические константы платиновых металлов

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона, нм		Ионизационный потенциал, эВ	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C
			Me ²⁺	Me ³⁺			
Ru	101,0	0,134	0,080	0,073	7,37	12,4	2250
Rh	102,9	0,134	—	0,078	7,46	12,4	1960
Pd	106,4	0,137	0,088	—	8,34	12,0	1554
Os	190,2	0,135	0,089	0,081	8,50	22,5	3030
Ir	192,2	0,135	0,089	0,081	9,10	22,4	2450
Pt	195,1	0,138	0,090	—	8,90	21,5	1769

Платиновые металлы встречаются в природе в виде самородков или россыпей. Эти руды содержат до 80% Fe и лишь до 3% платиновых металлов.

Платиновые металлы имеют блестящий серовато-белый цвет. Осмий характеризуется наивысшей плотностью и температурой плавления среди всех простых веществ. Платиновые металлы служат катализаторами многих важных химических процессов, так как очень устойчивы к действию многих химических реагентов. В ряду стандартных электродных потенциалов они стоят правее водорода. Рутений, осмий, родий и иридий в компактном состоянии очень стойки к действию кислот и их смесей, являющихся сильными окислителями.

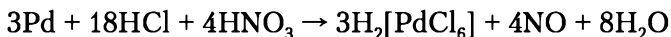
Рутений в мелкораздробленном состоянии растворяется в царской водке только в присутствии кислорода воздуха, образуя комплексное соединение:



Осмий в виде порошка окисляется в концентрированной HNO₃:



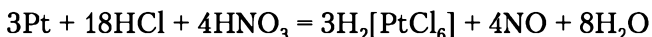
Родий и иридий в виде тонких порошков (чернь) растворяются в царской водке. Палладий медленно растворяется в HNO₃, содержащей оксиды азота, а с царской водкой реагирует легко:



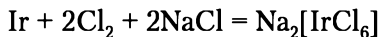
При кипячении с концентрированной H₂SO₄ палладий взаимодействует по реакции



Платина растворяется при нагревании лишь в царской водке:



Условия для перевода Rh и Ir в растворимые в воде производные хлорокомплексов создаются хлорированием при температуре красного каления смеси тонкого порошка металлов и NaCl:



Платиновые металлы по-разному ведут себя по отношению к O_2 . Легче всего образуют соединения с кислородом рутений и осмий.

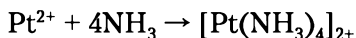
Осмий при сжигании или окислении растворов, содержащих различные соединения осмия, образует летучий оксид OsO_4 ($T_{пл} = 40^\circ C$, $T_{кип} = 101^\circ C$), обладающий неприятным запахом и очень ядовитый. Это соединение восстанавливается органическими веществами до металла, и поэтому в виде водного раствора применяется для окрашивания биологических препаратов. Менее устойчив оксид рутения(VIII) RuO_4 . В виде таких оксидов рутений и осмий отделяются от других платиновых металлов. В степени окисления +6 рутений и осмий образуют рутанаты и осматы — $Me_2^{+2}RuO_4$ и $Me_2^{+1}OsO_4$, которые более устойчивы, чем ферраты.

Родий с кислородом начинает заметно реагировать лишь при $600^\circ C$, покрываясь пленкой оксида Rh_2O_3 , в то время как иридий в тех же условиях превращается в IrO_2 .

Палладий реагирует с O_2 при $700-800^\circ C$ с образованием PdO .

Платина в виде тонкого порошка реагирует с O_2 при $450^\circ C$, образуя PtO .

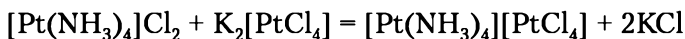
Комплексные соединения Pt(II) (d^8 -конфигурация) имеют плоскоквадратную структуру. Аквакомплексы неустойчивы. Из катионных комплексов легко образуются аминокомплексы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, отличающиеся высокой устойчивостью:



Из анионных комплексов наиболее устойчив тетрацианоплатинат(II)-ион $[Pt(CN)_4]^{2-}$, которому соответствует двухосновная кислота $[H_2Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, называемая **платиносинеродистой**.

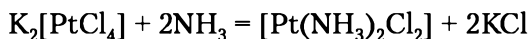
Очень легко образуются комплексные галогениды Pt(II), описываемые общей формулой $[PtX_4]^{2-}$, где X — Cl^- , Br^- , I^- . Устойчивость таких комплексных анионов усиливается от Cl^- к I^- , что связано с усилением π -донорного взаимодействия $Pt \rightarrow X$. Соли $Me_2[PtCl_4]$, образованные этим анионным комплексом, имеют красный цвет. Из этих солей наибольшее значение имеют $K_2[PtCl_4]$ и $Na_2[PtCl_4]$, используемые в качестве исходных веществ для получения других соединений платины.

Анионные и катионные комплексы платины могут взаимодействовать друг с другом. Например, в реакции



образуется осадок зеленого цвета. В этом веществе платина входит в состав и анионного, и катионного комплексов.

Наряду с катионными и анионными комплексами Pt(II) образует нейтральные комплексы:



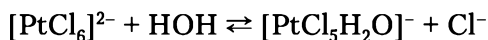
Комплексные соединения Pt(IV) имеют $5d^6$ -конфигурацию. Платина в степени окисления +4 образует много термически устойчивых и кинетически инертных октаэдрических комплексов, как катионных (например $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$), так и анионных (например, $K_2[PtCl_6]$). Среди них наиболее важны гексахлорплатинаты(IV) натрия и калия, поскольку на их основе можно получить остальные соединения Pt(IV).

Ионы $[\text{PtHal}_6]^{2-}$ обычно очень устойчивы, кроме $[\text{PtF}_6]^{2+}$, что доказывается взаимодействием гексахлорплатинатов(IV) с раствором AgNO_3 . Однако в осадок выпадает не AgCl , а $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$.

Соединения Pt(IV) , в частности галогениды, являются сильными окислителями и восстанавливаются в низшие степени окисления или до свободного металла:



В водной среде в анионе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ может протекать реакция замещения по схеме



Образовавшийся ион $[\text{PtCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ под влиянием щелочи можно перевести в ион $[\text{PtCl}_5\text{OH}]^{2-}$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к последовательному замещению Cl^- на OH^- и образованию промежуточных между $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Me}_2[\text{Pt(OH)}_6]$ соединений.

Биологическая роль платиновых металлов. Все платиновые металлы по содержанию в организме относятся к примесным элементам. Платиновые металлы, находящиеся в организме преимущественно в виде комплексных соединений, регулируют работу некоторых ферментов и управляют окислительными процессами. Комплексные соединения платиновых металлов оказывают и лечебное действие, проявляя антимикробную, противовирусную и противоопухолевую активность. Установлено, что *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ вызывает задержку процессов деления бактерий, разрушает клеточную оболочку (лизис) лизогенных бактерий, что подобно действию некоторых противоопухолевых препаратов. Комплексные соединения Pt(IV) , имеющие *цис*-строение, также обладают выраженным противоопухолевым эффектом, причем неэлектролиты *цис*-строения Pt(II) с двумя атомами хлора обладают наибольшей активностью.

Резюме

Железо, кобальт и никель, будучи *d*-элементами, способны проявлять степени окисления +2 и +3, но для железа известны неустойчивые соединения, в которых оно имеет степень окисления +6. Оксид и гидроксид железа(II) имеют преимущественно основной характер, а соответствующие соединения кобальта(II) и (III) проявляют амфотерные свойства. Для никеля наиболее устойчиво двухвалентное состояние: в окислительно-восстановительных реакциях никель +3, будучи окислителем легко восстанавливается до никеля +2, и по этой причине соли никеля +3 не получены.

Для двухвалентных железа, кобальта и никеля характерны восстановительные свойства, а трехвалентные соединения являются слабыми окислителями.

Железо и кобальт относятся к биогенным элементам, и их содержание в организме взрослого человека 5 г и 1,2 мг соответственно. Наиболее важными с точки зрения физиологической роли являются такие соединения железа, как гемоглобин, миоглобин, пероксидазы и каталаза. Как известно, важнейшей функцией гемоглобина является его способность обеспечивать

транспорт кислорода от легких к тканям, а из тканей в легкие — углекислоты. Цитохромы, каталаза и миглобин обеспечивают клеточное дыхание.

Основная масса кобальта в организме входит в состав витамина B_{12} . Важнейшей ролью витамина B_{12} является его участие в биосинтезе эритроцитов (эритропоэз). Недостаток витамина B_{12} (суточная потребность — примерно 3 мкг) способствует развитию малокровия (злокачественной анемии).

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 8—10-й групп (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).
2. В какой степени окисления соединения железа наиболее устойчивы?
3. Приведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Что происходит в растворе при взаимодействии желтой кровяной соли с ионом железа(III)?
4. В чем заключается биологическая роль железа?
5. Какие соединения кобальта применяются в медицинской практике?
6. В чем заключается биологическая роль платины?

Глава 19

ЭЛЕМЕНТЫ 11-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 11-й группы;
- почему у элементов 11-й группы имеет место «провал» (проскок) электронов;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 11-й группы;
- окислительно-восстановительные свойства соединений меди(II) и серебра(I);
- биологическую роль и применение элементов 11-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 11-й группы;

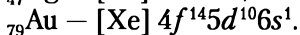
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 11-й группы.
-

19.1. Общая характеристика

Медь Cu, серебро Ag и золото Au составляют 11-ю группу и называются переходными элементами. При описании любого элемента обычно указывают имя первооткрывателя и обстоятельства открытия. Такими данными о меди, серебре и золоте химия не располагает, ибо наряду с железом, оловом, свинцом и ртутью их можно назвать «доисторическими».

Каждый из этих элементов в своем периоде является предпоследним *d*-элементом. Как и у атомов щелочных металлов, атомы Cu, Ag и Au имеют на наружной оболочке по одному *s*-электрону, но в отличие от щелочных металлов предвнешняя оболочка рассматриваемых элементов содержит 18 электронов. Ниже приведены электронные конфигурации внешних и предвнешних оболочек Cu, Ag и Au:



В соответствии с положением этих элементов в таблице Д. И. Менделеева следовало бы ожидать на *d*-подуровне предвнешней оболочки девять электронов, однако вследствие устойчивости *d*¹⁰-конфигурации энергетически более выгодным оказывается переход одного из *s*-электронов внешней оболочки в *d*-подуровень предвнешней. Хотя и *d*-подуровень предвнешнего уровня является завершенным, но не может считаться стабильным, так как от него могут отрываться два электрона. У элементов данной группы первая энергия ионизации значительно выше, чем у щелочных металлов. Это

объясняется проникновением внешнего *ns*-электрона на предвнешний *d*-уровень. Вторая же энергия ионизации у Cu, Ag и Au значительно ниже, чем у щелочных металлов. В связи с этим атомы Cu, Ag и Au могут проявлять степени окисления +1, +2, +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для серебра — +1, а золота — +3.

Важнейшие данные об элементах приведены в табл. 19.1.

Таблица 19.1

Физические константы элементов 11-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона, Me ⁺ , нм	Энергия ионизации, эВ			Сродство к электрону, эВ	Плотность, г/см ³
				$\mathfrak{Z}^0 \rightarrow \mathfrak{Z}^+$	$\mathfrak{Z}^+ \rightarrow \mathfrak{Z}^{2+}$	$\mathfrak{Z}^{2+} \rightarrow \mathfrak{Z}^{3+}$		
Cu	63,540	0,128	0,096	7,726	20,29	36,90	1,2	8,96
Ag	107,868	0,144	0,166	7,576	21,5	34,82	1,3	10,50
Au	196,966	0,144	0,137	9,226	20,5	43,50	2,3	19,30

Если сравнить эти данные с соответствующими данными для щелочных металлов, то очевидно, что радиусы атомов Cu, Ag и Au меньше, и это обуславливает значительно бóльшую плотность, высокие температуры плавления. Малый радиус атомов объясняет также более высокие значения энергии ионизации по сравнению со щелочными металлами. Простые вещества, образованные медью и ее аналогами, обладают малой химической активностью, которая убывает от Cu к Au. Для них характерны гранецентрированные кристаллические решетки. В парообразном состоянии атомы этих элементов частично соединяются, образуя двухатомные молекулы.

В обычных условиях сухой кислород не действует на эти металлы.

При нагревании до 375°C медь окисляется до CuO, а выше 375°C — до Cu₂O. Серебро и золото даже при высоких температурах не окисляются кислородом.

С водородом медь и ее аналоги соединений не образуют.

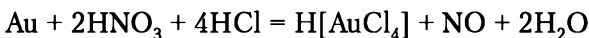
Галогены в обычных условиях на эти металлы не действуют. В присутствии паров воды медь окисляется фтором, хлором и бромом с образованием CuHal₂. При нагревании компактная медь сгорает в атмосфере хлора. Реакция с серебром идет очень медленно, а золото реагирует с хлором в виде порошка.

В ряду стандартных электродных потенциалов Cu, Ag и Au расположены после водорода, поэтому кислоты могут их окислять только за счет аниона.

Медь и серебро хорошо взаимодействуют с концентрированной H₂SO₄ при нагревании, а также с концентрированной и умеренно разбавленной HNO₃:



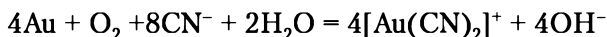
Золото же с этими кислотами не реагирует; оно растворяется в царской водке и селеновой кислоте, являющейся сильным окислителем:



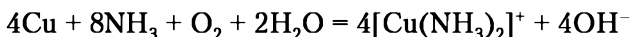
Золото также хорошо растворяется в HCl, насыщенной хлором:



В отсутствие окислителей Cu, Ag и Au устойчивы к действию щелочей, но взаимодействуют с растворами основных цианидов в присутствии кислорода:



Медь может растворяться в водных растворах NH_3 в присутствии O_2 :



19.2. Соединения меди

Если исключить формальную аналогию в стехиометрии соединений Cu(I) и щелочных металлов, то между ними очень мало сходного, что объясняется строением атома меди.

Наиболее важные соединения меди имеют следующее пространственное строение:

Cu(I) — d^{10} -конфигурация	Тетраэдрическое строение: например, CuI(т) или $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
Cu(II) — d^9 -конфигурация	Квадратная конфигурация: в твердом оксиде CuO, комплексах $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; искаженный октаэдр с двумя длинными <i>транс</i> -связями, например в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, CuCl ₂ (т)

Оксид меди (I) Cu_2O красного цвета является малопрочным соединением, при нагревании от 200 до 375°C подвергается диспропорционированию:



Cu_2O обладает слабыми основными свойствами, в воде нерастворим. Соответствующий ему гидроксид может быть получен обменными реакциями с солями Cu(I).

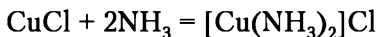
Соединения одновалентной меди диамагнитны и бесцветны. Окраска, свойственная некоторым из них, определяется окраской аниона или появлением полос переноса заряда.

В водных растворах могут существовать только очень низкие равновесные концентрации Cu(I), поэтому по отношению к воде устойчивы лишь те соединения Cu(I), которые в ней нерастворимы, — CuCl или CuCN.

Время жизни иона Cu^+ в воде обычно очень мало, но разбавленные растворы солей одновалентной меди, полученные восстановлением соединений Cu(II) с помощью соединений V(II) или Cr(II) при отсутствии воздуха, могут сохраняться несколько часов.

Хлорид и бромид Cu(I) получают при восстановлении соответствующих солей Cu(II) в кислом растворе медью. При разбавлении осаждается белый CuCl или светло-желтый CuBr. CuI можно получить разложением CuI_2 . Фторид для Cu(I) не описан. Галогениды Cu(I) нерастворимы в воде, однако в избытке галогенид-ионов их растворимость повышается, что свя-

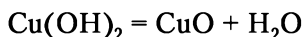
зано с образованием комплексов $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ и $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Для Cu(I) аквакомплексы малостойки и, следовательно, кристаллогидраты не характерны, но устойчивы амминок комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этим можно объяснить способность нерастворимых в воде галогенидов Cu(I) растворяться в аммиачных растворах:



Для соединений Cu(I) характерны реакции диспропорционирования:



Оксид меди(II) CuO — черное кристаллическое вещество, получается при термическом разложении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Выше 800°C CuO разлагается до Cu_2O .

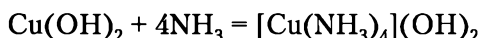
Степень окисления +2 наиболее характерна для меди. Координационные числа при этом равны 4 и 6.

Гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — вещество голубого цвета, выпадает из растворов солей Cu^{2+} при действии на них растворов щелочей.

CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ являются амфотерными соединениями с преобладанием основных свойств: они легко растворяются в кислотах, а в концентрированных растворах сильных щелочей образуют комплексные гидроксокупраты(II) $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$:



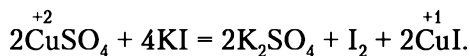
Гидроксид меди(II) растворяется и в аммиаке с образованием темно-синего раствора, что обусловлено образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



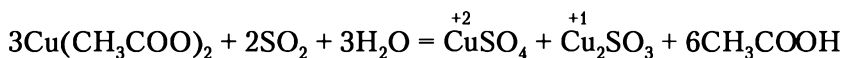
Будучи слабым основанием, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ со слабыми кислотами образует основные соли, например $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

К растворимым солям Cu(II) относятся $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Соли Cu(II) окрашены в различные оттенки от зеленого до синего цвета.

Cu(II) может проявлять окислительные свойства в реакциях с иодидами:



При действии газообразного SO_2 на кипящий концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в уксусной кислоте происходит восстановление Cu^{2+} в Cu^+ :



Растворение CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в кислотах сопровождается образованием сине-зеленого аква-иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Такую же окраску имеют кристаллогидраты, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В аквакомплексе две молекулы воды расположены намного дальше от металла, чем четыре других. Из кристаллогидратов более всего известен $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где вокруг Cu^{2+} координированы четыре молекулы H_2O и две SO_4^{2-} по оси. Пятая молекула воды играет роль мостика, связывающего за счет водородных связей молекулы H_2O плоскости и SO_4^{2-} -группу (рис. 19.1).

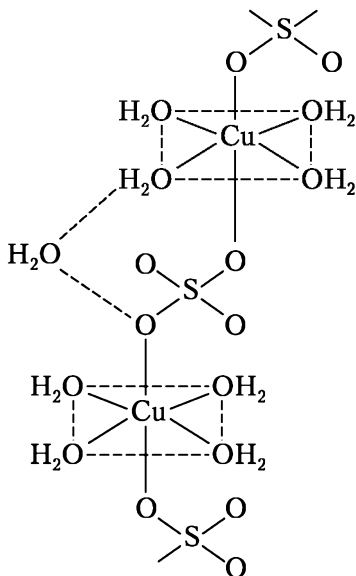


Рис. 19.1. Строение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

При дегидратации образуется почти безводный сульфат CuSO_4 .

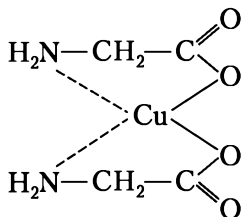
В аквакомплексе молекулы воды могут быть последовательно замещены добавлением к раствору лигандов: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и т.д. Введение пятой и шестой молекул NH_3 затруднено.

Весьма характерны для $\text{Cu}(\text{II})$ катионные комплексы, где лигандами являются органические молекулы, содержащие группу $-\text{NH}_2$: этилендиамин $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и аминокислоты $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$.



С этими молекулами образуются устойчивые хелатные комплексы, окраска которых значительно глубже. Изменение цвета связано с усилением поля лигандов в ряду $\text{OH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow$ этилендиамин, что вызывает смещение полосы поглощения из далекой красной в среднюю красную область спектра.

Хелатные комплексы $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, где en — этилендиамин, образуются легко. Примером хелатного комплекса является продукт взаимодействия $\text{Cu}(\text{II})$ с аминокислотой — гликоколом:



Значительный интерес представляют комплексы Cu(II) с многоатомными спиртами. Образование хелатных комплексов характерно для многоатомных спиртов, поэтому этой реакцией пользуются для их обнаружения (рис. 19.2).

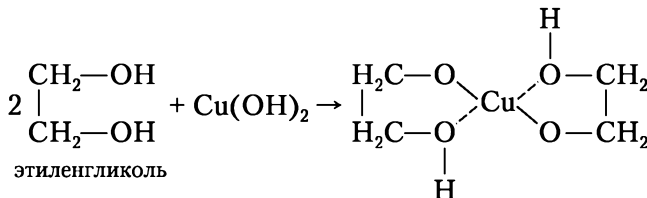


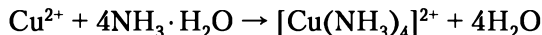
Рис. 19.2. Образование хелатного комплекса из этиленгликоля

По сравнению с Cu(I) соединения Cu(II) более устойчивые. Исключение составляет CuI_3 , который быстро разлагается с образованием CuI . Такой же неустойчивостью характеризуются Cu(CN)_2 и Cu(SCN)_2 :



Качественные реакции на ион меди(II) следующие:

- 1) летучие соли меди(II) окрашивают пламя газовой горелки в интенсивно-голубой или зеленый цвет;
- 2) соли меди(II) окрашивают раствор аммиака в темно-синий цвет:



Биологическая роль меди. Медь — эссенциальный (жизненно необходимый) микроэлемент. Будучи связанной с ферментами, гормонами и витаминами, медь оказывает значительное влияние на такие фундаментальные жизненные процессы, как кроветворение, размножение, тканевое дыхание, пигментацию, рост и развитие организма, обмен углеводов, белков и жиров, окислительно-восстановительные процессы, энергетический обмен. При недостатке меди в рационе животных и человека уменьшается образование гемоглобина и развивается анемия. Медьсодержащие ферменты составляют значительную часть металлоферментов. Наибольшее применение в медицинской практике из соединений меди имеет $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наружно в качестве вяжущего и антисептического средства.

19.3. Соединения серебра

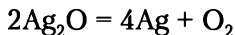
Ион Ag^+ сольватирован в водных растворах, но в твердых солях аква-ион не встречается. Этим объясняется то, что все соли серебра практически безводны. Нитрат AgNO_3 , хлорат AgClO_3 и перхлорат AgClO_4 растворимы в воде, а сульфат и галогениды (кроме AgF) нерастворимы.

Нерастворимые галогениды AgCl , AgBr имеют структуру NaCl , но связь Ag—Hal носит более ковалентный характер.

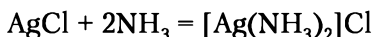
Добавление щелочи к растворимым солям серебра приводит к образованию темно-коричневого оксида Ag_2O . Этот оксид обладает слабо выраженными основными свойствами. В воде нерастворим, хотя не исключается обратимая реакция:



Гидроксид серебра AgOH также нерастворим в воде и обычно разлагается до оксида Ag_2O , который при нагревании подвергается разложению:

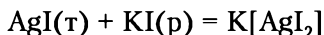


Действие H_2S на растворы солей Ag(I) приводит к образованию сульфида Ag_2S , нерастворимого в воде. Для Ag^+ весьма характерен устойчивый амминокомплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, хорошо растворимый в воде. Этим можно объяснить, что большинство соединений серебра легко растворяются в среде водного аммиака:

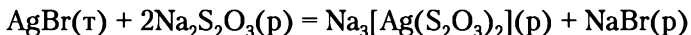


Ag(I) в своих комплексных соединениях имеет координационное число 2.

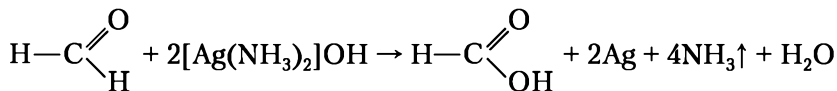
Нерастворимые в воде галогениды серебра неплохо растворяются в концентрированных растворах HNaI или галогенидах щелочных металлов:



Такая же картина наблюдается в случае цианида и сульфида. Из этих реакций большое применение находит взаимодействие галогенидов серебра с тиосульфат-ионом:



Ион Ag^+ обладает выраженными окислительными свойствами, что проявляется во взаимодействии, например, с формальдегидом (реакция серебряного зеркала):



Медицинское применение серебра. Серебро обладает бактерицидными свойствами, что связано с его инактивирующим действием на отдельные ферментные системы микроорганизмов.

В медицине издавна используются такие препараты, как кристаллический нитрат серебра (серебра нитрат) AgNO_3 (ляпис) и его водные растворы. Применяют свежеприготовленные растворы AgNO_3 наружно при эрозиях, язвах, конъюнктивите и трахоме. Он ядовит!

Давно известны также препараты коллоидного металлического серебра протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag), которые представляют собой мелкодисперсные порошки с металлическим блеском. Каждая частица таких порошков представляет собой кристаллик восстановленного металлического серебра размером менее 1 мкм с белковой оболочкой из альбумина (протаргол) или коллагена (колларгол). Белковая оболочка защищает кристаллики серебра от слипания и обеспечивает их переход в водную среду (солюбилизирует).

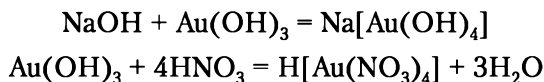
Препараты серебра применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

19.4. Соединения золота

Из бинарных соединений Au(III) известны Au_2O_3 , AuF_3 , AuCl_3 , AuBr_3 , Au_2S_3 и $\text{Au}(\text{OH})_3$. Из них в воде растворимы AuCl_3 и AuBr_3 .

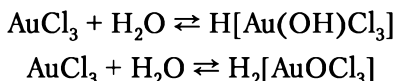
Au_2O_3 распадается при нагревании до 150°C на кислород и металлическое золото.

Оксид, гидроксид и галогениды золота являются амфотерными соединениями с преобладанием кислотных свойств:

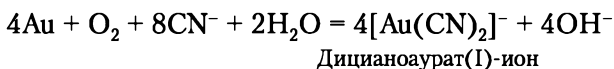


Кислотный характер галогенидов золота проявляется в их выраженной тенденции к образованию галогенауратов(III) $\text{Me}^+[\text{AuHal}_4]^-$, большинство из которых хорошо растворимы в воде.

При действии воды на AuCl_3 происходит гидролиз с образованием анионных комплексов:



Для золота характерны и цианидные комплексы, в которых степень окисления равна +1. Такой комплекс может быть получен взаимодействием металлического золота с растворами основных цианидов в присутствии O_2 :



Ион Au^{3+} является сильным окислителем:



При растворении золота в царской водке образуется тетрахлорозолотая(III) кислота (золотохлористоводородная) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, кристаллизующаяся в виде светло-желтых игл состава $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$.

Медицинское применение золота. Человечество издавна стремилось использовать один из самых благородных металлов в лечебных целях. Эти опыты были начаты еще со времен алхимиков. Один из основателей лечебной химии, или ятрохимии, Парацельс писал: «Не превращение металлов в золото должно быть целью химии, а приготовление лекарств».

Лишь очень много времени спустя соединения золота были предложены в качестве средств против туберкулеза: было известно, что *in vitro* его соединения губительно действуют на туберкулезную палочку.

В наши дни соединения золота используют для повышения сопротивляемости организма к этому заболеванию.

Очень эффективным препаратом является комплексное соединение AuNaS_2O_3 (тиосульфат золота и натрия), применяемое для лечения эритематозной волчанки. В этих же целях применяются органические соединения золота — кризолган и трифал. В СССР был синтезирован высокоэффективный препарат кризанол (от греч. *chrysos* — золото) $(\text{Au}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ для лечения волчанки, туберкулеза, проказы. Имеются сведения о весьма успешном использовании кризанола при лечении ревматоидного артрита, причем по действию кризанол превосходит известные антибиотики и кортикостероиды.

Резюме

Медь, серебро и золото в электрохимическом ряду напряжения металлов располагаются правее водорода, чем и объясняются их слабые восстановительные свойства. Такая относительная инертность объясняет их самородное нахождение в природе.

Медь относится к биогенным элементам, и основное ее содержание приходится на долю мышц. Значительные количества меди содержатся в печени и мозге. Наиболее важными с биологической точки зрения являются медьсодержащие белки, в частности цитохромоксидаза и супероксиддисмутаза. Известно, что фермент супероксиддисмутаза контролирует в организме содержание супероксидного анион-радикала (O_2^-), при гиперпродукции которого в организме нарушаются окислительно-восстановительные процессы, связанные с избытком агрессивных свободных радикалов. Из соединений меди в медицине применяется 0,25%-ный водный раствор $CuSO_4$ в качестве противовоспалительного средства при конъюнктивитах. Из соединений серебра используется нитрат, а также восстановленное коллоидное серебро (протаргол и колларгол). Из соединений золота в качестве эффективного противовоспалительного средства используют препарат кризанол, содержащий 30% золота $Au-S-CH_2CH(OH)CH_2-SO_3$.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 11-й группы (положение в периодической системе элементов, особенности электронного строения атомов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).

2. Какое пространственное строение имеют наиболее важные соединения меди?

3. В чем заключается биологическая роль меди?

4. Чем объясняется низкая растворимость большинства соединений серебра?

5. Какие соединения серебра нашли наибольшее применение в медицине и фармации?

6. В чем заключается медицинское применение золота?

Глава 20

ЭЛЕМЕНТЫ 12-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 12-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 12-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 12-й группы в медицине и фармакологии;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 12-й группы;

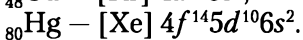
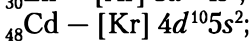
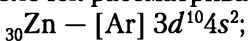
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 12-й группы.
-

20.1. Общая характеристика

Элементы цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg составляют 12-ю группу и не относятся к переходным. Каждый из перечисленных элементов в своем периоде является последним элементом *d*-семейства, поэтому у них завершена *d*¹⁰-конфигурация предвнешней оболочки. Этим они отличаются от остальных *d*-элементов и проявляют определенное сходство с *p*-элементами больших периодов.

Ниже показаны электронные конфигурации предвнешних и внешних оболочек рассматриваемых элементов:



В отличие от атомов элементов группы меди предпоследняя оболочка элементов группы цинка является стабильной: из подуровня *d*¹⁰ электроны не отрываются. Валентными являются внешние *ns*²-электроны, которые в нормальном состоянии имеют противоположные спины, а при возбуждении происходит их распаривание.

Важнейшие данные об элементах 12-й группы приведены в табл. 20.1.

Из приведенных данных табл. 20.1 ясно, что первая и вторая энергии ионизации у Zn выше, чем у Cd, что связано с большим значением главного квантового числа у Cd. Увеличение этих характеристик у ртути связано с проникновением 6*s*²-электронов внешней оболочки под экран как 5*d*¹⁰-электронов, так и 4*f*¹⁴-электронов. Поэтому ртуть настолько сильно отличается по своим свойствам от Zn и Cd, что ее нельзя рассматривать как элемент, сходный с ними.

Физические константы элементов группы цинка

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{2+} , нм	Энергия ионизации, эВ		Плотность, г/см ³
				$Me^0 \rightarrow Me^+$	$Me^+ \rightarrow Me^{2+}$	
Zn	65,38	0,139	0,083	9,39	17,96	7,13
Cd	112,41	0,156	0,099	8,99	16,91	8,65
Hg	200,50	0,160	0,112	10,43	18,75	13,546 при 20°С

У элементов данной группы высшая степень окисления равна +2, ртуть, кроме того, образует соединения, в которых проявляет степень окисления +1. Характерной особенностью этих элементов является их склонность к комплексообразованию.

Простые вещества, образованные элементами данной группы, характеризуются гексагональными кристаллическими решетками.

Ртуть — единственный металл, который в обычных условиях находится в жидком состоянии ($T_{пл} \approx -39^\circ\text{C}$).

Элементы данной группы обладают восстановительными свойствами, убывающими от цинка к ртути. В ряду стандартных электродных потенциалов цинк и кадмий расположены до водорода (стандартные потенциалы равны $-0,763\text{ В}$ и $-0,403\text{ В}$ соответственно), а ртуть — после водорода (стандартный потенциал $+0,788\text{ В}$).

В обычных условиях Zn и Cd с O_2 практически не реагируют из-за наличия пленки оксида, защищающей металл от дальнейшего окисления.

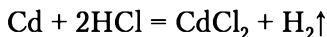
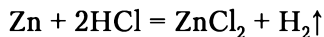
При нагревании Zn и Cd, соединяясь с O_2 , образуют оксиды ZnO и CdO.

Ртуть с кислородом может реагировать при невысокой температуре.

Zn и Cd в порошкообразном состоянии в смеси с серой при нагревании вспыхивают, а Hg реагирует с серой при растирании.

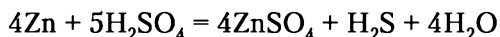
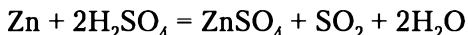
Реакция с водой для Zn и Cd из-за нерастворимой в H_2O защитной пленки оксида практически не протекает.

Zn и Cd активно реагируют с разбавленной H_2SO_4 и HCl, вытесняя водород:

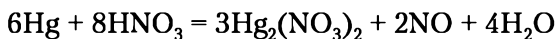


Реакция с кадмием идет медленнее, поэтому ее проводят при нагревании.

Более концентрированная H_2SO_4 восстанавливается либо до SO_2 , либо до H_2S :



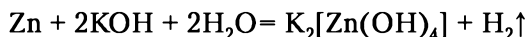
Ртуть хорошо растворяется в HNO_3 : в концентрированной образуется Hg^{2+} , а в разбавленной — $[Hg_2]^{2+}$:



Цинк взаимодействует с очень разбавленной HNO_3 , восстанавливая ее до NH_4NO_3 :



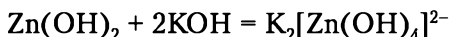
Цинк при нагревании растворяется в щелочах:



Кадмий и ртуть со щелочами не взаимодействуют.

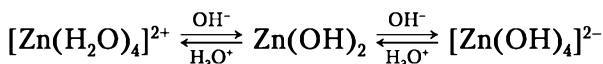
20.2. Соединения цинка

Оксид ZnO и гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — амфотерные соединения. Они легко реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей, а со щелочами образуют соли **цинкат-иона**:



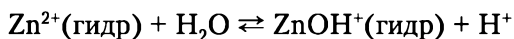
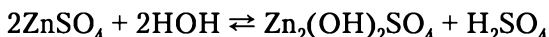
Твердые цинкаты, такие как $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, можно перекристаллизовать из концентрированных растворов.

Амфотерный характер $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и его поведение в кислых и щелочных растворах можно отразить схемой

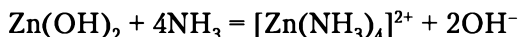


Соли кислородсодержащих кислот — нитраты, сульфаты, сульфиты, перхлораты и ацетаты — растворимы в воде.

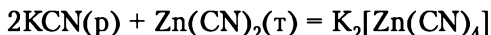
Из галогенидов ZnF_2 представляет собой вещество с ионной связью, другие галогениды имеют ковалентный характер. ZnF_2 плохо растворим в воде, остальные галогениды растворяются не только в воде, но и органических растворителях. Водные растворы солей цинка гидролизуются: аква-ион имеет кислый характер, например:



В образуемых им комплексных ионах чаще всего проявляется координационное число 4. Наиболее важными являются аммино- и цианокомплексы. Первый из них может быть получен взаимодействием $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с водным раствором NH_3 :



Цианидные комплексы получают взаимодействием солей с основными цианидами:



Галогенид-ионы кроме фтора, если они в избытке, образуют с Zn^{2+} комплексные анионы: $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$ и т.д., однако по устойчивости они скорее относятся к двойным солям.

Из соединений цинка большое практическое значение имеют ZnO (для изготовления цинковых белил); $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (для гальванического цинко-

вания); ZnCl_2 (для травления металлов); ZnS (один из немногих сульфидов, имеющих белый цвет, используется для качественного обнаружения ионов цинка, а также в качестве люминофора).

20.3. Биологическая роль цинка и кадмия

Биологическая роль цинка. Цинк — один из важнейших микроэлементов, суточная потребность в котором для взрослого человека составляет 10—15 мг. Известно, что ион Zn^{2+} входит в состав металлоферментов, число которых более 40. Наиболее изучены два: карбангидраза и карбоксипептидаза. Карбангидраза содержится в красных кровяных тельцах и катализирует процессы гидратации и дегидратации CO_2 . Карбоксипептидаза является ферментом поджелудочной железы и катализирует гидролиз пептидной связи. Этот процесс связан с биосинтезом гормона инсулина, что широко используется при лечении сахарного диабета. В настоящее время в этих целях применяют ряд препаратов, содержащих цинк и характеризующихся длительным действием: цинк-инсулин, протамин-цинк-инсулин, инсулин-кридез и др.

Из неорганических препаратов в медицинской практике применяют ZnO (цинка оксид), который обладает подсушивающим, вяжущим и антисептическим действием. Применяется наружно в виде присыпок, мазей при гнойничковых заболеваниях кожи (пиодермии), опрелостях. Цинка сульфат ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в виде растворов используется как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и урологии.

Биологическая роль кадмия. Кадмий — ультрамикроэлемент и обнаруживается в организмах практически всех животных (у наземных — около 0,5 мг на 1 кг массы, а у морских — от 0,15 до 3 мг/кг). Вместе с тем его относят к наиболее токсичным тяжелым металлам, он относится к 1-му классу опасности, является чрезвычайно опасным веществом. Кадмий — канцероген и является кумулятивным ядом (способен накапливаться в организме).

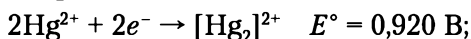
Кадмий сосредотачивается в организме преимущественно в почках и печени, при этом содержание кадмия в организме к старости повышается. Он накапливается в виде комплексов с белками, которые участвуют в ферментативных процессах. Попадая в организм извне, кадмий оказывает ингибирующее действие на целый ряд ферментов, разрушая их. Его действие основано на связывании группы $-\text{SH}$ цистеиновых остатков в белках и ингибировании SH -ферментов. Он может также ингибировать действие цинксодержащих ферментов, замещая цинк. Из-за близости ионных радиусов кальция и кадмия он может замещать кальций в костной ткани, вызывая заболевание итай-итай, что в переводе с японского означает «больно-больно».

20.4. Соединения ртути

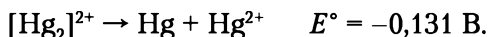
Катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$ имеет своеобразное строение: каждый такой ион состоит из двух ионов Hg^{2+} , ковалентно связанных друг с другом за счет имеющих у них двух электронов $[\text{Hg} : \text{Hg}]^{2+}$. Катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$ образуется при восстановлении солей Hg^{2+} в водных растворах. В зависимости от природы аниона расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ меняются. Минимальная длина связи характерна

для тех анионов, которые обладают наименьшей способностью к ковалентному связыванию, например для NO_3^- .

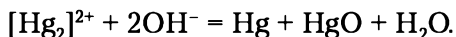
Для правильного понимания химии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ важное значение имеют величины потенциалов в следующих процессах:



Для реакции диспропорционирования

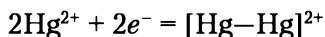
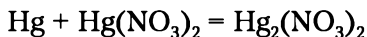


Эти значения показывают, что окисление ртути до Hg^+ можно осуществлять такими окислителями, потенциалы которых лежат в пределах от $-0,79$ до $-0,85$ В. Поскольку такие окислители подобрать сложно, то обычно используют 50%-ный избыток ртути, так как металлическая ртуть восстанавливает Hg^{2+} до $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Следует учесть, что любые реагенты, которые понижают активность Hg^{2+} в большей степени, чем $[\text{Hg}_2]^{2+}$, будут способствовать реакции диспропорционирования. Так, добавление ионов OH^- к раствору $[\text{Hg}_2]^{2+}$ приводит к реакции

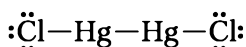


Для ртути(I) известны оксид Hg_2O , галогениды Hg_2Hal_2 , нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и некоторые другие, большинство из которых бесцветны и труднорастворимы в воде.

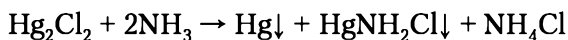
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется при восстановлении $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ металлической ртутью:



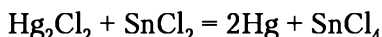
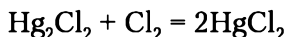
Hg_2Cl_2 (каломель) в воде нерастворим. Молекула имеет линейную ковалентную структуру:



По формированию Hg_2Cl_2 и изменению его цвета от белого до черного при добавлении раствора NH_3 судят о наличии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в анализируемом растворе (качественная реакция на $[\text{Hg}_2]^{2+}$). В этой реакции диспропорционирования образуются мельчайшие частицы ртути (черного цвета) и амидохлорида Hg^{2+} (белого цвета):

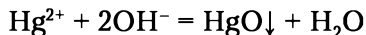


Соединения $[\text{Hg}_2]^{2+}$ проявляют и окислительные, и восстановительные свойства, что определяется характером партнера по реакции



Соединения Hg(II) обладают ярко выраженной тенденцией образовывать ковалентные связи. Например, ковалентный HgS , представляющий собой кристаллическое вещество, гораздо хуже растворим, чем ZnS или CdS .

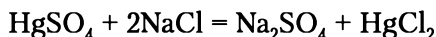
Оксид HgO в виде желтого осадка выделяется из растворов солей Hg^{2+} при действии на них щелочей:



$\text{Hg}(\text{OH})_2$ не получен. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) хорошо растворим в воде. В разбавленных растворах в отсутствие кислоты эта соль гидролизуется с образованием белого осадка — основного нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)\text{OH}$ (или $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$):



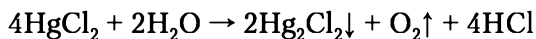
Хлорид ртути(II) HgCl_2 — белое кристаллическое вещество, растворимое в воде (при 20°C 6,6 г в 100 г H_2O). Его получают растворением ртути в горячей концентрированной H_2SO_4 с последующим нагреванием сухого HgSO_4 с NaCl :



HgCl_2 очень слабо гидролизуеться, что связано со строением молекулы, имеющей линейную ковалентную структуру:



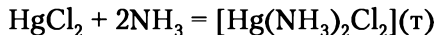
На свету одновременно с реакцией гидролиза протекает и реакция фотоллиза с образованием каломели:



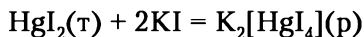
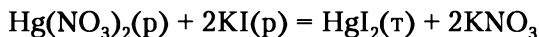
В разбавленных растворах HgCl_2 реагирует с NH_3 с образованием нерастворимого амидохлорида (реакция аммонолиза):



При большом избытке NH_3 и в присутствии NH_4Cl образуются аммиакаты ртути(II) — $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{NO}_3)_2$. В очень концентрированных растворах NH_4Cl происходит образование нерастворимого осадка $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



Катион $\text{Hg}(\text{II})$ образует комплексные анионы в присутствии галогенид-анионов и CN^- : $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$. В аналитической химии для обнаружения катиона Hg^{2+} широко пользуются образованием комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, получение которой сводится к следующим реакциям:

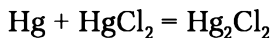


HgI_2 осаждается в виде оранжево-красного осадка, который в избытке KI растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли тетраиод-меркурата(II) калия, известной под названием реактива Несслера.

Хлорид ртути(II) (ртути дихлорид) HgCl_2 (сулема) — очень ядовитое соединение. Обладает дезинфицирующим действием, избирательно действуя на микроорганизмы. Применяется наружно в больших разведениях (1 : 1000

и 2 : 1000). Для отличия от растворов других веществ растворы сулемы обычно окрашивают в красный или синий цвет.

Хлорид ртути(II) (моноклорид ртути) Hg_2Cl_2 (каломель) — ядовитое соединение. Получают нагреванием смеси металлической ртути с сулемой:



Применяется преимущественно наружно в мазях и присыпках.

Ртуть при обычных условиях — жидкий металл, который способен растворять другие металлы. При этом образуются твердые сплавы — амальгамы. В стоматологии для пломбирования зубов издавна применяли амальгамы серебра и кадмия. Они химически инертны, легко размягчаются при нагревании и поэтому легко формируются.

Жидкая ртуть используется в ряде приборов, применяемых в медицине. Например, для измерения артериального давления, в медицинских термометрах. В настоящее время соединения ртути в медицинской практике не применяются из-за их высокой токсичности.

Резюме

Zn, Cd и Hg являются своеобразной границей между *d*- и *p*-элементами. Характеризуясь близкими значениями электроотрицательностей (1,6 и 1,7), цинк и кадмий проявляют близкие химические свойства. Различия между цинком и кадмием заключается в том, что оксид и гидроксид кадмия не являются амфотерными соединениями. Ртуть в отличие от цинка и кадмия в электрохимическом ряду напряжения металлов стоит после водорода и меди, чем и можно объяснить высокую химическую инертность этого металла.

Цинк относится к биогенным элементам и входит в состав более 40 металлоферментов — преимущественно гидролаз. Кадмий и ртуть относятся к чрезвычайно токсичным элементам: интоксикация кадмием и (или) ртутью приводит к нарушению минерального состава костей, так как из-за близости ионных радиусов этих элементов с ионом кальция происходит замещение последнего, и следствием этого является снижение прочности костей. Токсическое воздействие элементов 12-й группы на организм связано с тем, что катионы этих металлов взаимодействуют с сульфгидрильными группами ($-\text{SH}$) аминокислот, белков и ферментов, а это приводит к снижению активности ферментов и свертыванию белка. Данное свойство особенно характерно для ртути.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 12-й группы (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).
2. В чем заключается особенность поведения гидроксида цинка в кислых и щелочных растворах?
3. Укажите биологическую роль соединений цинка для организма человека.
4. В чем заключаются отличия физических и химических свойств ртути от других элементов 12-й группы?
5. Почему в настоящее время соединения ртути в медицинской практике не применяются?

Глава 21

ЭЛЕМЕНТЫ 13-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 13-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 13-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 13-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 13-й группы;

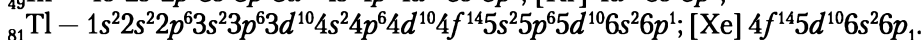
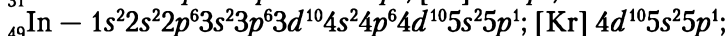
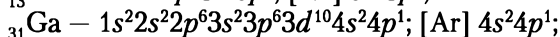
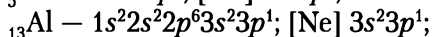
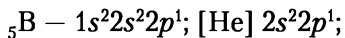
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 13-й группы.
-

21.1. Общая характеристика

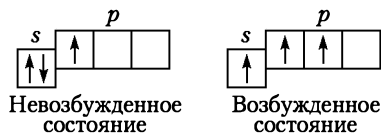
Типические элементы — бор В и алюминий Al, а также галлий Ga, индий In и таллий Tl составляют 13-ю группу. Внешние электронные оболочки (конфигурация $\dots ns^2np^1$) содержат по три электрона, из которых два спаренных (ns^2 -электроны) и один p -электрон. Предвнешняя оболочка бора содержит два электрона, алюминия — восемь, а галлия, индия и таллия — по 18, поэтому последние три элемента выделяют в отдельную группу — группу галлия.

Электронные конфигурации атомов элементов данной группы представлены ниже:



В нормальном, невозбужденном состоянии все рассматриваемые элементы должны проявлять ковалентность 1 (например, BH, AlH и др.), однако соединения, где эти элементы проявляют степень окисления +1, неустойчивы. Алюминий образует такие соединения только в газовой фазе при высокой температуре (например, AlCl). Известны некоторые соединения, где галлий и индий проявляют степень окисления +1. Так, соединение GaCl_2 , называемое дихлоридом галлия, на самом деле представляет собой $\text{Ga}[\text{GaCl}]$. Наиболее устойчивыми соединениями являются те, в которых элементы проявляют степень окисления +3.

При возбуждении один из s -электронов переходит в свободную ячейку p -подуровня, т.е. на внешней оболочке электроны становятся неспаренными. Такое состояние соответствует ковалентности 3, а в соединениях степень окисления соответствует +3:



Некоторые важнейшие характеристики этих элементов приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

Физические константы элементов 13-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус, нм	Ковалентный радиус атома, нм	Условный радиус иона Э^{3+} , нм	Ионизационный потенциал $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{3+}$, эВ	Атомный объем, см^3
B	10,81	0,091	0,088	0,020	8,298	3,2 (аморф.) 4,50 (крист.)
Al	26,98	0,143	0,126	0,057	5,936	9,98
Ga	69,72	0,139	0,127	0,062	5,998	11,60
In	114,82	0,166	0,144	0,092	5,786	15,50
Tl	204,30	0,171	—	0,105	6,108	17,24

Металлические радиусы атомов и ионизационные потенциалы изменяются не монотонно, так как у галлия, индия и таллия предвнешние уровни содержат по 18 электронов. Условные радиусы положительных ионов Э^{3+} увеличиваются от бора к таллию. Атомный объем как функция плотности также увеличивается от В к Тl. С увеличением заряда ядра от В к Тl металлические свойства увеличиваются.

Бор — неметалл, тогда как Al, Ga, In и Тl — металлы. Если бор проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, то остальные элементы этой группы проявляют только восстановительные свойства. Бор не образует катионов, потому что энтальпии ионизации бора так велики, что энтальпии образования решетки или энтальпии гидратации не могут компенсировать такие затраты энергии. Обычно бор образует три ковалентные связи с использованием трех sp^2 -гибридных орбиталей, лежащих в плоскости под углом 120° . Соединения бора типа BX_3 координационно ненасыщены и ведут себя как сильные кислоты Льюиса.

Лишь в очень немногих случаях бор по свойствам близок к алюминию и остальным элементам группы, а в большинстве случаев он похож на кремний (диагональное сходство в периодической системе).

Элементы 13-й группы образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$: кислотный B_2O_3 , амфотерные Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 и основной Tl_2O_3 . В щелочах B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 растворяются легко, In_2O_3 растворяется трудно, а Tl_2O_3 совсем не растворяется. Оксиду B_2O_3 соответствует слабая кислота H_3BO_3 , гидроксиды же $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ амфотерны. Кислотные свойства у $\text{Ga}(\text{OH})_3$ выражены сильнее, чем у $\text{Al}(\text{OH})_3$, а кислотные свойства у $\text{In}(\text{OH})_3$ выра-

жены слабо. Гидроксид $Tl(OH)_3$ обладает основными свойствами. Если для галлия и индия наиболее характерными и устойчивыми являются оксиды и гидроксиды, отвечающие степени окисления металлов +3, то для таллия более типичны Tl_2O и $TlOH$.

Галлий, индий и таллий располагаются непосредственно после семейств *d*-элементов, поэтому на их свойствах сказывается *d*-сжатие, о чем свидетельствует уменьшение атомных радиусов от Al к Ga и увеличение энергии ионизации. На свойствах Tl сказывается еще и *f*-сжатие.

С увеличением заряда ядра участие наружных $5s^2$ -электронов в образовании связей уменьшается; электронная пара $6s^2$ особо инертна. Поэтому если для алюминия, галлия наиболее характерна степень окисления +3, то для таллия более устойчивы соединения со степенью окисления +1. Индий чаще проявляет степень окисления +3.

Гидрид бора BH_3 аналогичен гидриду кремния SiH_4 , гидриды AlH_3 , GaH_3 и InH_3 полимерны. Все элементы 13-й группы образуют комплексные соединения.

21.2. Бор

Историческая справка

Бор открыт в 1808 г. Два выдающихся французских исследователя Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Тенар «отняли» воду у борной кислоты и на полученный оксид подействовали металлическим калием. Новое вещество совершенно не походило на исходные вещества. Исследователи объявили об открытии нового элемента. Некоторое время спустя Х. Дэви получил бор при электролизе расплавленного B_2O_3 . В 1815 г. В. М. Севергин ввел в литературу название бор.

Бор принадлежит к числу распространенных элементов: содержание его в земной коре составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-4}\%$. В природе встречаются следующие соединения бора: борная кислота H_3BO_3 и ее соли, минерал да-толит $CaHBSiO_5$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, борокальцит $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, борацит $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$. Эти соединения бора следует рассматривать как производные борной кислоты и полиборных кислот.

В чистом виде получить бор чрезвычайно трудно, так как высокая температура плавления ($2250^\circ C$ для β -ромбической модификации бора) сочетается у него с коррозионными свойствами в жидком состоянии. Бор 95–98%-ной чистоты можно получить в виде аморфного порошка восстановлением B_2O_3 магнием с последующей очисткой продукта реакции водными растворами $NaOH$, HCl и HF .

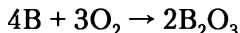
Свойства бора и его соединений. К настоящему времени описано два аллотропических видоизменения бора: аморфный и кристаллический. Аморфный бор представляет собой бурый порошок без запаха и вкуса. Плохо проводит теплоту и электрический ток. Кристаллический бор — гранатово-красные кристаллы квадратной системы, хрупкие и твердые.

Необходимо отметить, что поскольку бор обладает очень высоким сродством к другим элементам, то пока не удалось получить бор без посторонних примесей, однако самые незначительные примеси (десятые и сотые доли процента) очень существенно влияют на свойства элемента. Например,

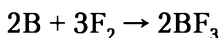
температура плавления кристаллического бора по данным одних исследователей равна 2075°C, а других — 2300°C. До сих пор не установлено, сколько же аллотропических видоизменений образует бор.

Бор обладает и свойствами восстановителя, и свойствами окислителя, напоминая углерод и кремний.

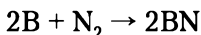
На воздухе бор не реагирует с кислородом. При нагревании до 700°C бор сгорает, образуя оксид:



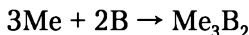
При комнатной температуре бор реагирует только с фтором:



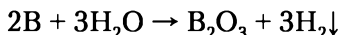
Взаимодействуя с азотом при температуре выше 900°C, бор образует нитрид:



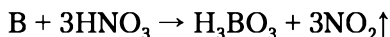
Взаимодействие с металлами также протекает при высоких температурах. При этом образуются бориды металлов:



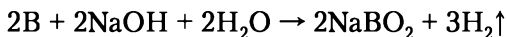
Вода на холоде не действует на бор, но окисление парами воды при 550°C и выше протекает с выделением водорода:



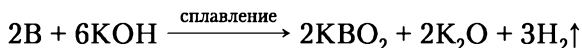
Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют бор до борной кислоты:



Аморфный бор медленно реагирует с крепкими растворами щелочей при нагревании:



Кристаллический бор устойчив к действию щелочей. Лишь расплавленные щелочи в присутствии окислителей взаимодействуют с кристаллическим бором:

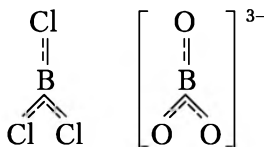


Бор с водородом непосредственно не взаимодействует, но бороводороды (бораны) могут быть получены при действии HCl на борид магния Mg_3B_2 . При этом образуется смесь, содержащая B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{10} и $\text{B}_{10}\text{H}_{11}$.

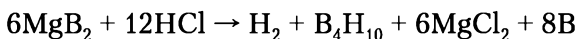
В зависимости от числа σ -связей координационное число бора равно 4 или 3, что соответствует sp^2 -гибридизации его валентных орбиталей.

Данная гибридизация обуславливает плоское треугольное строение молекул, комплексов и структурных единиц соединений бора. По аналогии с атомом углерода sp^2 -гибридное состояние стабилизируется благодаря не локализованной π - π -связи, которая образуется за счет свободной $2p$ -орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанных с ним ато-

мов. Этим объясняются частичная двоевязанность, упорядочение связи и уменьшение межъядерного расстояния:



Гидриды бора относятся к молекулярным гидридам, которые называются боранами (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$). Их получают взаимодействием Mg_3B_2 с кислотами, термоллизом B_2H_6 при различных условиях:



Простейшее водородное соединение BH_3 в обычных условиях не существует, что объясняется его координационной ненасыщенностью и невозможностью образования делокализованной π -связи, поскольку она могла бы стабилизировать sp^2 -гибридное состояние атома бора. При сочетании этих молекул друг с другом происходит координационное насыщение атома бора.

Строение боранов не похоже на строение, например, углеводородов. Ни в одном из боранов нет такого количества электронов, которое было бы достаточно для образования обычных двухцентровых двухэлектронных связей между всеми соседними парами атомов. Следовательно, бороводороды являются электронодефицитными соединениями. Так, в диборане B_2H_6 общее число валентных электронов равно 12. Этого количества явно не хватает для образования восьми обычных двухэлектронных двухцентровых связей, поэтому образуются двух- и трехцентровые связи (рис. 21.1).

В молекуле B_2H_6 концевые BH_2 -группы расположены в одной плоскости, а атомы водорода и бора связаны двухцентровыми двухэлектронными связями. Атом бора в каждой из BH_2 -групп еще имеет один электрон и две гибридные орбитали для образования других связей. Плоскость этих орбиталей перпендикулярна плоскости NBH . Если две такие группы приближаются друг к другу, а атомы водорода располагаются в плоскости четырех ва-

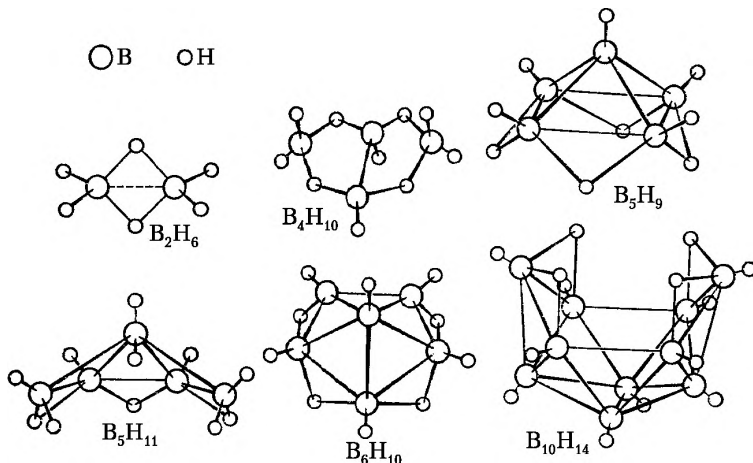


Рис. 21.1. Структура некоторых боранов

кантных орбиталей, то образуются две связи В—Н—В. Для их возникновения необходимо всего четыре электрона. По одному электрону дает каждый атом водорода и по одному — каждая из ВН_2 -групп. Центральные атомы водорода располагаются симметрично над и под плоскостью и объединены с атомами бора трехцентровой двухэлектронной связью.

В молекулах остальных боранов кроме двухцентровых связей В—Н и трехцентровых связей В—Н—В образуются также связи В—В. На рис. 21.2 показаны структурные формулы $\text{В}_2\text{Н}_6$ и $\text{В}_4\text{Н}_{10}$.

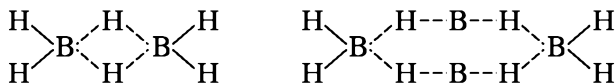
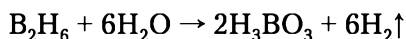


Рис. 21.2. Структура $\text{В}_2\text{Н}_6$ и $\text{В}_4\text{Н}_{10}$

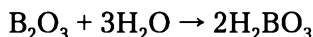
Диборан $\text{В}_2\text{Н}_6$ — газ, самопроизвольно загорающийся на воздухе. Легко гидролизуется водой с образованием борной кислоты и H_2 :



Диборан широко используется в качестве универсального реагента для синтеза борорганических соединений. Большинство боранов — очень токсичные вещества.

Бороводороды по многообразию их производных и большой практической значимости приближаются к углеводородам. Необходимо отметить, что бороводороды все шире используются как топливо.

Оксид бора $\text{В}_2\text{О}_3$ в природе в свободном состоянии не встречается. Он может существовать в виде нескольких модификаций. В аморфном виде по внешнему виду $\text{В}_2\text{О}_3$ представляет собой стекловидную гигроскопичную массу, растворяется в воде с образованием борной кислоты $\text{Н}_3\text{ВО}_3$:



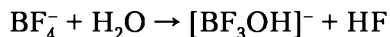
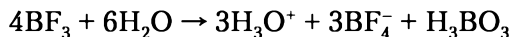
В кристаллах $\text{В}_2\text{О}_3$ атомы бора располагаются внутри равностороннего треугольника ВО_3 . Иногда встречаются и тетраэдрические фрагменты ВО_4 .

Металлические соединения бора — **бориды** имеют различный состав: $\text{М}_4\text{В}$, $\text{М}_2\text{В}$, МВ , $\text{М}_3\text{В}_4$, МВ_2 , МВ_6 . Так, хром образует бориды состава $\text{Cr}_4\text{В}$, $\text{Cr}_2\text{В}$, CrВ , $\text{Cr}_3\text{В}_4$, CrВ_2 .

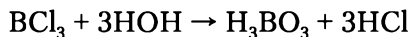
Структура боридов существенно изменяется по мере увеличения содержания бора. Так, в бориде типа $\text{М}_3\text{В}_2$ атомы бора связаны попарно, в МВ — в цепи, в $\text{М}_3\text{В}_4$ атомы бора образуют двоянные цепи, в МВ_2 — сетки из шестичленных колец и т.д.

Тригалогениды бора — соединения бора со всеми галогенами. Молекулы ВНal_3 имеют форму плоского треугольника, где атом бора расположен в центре. В этом случае атом бора находится в sp^2 -гибридном состоянии.

Агрегатные состояния галогенидов бора изменяются от газообразного (BF_3) к твердому (BI_3) через жидкости (BCl_3 и ВВr_3). Устойчивость галогенидов уменьшается от фторида к иодида. Все галогениды бора являются кислотами Льюиса. Они легко взаимодействуют с большинством оснований Льюиса, таких как H_2O , амины, спирты. При взаимодействии с ионом F^- образуется ион BF_4^- . BF_3 в отличие от других галогенидов гидролизу подвергается частично:



BCl_3 и BBr_3 полностью гидролизуются водой, что характеризует их как сильные кислоты Льюиса:



Реакции гидролиза галогенидов бора протекают необратимо.

Взаимодействие с аммиаком приводит к возникновению связи В–N по донорно-акцепторному механизму (рис. 21.3).

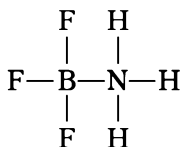
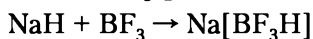
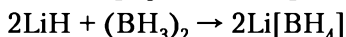
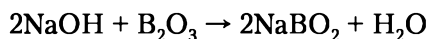


Рис. 21.3. Структура $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$

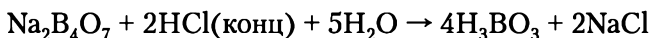
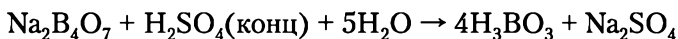
Поскольку бинарные соединения бора (B_2O_3 , B_2H_6 и BNaI_3) являются кислотными, то при взаимодействии с основаниями образуются обычно анионные комплексы:



Тетрагидроборонат-анион, или борогидрид-анион, $[\text{BH}_4]^-$ — простейший в ряду борогидридных анионов. $[\text{BH}_4]^-$ является хорошим восстанавливающим агентом и донором гидрид-иона H^- . Известны борогидриды многих металлов — $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{BH}_4]$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ и т.д. Большинство борогидридов имеет ионное строение, а $[\text{BH}_4]^-$ соответствует sp^3 -гибридному состоянию бора и имеет тетраэдрическое строение. Аналогичное строение имеют и другие анионные комплексы: фтороборат $[\text{BF}_4]^-$, фторогидроксоболаты $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, фторогидридобораты $[\text{BF}_3\text{H}]^-$, $[\text{BF}_2\text{H}_2]^-$.

Тетрафторобораты по кристаллической структуре и растворимости напоминают соответствующие соли хлорной кислоты — перхлораты. Такие фторобораты, как $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ и $\text{Cs}[\text{BF}_4]$, труднорастворимы, остальные хорошо растворимы в воде.

Ортоборная кислота H_3BO_3 встречается в природе, но может быть получена под действием кислот на тетраборат натрия:

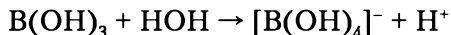


Ортоборная кислота плохо растворяется в холодной воде, при нагревании растворимость повышается (при 20°C — 4%, 100°C — 29%).

При охлаждении водных растворов ортоборная кислота кристаллизуется в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов с характерным перламутровым блеском.

Ортоборная кислота относится к слабым кислотам, она слабее угольной и сероводорода. Кислотные свойства H_3BO_3 обусловлены не отщеплением

протона, а присоединением ионов OH^- , следовательно, она ведет себя как кислота Льюиса:



Ортоборная кислота H_3BO_3 , или ортоборат водорода, при нагревании теряет воду, переходя в полимерные метабораты водорода HBO_2 и далее в B_2O_3 :



В ортоборной кислоте субъединицы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны друг с другом водородными связями и образуют бесконечные слои с симметрией, близкой к гексагональной (рис. 21.4).

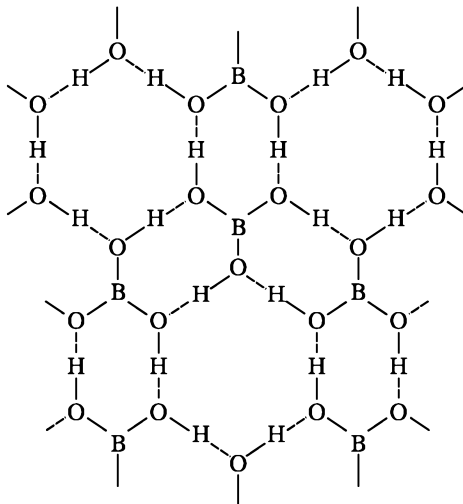


Рис. 21.4. Структура $\text{B}(\text{OH})_3$

Соли борных кислот в своем большинстве полимерны. Так, в кристаллах KBO_2 , NaBO_2 присутствует циклический метаборатный анион $(\text{BO}_2)_3^{3-}$, а в $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ и LiBO_2 — полиметаборатный анион $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, образующий бесконечные цепи в виде зигзагов (рис. 21.5).

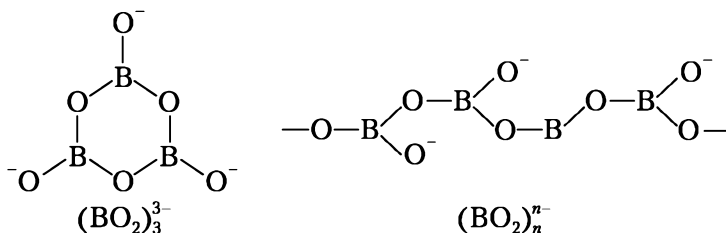


Рис. 21.5. Структура полиметаборатного аниона $(\text{BO}_2)_n^{n-}$

Эти анионы состоят из плоских треугольных структурных единиц BO_3 . Борная кислота и бораты образуют устойчивые комплексы с полиоксисоединениями, при этом кислотные свойства борной кислоты усиливаются. Примером может служить образование комплекса с глицерином (рис. 21.6).

Вследствие усиления кислотных свойств образовавшуюся глицероборную кислоту можно непосредственно титровать, например NaOH .

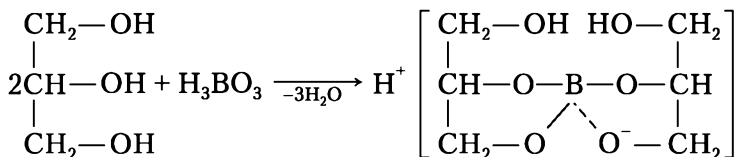


Рис. 21.6. Структура комплекса борной кислоты с глицерином

Аналогичный процесс наблюдается при растворении в глицерине тетрабората натрия (рис. 21.7).

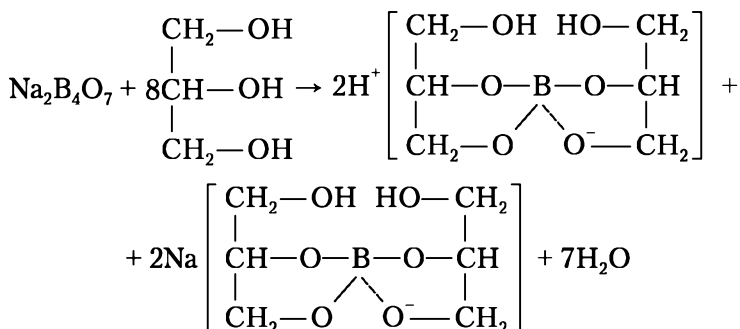
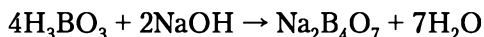


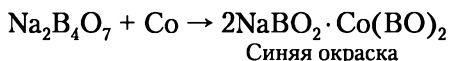
Рис. 21.7. Структура комплекса тетрабората натрия с глицерином

В аналитической химии реакции, представленные на рис. 21.6, 21.7, широко используют для количественного определения борной кислоты.

Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть получен при взаимодействии борной кислоты с NaOH :

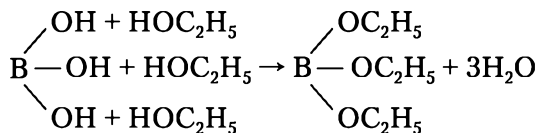


При прокаливании буры с солями хрома, кобальта и других металлов образуются двойные полиметабораты, представляющие собой окрашенные в характерные цвета стекла:



Эта особенность широко применяется в аналитической химии *d*-элементов.

В последние годы значительно расширилась химия борорганических соединений. Одноатомные спирты легко взаимодействуют с борной кислотой с образованием эфиров аналогично глицерину:



В реакции в качестве влагоотнимающего агента используется концентрированная серная кислота, образующееся при этом летучее соединение (борноэтиловый эфир) окрашивают пламя в зеленый цвет. Данную реакцию применяют для обнаружения борной кислоты.

Дальнейшие исследования показали, что помимо соединений типа эфиров можно получить соединения, в которых бор непосредственно связан

с атомом углерода. Этот класс веществ называется **карборанами**, или **бороуглеродами**. Так, один из представителей этого класса соединений барен имеет состав $C_2B_{10}H_{12}$. Изомерное ему вещество необарен отличается взаимным расположением составляющих атомов. Молекула барена характеризуется тем, что атомы углерода, подобные атомам бора, принимают участие в трехцентровых связях. Атомы водорода в барене легко замещаются, напоминая углеводороды. Барены обладают значительной термической и химической стойкостью, не растворяются в щелочах и спиртах, устойчивы к окислителям. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что химия карборанов по своим возможностям приближается к органической химии, что является подтверждением большого будущего элемента с порядковым номером 5.

Применение бора и его соединений. Бор относится к числу жизненно важных элементов. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве значительно уменьшаются урожаи многих культур, причем нехватка бора особенно сказывается на семенах. В растениях бор влияет на углеводный и белковый обмен. Для пополнения почвы обычно вносят борные удобрения под лен, хлопчатник, овощные и плодово-ягодные культуры. К сожалению, до сих пор нет четкого представления о биологической роли бора. Медицина ограничивается применением двух соединений — борной кислоты и тетрабората натрия — наружно в качестве антисептических средств.

Чистый бор широко используется в атомных реакторах для захвата замедленных (тепловых) нейтронов, служащих возбудителями цепной ядерной реакции, а также для повышения износостойкости и жаропрочности сплавов на основе черных и цветных металлов.

21.3. Алюминий

Историческая справка

Алюминий в металлическом состоянии был впервые получен Г. Эрстедом в 1825 г. восстановлением безводного хлорида алюминия амальгамой калия. В 1827 г. Ф. Вёлер, усовершенствовав метод, заменил амальгаму металлическим калием.

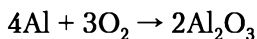
Алюминий — самый распространенный в природе металл (общее содержание в земной коре составляет около 8%). Он входит в состав силикатов (шпаты, слюды), а также глин, образующихся из полевых шпатов при их естественном разрушении. Из соединений алюминия наибольшее значение имеют Al_2O_3 (корунд, рубин, сапфир), ортоклаз $KAlSi_3O_{10}$, альбит $NaAlSi_3O_{10}$, анортит $Ca(AlSiO_4)_2$, нефелин $KNaAlSiO_4$, криолит Na_3AlF_6 , боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Современный промышленный способ получения алюминия сводится к электролизу оксида алюминия Al_2O_3 . Последний не проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления, поэтому его растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с одновременной добавкой фторидов (CaF_2 , MgF_2 или AlF_3).

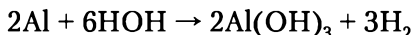
Свойства алюминия и его соединений. Алюминий — серебристо-белый металл, имеющий гранецентрированную решетку. Плотность алюминия 2,7 г/см³. Он относится к легким металлам и обладает высокой электро- и теплопроводностью.

Атом алюминия, имеющий электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, имеет значительно большие металлический и ионный радиусы, чем бор, но характеризуется меньшей энергией ионизации. Поэтому у алюминия явно преобладают металлические признаки, а неметаллические выражены в меньшей степени, чем у бора.

Для алюминия, как и для бора, более характерна степень окисления +3, а координационные числа равны 4 и 6. Обладая большим сродством к кислороду, алюминий очень легко окисляется с образованием оксида Al_2O_3 :

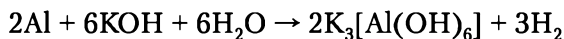
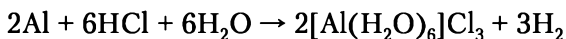


На воздухе в результате такого окисления на поверхности алюминия образуется защитная пленка оксида, плотно связанная с поверхностью металла. Этим и объясняется высокая стойкость алюминиевых изделий в атмосферных условиях, по отношению к морской воде и т.д. Пленка оксида предохраняет металл от дальнейшего окисления. Если снять слой оксида с поверхности металла, то алюминий энергично реагирует с водой, вытесняя водород:

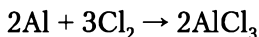


В концентрированных азотной и серной кислотах на холоде алюминий пассивируется вследствие образования защитной пленки Al_2O_3 . С другими же минеральными кислотами алюминий взаимодействует легко, вытесняя водород и образуя катионные комплексы.

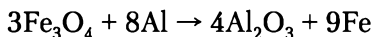
Будучи амфотерным, алюминий легко взаимодействует и с растворами кислот и щелочей, образуя катионные и анионные комплексы, вытесняя при этом водород:



При комнатной температуре алюминий реагирует с галогенами, образуя соли соответствующих галогеноводородных кислот:



Алюминий восстанавливает многие металлы из их оксидов. Это свойство алюминия находит широкое применение для получения металлов (алюминотермия):



Оксид алюминия Al_2O_3 существует в виде нескольких полиморфных модификаций, структура которых зависит от условий получения. Имеются две безводные формы — α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Обе формы построены как плотные упаковки оксид-ионов, но различаются положением катионов.

α - Al_2O_3 характеризуется ромбоэдрической решеткой; в его кристаллах наблюдается октаэдро-тетраэдрическая координация. Эта форма устойчи-

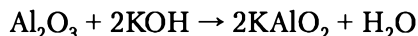
ва при высоких температурах, но в то же время термодинамически неустойчива при низких температурах. Встречается в природе в виде минерала корунда. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — твердое вещество, устойчивое к действию кислот и не способное к гидратации.

γ -Форма легко поглощает воду и растворяется в кислотах. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет амфотерный характер, причем основные свойства выражены сильнее, чем кислотные.

Al_2O_3 при взаимодействии с растворами щелочей образует гидроксиалюминаты:



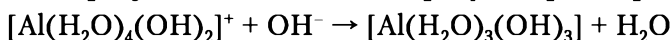
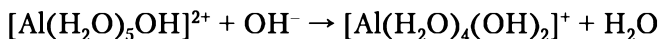
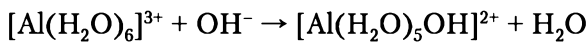
Сплавление Al_2O_3 со щелочами приводит к образованию метаалюминатов:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — полимерное соединение, имеющее слоистую кристаллическую решетку, где слои состоят из октаэдров и соединены между собой водородными связями.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ может быть в двух видоизменениях: в кристаллической форме — бесцветные кристаллы моноклинической системы, или в аморфной — белый студенистый осадок, получаемый при осаждении гидроксида из растворов солей алюминия щелочами.

Получение $\text{Al}(\text{OH})_3$ состоит из последовательных стадий замещения молекул воды в аквакомплексе на ионы OH^- :



Одновременно с этим процессом происходит полимеризация, приводящая в конечном итоге к образованию осадка переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 21.8).

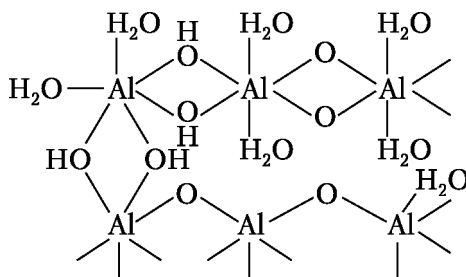


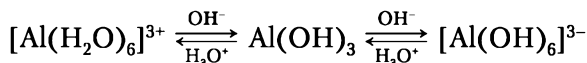
Рис. 21.8. Структура $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Со временем осадок постепенно переходит в кристаллический $\text{Al}(\text{OH})_3$. При прокаливании $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постепенно теряет воду, превращаясь в конечном итоге в Al_2O_3 . В процессе дегидратации получают промежуточные соединения, структура которых зависит от исходного продукта и условий обезвоживания. Некоторые из них содержат мостики OH и поэтому легко растворяются в кислотах и щелочах. В других же эти OH -группы за-

мещены на атомы О, поэтому они химически малоактивны и со щелочами взаимодействуют лишь при сплавлении. $\text{Al}(\text{OH})_3$ практически нерастворим в воде и является типичным амфотерным гидроксидом. Взаимодействуя с кислотами и щелочами, он образует комплексные катионы или анионы соответственно:



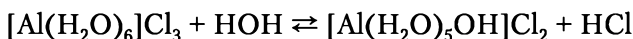
Способность к образованию комплексных катионов и анионов можно представить схемой



Из кислых растворов соли алюминия кристаллизуются в виде кристаллогидратов, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Галогениды алюминия известны для всех четырех галогенов. AlF_3 является высокоплавким ионным соединением, а AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3 имеют более низкие температуры плавления. В парах AlCl_3 димерен. Димерная структура преобладает в газовой фазе при температурах, близких к температуре кипения. Дальнейшее нагревание приводит к диссоциации с образованием тригональных мономерных молекул. За исключением AlF_3 , остальные галогениды алюминия относятся к сильным кислотам Льюиса.

Галогениды алюминия (кроме AlF_3) в отличие от типичных солей обладают большей реакционной способностью. При взаимодействии с водой они гидролизуются, что сопровождается значительным выделением теплоты. Гидролиз обычно неполный и обратимый, а реакция среды кислая:



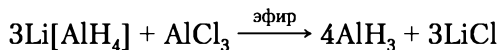
Комплексные соединения алюминия могут быть катионными, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, анионными, например $[\text{AlF}_6]^{3-}$, или нейтральными, например $\text{AlCl}_3[(\text{NH}_3)_3]_6$.

В анионных комплексах, образованных AlF_3 , координационное число может быть равно 4, 5, 6, что соответствует галогеналюминатам типа $\text{Me}_3^+[\text{AlF}_6]$, $\text{Me}_2^+[\text{AlF}_5]$ и $\text{Me}^+\text{AlHal}_4$. Наиболее устойчивым является криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, кристаллы которого образованы ионами Na^+ и $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Аллюминаты типа $\text{Me}_2^+[\text{AlF}_5]$ и $\text{Me}^+\text{AlHal}_4$ образованы полимерными фтораллюминатными комплексами.

В хлоро-, бромо- и иодоаллюминатах координационное число алюминия обычно равно 4, например $\text{K}[\text{AlCl}_4]$.

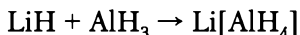
Фтороаллюминаты щелочных металлов в воде растворяются с трудом, в противоположность им ионы $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlBr}_4]^-$ и $[\text{AlI}_4]^-$ легко гидролизуются, поэтому в водных растворах соли, образованные этими анионами, разлагаются.

Важным соединением алюминия является гидрид (алан) AlH_3 , который получают косвенно из гидридоаллюминатов:



Гидрид алюминия — полимерное соединение $(\text{AlH}_3)_n$ и, подобно гидриду бора, электронодефицитен. AlH_3 имеет сетчатое строение: атомы алюминия располагаются в октаэдрическом окружении атомов водорода, и каждая пара соседних атомов алюминия связана двумя трехцентровыми двухэлектронными связями через атомы водорода сверху и снизу от плоскости сетки из атомов алюминия.

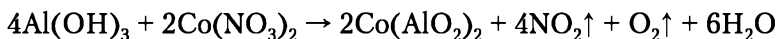
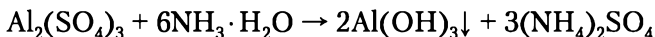
Гидрид алюминия реагирует с основными гидридами, образуя аланаты:



Гидрид-анион $[\text{AlH}_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение, сходное со строением $[\text{BH}_4]^-$. Тетрагидроалюминат лития — наиболее важное соединение в ряду подобных комплексов.

Гидридоалюминаты — белые, кристаллические вещества. Они применяются в органическом синтезе в качестве восстановителей.

Ион алюминия обнаруживают с помощью реакции пиролиза. Смоченное раствором нитрата кобальта небольшое количество гидроксида алюминия образует после прокаливании сплав, окрашенный в синий цвет вследствие образования метаалюмината кобальта (тенаровой сини) — $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$:



По практическому применению алюминий занимает одно из первых мест среди металлов. Важнейшая область применения алюминия — производство легких сплавов на его основе. Алюминий используется как самая распространенная легирующая добавка в сплавах на основе меди, магния, титана, никеля, цинка и железа. В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, электрических проводов. Алюминиевая фольга применяется для изготовления конденсаторов. Не менее важно использование алюминия для защиты металлов от коррозии.

Соединения алюминия используются и в медицинской практике. Оксид алюминия входит в состав бентонитовых глин, которые широко используются в стоматологии. $\text{Al}(\text{OH})_3$ применяют в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства: наружно — для присыпок, внутрь — при лечении язвенной болезни, острых и хронических гастритов, характеризующихся повышенной кислотностью желудочного сока, так как он обладает антацидным действием. Входит в состав препарата *алмагель*.

Квасцы — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ применяют наружно как кровоостанавливающее средство.

Резюме

Первыми представителями элементов *p*-блока в периодической системе являются бор, алюминий, галлий, индий и таллий, которые образуют 13-ю группу. Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^1$. На *p*-подуровне имеются вакантные две орбитали, на одну из которых может переходить при возбуждении один из спаренных *s*-электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной тремя неспаренными электронами. Это является причиной того, что наиболее устойчи-

вым является трехвалентное состояние. Одновалентное состояние характерно для галлия, индия и таллия, хотя эти соединения менее устойчивые.

Бор — типичный неметалл, а у остальных элементов металлические свойства усиливаются в группе сверху вниз.

Al, Ga и In способны взаимодействовать с растворами щелочей с выделением водорода. Оксиды и гидроксиды этих металлов амфотерны, а гидроксид таллия $Tl(OH)_3$ обладает только основными свойствами.

В биологии и медицине используются только соединения бора и алюминия. Ортоборную кислоту H_3BO_3 используют наружно в качестве антисептика, такое же применение имеет тетраборат натрия (бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Ортоборная кислота используется также для количественного определения глицерина.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 13-й группы (укажите положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).
2. В чем особенность поведения борной кислоты в растворе?
3. Какие соединения бора находят применение в медицинской практике?
4. Как проявляются амфотерные свойства оксида и гидроксида алюминия?
5. Какое соединение алюминия называют аланом?
6. Какие соединения алюминия применяются в медицинской практике?

Глава 22

НЕМЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение неметаллов в периодической системе;
- биологическую роль неметаллов;
- применение неметаллов в медицине и фармации;

уметь

- характеризовать особенности строения атомов неметаллических элементов;
- описывать важнейшие способы получения неметаллов;
- проводить реакции обнаружения основных соединений неметаллов;

владеть

- навыками написания электронных конфигураций и электронных структур атомов-неметаллов;
 - навыками составления уравнений реакций, характеризующих химические свойства неметаллов, а также их водородных и кислородных соединений.
-

При изучении структуры периодической системы и расположения в ней химических элементов легко заметить, что металлические элементы отделены от неметаллов условной диагональной линией, проходящей от бора к астату. Наиболее типичные неметаллы занимают верхнюю правую часть таблицы и по периодам распределяются следующим образом: в первом периоде — два (H, He); во втором — шесть (B, C, N, O, F, Ne); в третьем — пять (Si, P, S, Cl, Ar); в четвертом — четыре (As, Se, Br, Kr); в пятом — три (Te, I, Xe); в шестом — два (At, Rn).

Экспериментальные исследования, полученные в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна), указывают на то, что 118-й элемент имеет восьмиэлектронную наружную оболочку, но отличается от благородных газов тем, что это металл.

Неметаллы располагаются в 13—18-й группах, и электронные конфигурации их наружных оболочек от В к Ne изменяются в последовательности $ns^2np^1 \rightarrow ns^2np^6$, т.е. неметаллы 13—18-й групп относятся к элементам *p*-семейства (рис. 22.1).

Чем правее расположен неметалл, тем выше энергия ионизации, тем больше его родство к электрону. Поэтому атомы неметаллов проявляют тенденцию к формированию электронной оболочки с конфигурацией благородного газа, что реализуется возрастающей слева направо способностью к присоединению электронов. Внутри групп эти закономерности проявляются снизу вверх, поэтому наиболее электроотрицательным элементом является фтор.

1-й период	Уменьшение радиусов атомов Увеличение ионизирующих потенциалов Повышение сродства к электрону					H	He
2-й период	B	C	N	O	F	Ne	
3-й период	Увеличение радиусов атомов Уменьшение ионизирующих потенциалов Уменьшение сродства к электрону	Si	P	S	Cl	Ar	
4-й период			As	Se	Br	Kr	
5-й период				Te	I	Xe	
6-й период					At	Rn	
7-й период						¹¹⁸ Э	
Электронные конфигурации наружных оболочек	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	

Рис. 22.1. Свойства неметаллов

У неметаллов степень окисления в водородных соединениях может быть определена по разности $(\Gamma - 18)$, где Γ — номер группы, в которой располагается данный неметалл. Следовательно, каждый атом неметалла может соединяться с $(18 - \Gamma)$ атомами водорода. Так, один атом углерода (14-я группа) может соединиться с четырьмя атомами водорода, поскольку степень окисления углерода равна $(14 - 18) = -4$. Высшая положительная степень окисления неметаллов обычно равна $+(\Gamma - 10)$. Например, степень окисления хлора в HClO_4 равна $+7$.

Семь неметаллических элементов существуют в виде двухатомных молекул: пять из них при нормальных условиях представляют собой газы — водород, азот, кислород, фтор и хлор; бром — жидкость, а иод — кристаллическое вещество, способное возгоняться, не плавясь.

Остальные неметаллы при нормальных условиях образуют кристаллы с различной структурой (например, углерод в виде алмаза) или являются газообразными (благородные газы).

Неметаллические элементы в природе встречаются главным образом в виде соединений, что объясняется их высокой химической активностью. Кислород, азот, сера, углерод и благородные газы встречаются в виде простых веществ.

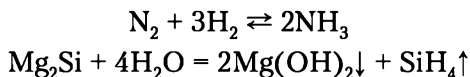
Обобщая физические свойства неметаллов, следует отметить, что они не имеют характерного блеска и различно окрашены; в кристаллическом состоянии отличаются структурой и прочностью кристаллов; плохо проводят теплоту и электрический ток.

Оксиды большинства неметаллов являются ковалентными соединениями и по своим химическим свойствам относятся к кислотным оксидам.

При получении неметаллических элементов в виде простых веществ исходят прежде всего от их химической активности. Общее в этих методах заключается в том, что в большинстве случаев в их основе лежат окислительно-восстановительные реакции.

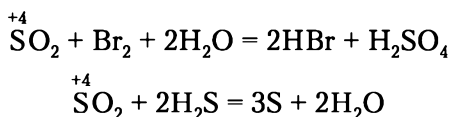
Химическая активность неметаллов варьирует в широких пределах.

За исключением благородных газов, неметаллы образуют летучие водородные соединения, которые получают либо прямым взаимодействием простых веществ, либо косвенным путем:

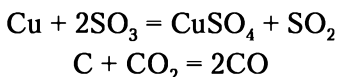


Устойчивость водородных соединений внутри групп сверху вниз ослабевает. В периодах слева направо усиливаются кислотные свойства водородных соединений: здесь наиболее выраженные кислотные свойства характерны для соответствующего галогеноводорода.

Неметаллы образуют соединения с кислородом, подавляющее большинство которых (кроме OF_2) относится к кислотным оксидам. Оксиды, в которых неметаллический элемент находится в более низкой положительной степени окисления, проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



Если в оксидах неметаллический элемент находится в высшей степени окисления, то он проявляет только (!) окислительные свойства:

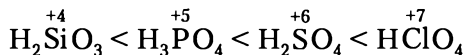


Оксидам неметаллов соответствуют оксокислоты, свойства которых зависят от степени окисления характеристических атомов.

Если характеристический атом находится в низшей положительной степени окисления, то такие кислоты — слабые электролиты; для них характерны как окислительные, так и восстановительные свойства (например: HNO_2 ; H_2SO_3 ; H_3PO_3 ; HClO_2). Если же характеристический атом находится в состоянии наивысшей степени окисления, то такие кислоты являются окислителями (например: $\overset{+5}{\text{HNO}}_3$; $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}}_4$; $\overset{+7}{\text{HClO}}_4$).

Неметаллы одной группы, находясь в одинаковой степени окисления, образуют оксокислоты, сила которых убывает по мере увеличения заряда ядра. Так, в группе галогенов в ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ наиболее слабой кислотой является HIO_3 , наиболее сильной — HClO_3 .

Аналогичная зависимость прослеживается и для неметаллов 14—16-й групп. В пределах периодов слева направо сила оксокислот возрастает:



Таким образом неметаллы взаимодействуют между собой, с металлами, кислотами, щелочами. Эти взаимодействия студентам предлагается разобрать в качестве самостоятельной работы (см. также параграф 3.6).

Резюме

Неметаллических элементов в периодической системе — 22, и они располагаются в 13—18-й группах.

На внешнем энергетическом уровне эти элементы содержат 4–8 электронов (исключение составляет бор, у которого три электрона).

Они характеризуются различными агрегатными состояниями — от газообразного до кристаллического. Для некоторых (углерод, фосфор, кислород, сера и др.) характерно явление аллотропии. Неметаллические элементы, находящиеся в твердом состоянии, являются преимущественно аморфными; для большинства из них характерны низкие значения теплопроводности и электрической проводимости. За исключением гелия и неона остальные неметаллы образуют оксиды и гидроксиды, большинство из которых проявляют кислотные свойства.

Как правило, они характеризуются высокой электроотрицательностью и являются активными окислителями.

Вопросы и задания

1. Перечислите неметаллические элементы, укажите их положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

2. Почему с увеличением номера периода число неметаллических элементов убывает? Ответ обоснуйте в соответствии со строением атома.

3. На примере неметаллов второго периода объясните закономерности изменения строения наружных электронных оболочек.

4. Какие закономерности наблюдаются в изменениях свойств неметаллов, относящихся к третьему периоду?

5. Как изменяются окислительные свойства неметаллов внутри периода и внутри группы? Ответ подтвердите конкретными примерами.

6. Известно, что внутри периода с увеличением заряда ядра возрастает высшая степень окисления. Исходя из этого выпишите формулы высших кислородных кислот неметаллов третьего периода и сопоставьте их окислительные свойства.

7. Для неметаллов второго периода напишите формулы возможных оксидов и охарактеризуйте их свойства в виде соответствующих уравнений реакций.

8. Перечислите неметаллы, которые в виде простых веществ представлены двухатомными молекулами. Объясните их строение и охарактеризуйте реакционную способность.

9. Напишите формулы каждого из перечисленных ниже соединений и укажите степень окисления неметаллов — характеристических атомов: азотистая кислота, сульфид железа, хлорат калия, периодат натрия, фосфат кальция, гидрокарбонат натрия.

10. Существует ли взаимосвязь между электроотрицательностью элемента и степенью окисления? Ответ обоснуйте на конкретных примерах.

Глава 23

ЭЛЕМЕНТЫ 14-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 14-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 14-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 14-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 14-й группы;

владеть

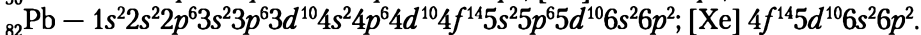
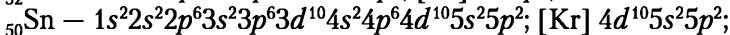
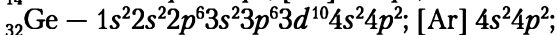
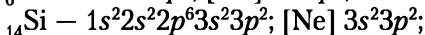
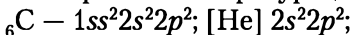
- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 14-й группы.

23.1. Общая характеристика

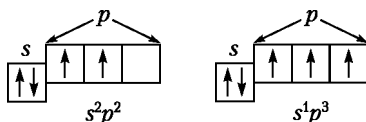
К элементам 14-й группы относятся углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Первые два элемента в соответствии с их электронными конфигурациями являются типическими, а Ge, Sn, Pb и Rf составляют подгруппу германия. Резерфордий получен искусственно путем ядерного синтеза.

Внешние электронные оболочки элементов 14-й группы содержат по четыре электрона (конфигурация ns^2np^2), из которых два спаренных s^2 -электрона и два неспаренных p -электрона. Предвнешняя оболочка углерода содержит 2 электрона, кремния — 8, а германия, олова и свинца — по 18 электронов.

Электронные конфигурации атомов представлены ниже:



В нормальном, невозбужденном состоянии атомы имеют ковалентность 2. При возбуждении атомов один из парных s -электронов наружного уровня переходит в свободную ячейку p -подуровня того же уровня, в результате чего все четыре электрона становятся неспаренными и ковалентность при этом возрастает до 4:



Энергия, затрачиваемая для перехода в sp^3 -гибридное состояние, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся вследствие образования четырех связей.

Важнейшие характеристики элементов 14-й группы приведены в табл. 23.1.

Таблица 23.1

Физические константы элементов 14-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Радиус иона, нм		Ионизационные потенциалы	Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
				Ξ^{2+}	Ξ^{4+}			
C	12,01	0,077	—	—	—	11,26	Графит 2,255 Алмаз 3,514	Графит 3,415 Алмаз 5,40
Si	28,085	0,177	0,134	—	0,034	8,15	2,33	13,41
Ge	72,5	0,122	0,139	0,065	0,044	7,88	5,36	16,30
Sn	118,6	0,140	0,158	0,102	0,067	7,34	7,31 (тетрагон.)	20,50
Pb	207,2	—	0,175	0,126	0,076	7,41	11,340	18,20

При переходе от углерода к свинцу радиусы атомов возрастают, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Тенденция к дополнению внешней электронной оболочки до октета резко ослабевает, поэтому от углерода к свинцу уменьшаются неметаллические свойства и возрастают металлические. Углерод и кремний относятся к неметаллам, а германий, олово и свинец — к металлам. В изменении свойств атомов и соединений в этом ряду проявляется вторичная периодичность.

Молекулы простых веществ у C, Si и Ge — полиатомны. Для элементов 14-й группы характерны гексагональные, кубические тетрагональные и кубические гранецентрированные структуры кристаллических решеток.

Германий, олово и свинец — полные электронные аналоги. Как и у углерода и кремния, валентными у них являются s^2p^2 -электроны. Однако в ряду Ge — Sn — Pb уменьшается роль внешней s -электронной пары в образовании химических связей (участвуют уже не четыре, а только два электрона).

23.2. Углерод

Историческая справка

Углерод — один из тех немногочисленных элементов, который известен с древних времен. Имя первооткрывателя углерода неизвестно. Также неизвестно, какая из форм элементарного углерода — алмаз или графит — была открыта раньше.

Среди всех элементов углерод занимает особое положение, так как он расположен между электроположительными элементами, находящимися в левой части, и электроотрицательными элементами, находящимися в правой части периодической таблицы Д. И. Менделеева. В возбужденном атоме углерода одна s - и три p -орбитали не существуют в чистом виде, а образуют четыре гибридизированных, одинаковых по форме, но имеющих различное пространственное расположение орбитали.

В зависимости от числа σ -связей координационное число углерода равно 4 (sp^3 -гибридизация), 3 (sp^2 -гибридизация) или 2 (sp -гибридизация валентных орбиталей). При sp^3 -гибридизации характерно тетраэдрическое пространственное расположение σ -связей, sp^2 -гибридизации — треугольное, а sp -гибридизации — линейное.

Углерод может проявлять степень окисления +4, +2 и –4. От остальных элементов группы он отличается тем, что число валентных электронов в его атоме равно числу валентных орбиталей. Наряду со способностью образовывать ковалентные связи с другими элементами углерод обладает исключительным свойством, заключающимся в том, что его атомы способны соединяться между собой практически в бесконечном числе, образуя разнообразные гомоцепи. Такие молекулы, в которых атомы углерода образуют гомоцепи C—C, бывают линейные, разветвленные, циклические, сшитые.

Свойства углерода и его соединений. Все простые вещества углерода имеют полимерное строение. В двухатомной молекуле C_2 атомы связаны посредством двух связей, причем эти связи менее прочны, чем две σ -связи в гомоцепях.

Исходя из гибридных состояний орбиталей атомы углерода могут образовывать полимерные структуры координационного, слоистого и линейного типов, которым соответственно отвечают sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридные состояния орбиталей.

Алмаз — бесцветное, прозрачное вещество, не проводящее электрический ток. Имеет кубическую элементарную ячейку (см. рис. 5.6). Все атомы эквивалентны, и каждый окружен правильным тетраэдром из четырех других, поскольку имеет место sp^3 -гибридизация. Координационное число решетки алмаза равно 4. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены друг от друга на одинаковом расстоянии 0,154 нм. Каждый атом углерода образует локализованные двухэлектронные связи с соседними атомами. Такая структура объясняет чрезвычайно высокую твердость алмаза.

Графит — темно-серое, непрозрачное, со слабым металлическим блеском, мягкое, слабо проводящее электрический ток вещество. Кристаллическая решетка графита, структура которой показана на рис. 23.1, существен-

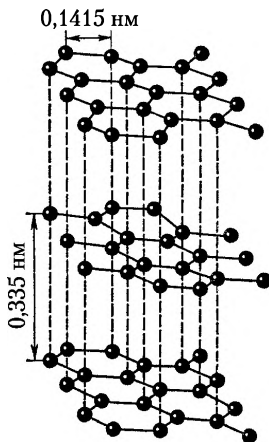
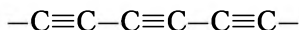


Рис. 23.1. Структура графита

но отличается от решетки алмаза: она состоит из бесконечных плоских параллельных слоев, образованных из шестичленных колец.

Поскольку для атомов углерода в графите характерна sp^2 -гибридизация, то они образуют макромолекулу $C_{2\infty}$. Это гибридное состояние стабилизируется делокализованной π -связью, образовавшейся за счет четвертого электрона каждого из атомов С макромолекулы. Такая особенность структуры графита определяет его электрическую проводимость.

В 1960-х гг. отчетственные химики В. В. Коршак, А. М. Сладков, Б. И. Касаточкин и Ю. П. Кудрявцев синтезировали новое аллотропное видоизменение углерода, названное **карбином**. Карбин — линейный полимер углерода. Исследования структуры карбина показали, что атомы углерода в нем связаны чередующимися тройными и одинарными связями:



Карбин позднее был найден в природе.

Многие формы аморфного углерода — древесный уголь, сажа и ламповая копоть — в действительности представляют собой микрокристаллические формы графита.

Еще одной аллотропной модификацией углерода является **фуллерен**, в котором атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Такие молекулы могут содержать 28, 32, 50, 60, 70, 76 и т.д. атомов углерода. Фуллерены были открыты в 1985 г. и названы по имени американского архитектора Б. Фуллера, который применял при конструировании куполов зданий структуры, подобные структуре фуллерена (рис. 23.2).

В 2010 г. А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия за опыты с новой модификацией углерода — графеном. **Графен** — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от кристалла (рис. 23.3).

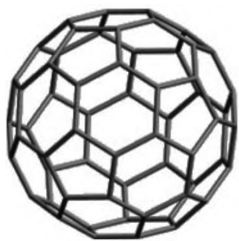


Рис. 23.2. Структура фуллерена

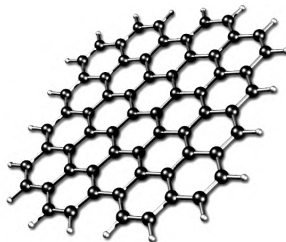
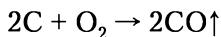


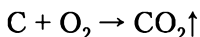
Рис. 23.3. Структура графена

В химическом отношении углерод чрезвычайно инертен. Его реакционная способность усиливается с повышением температуры.

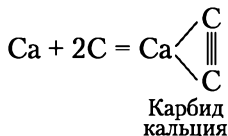
При нагревании на воздухе углерод энергично взаимодействует с кислородом. При недостатке кислорода образуется монооксид углерода (угарный газ) CO:



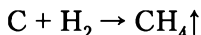
При избытке кислорода образуется диоксид углерода CO_2 :



Под воздействием высоких температур углерод способен взаимодействовать и с металлами, образуя карбиды металлов:



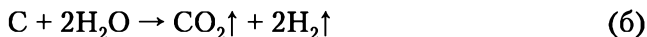
При температуре электрической дуги углерод соединяется с водородом, образуя метан:



Углерод взаимодействует и со сложными веществами. Так, при пропускании водяных паров через раскаленный уголь или кокс получается смесь оксида углерода и водорода, называемая водяным газом:



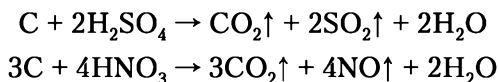
Эта смесь широко применяется в качестве газообразного топлива. Образование водяного газа протекает при температуре выше 1200°C . Ниже этой температуры реакция протекает в другом направлении:



Реакции (а) и (б) лежат в основе конверсионного способа получения водорода.

При высоких температурах углерод способен восстанавливать многие металлы из их оксидов. На этом основано получение металлов из их кислородных руд (см. гл. 24).

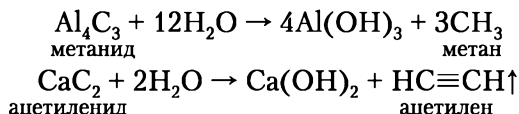
Концентрированные серная и азотная кислоты при нагревании окисляют углерод до диоксида углерода:



Карбиды получают при непосредственном взаимодействии углерода с металлами или оксидами металлов. Поскольку для углерода характерно образование гомоцепей, то состав большинства карбидов не отвечает степени окисления углерода -4 . По характеру химической связи различают ковалентные, ионно-ковалентные и металлические карбиды.

Простейшим ковалентным карбидом можно считать метан CH_4 , молекула которого имеет тетраэдрическое строение. Метан — родоначальник органических соединений — углеводородов.

Кремний и бор образуют ковалентные полимерные карбиды SiC и B_4C , которые обладают высокой твердостью и химически инертны. Ионно-ковалентные карбиды — это бесцветные кристаллические солеподобные вещества, образованные металлами. Взаимодействуя с водой, такие карбиды разлагаются с образованием углеводородов, поэтому их рассматривают в качестве производных соответствующих углеводородов:



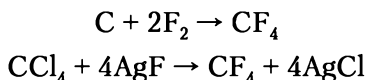
Ацетилениды наиболее характерны для *s*-элементов 1-й и 2-й групп и *d*-элементов 11-й и 12-й групп, а также для алюминия.

Переходные металлы образуют карбиды — фазы внедрения, в которых атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотной упаковке атома металла. Обычно они представляют собой тугоплавкие вещества, обладающие электрической проводимостью. Металлы с малыми атомными радиусами (Cr, Mn, Fe, Co и Ni) образуют карбиды состава Me_3C , по свойствам занимающие промежуточное положение между типичными ионными карбидами и карбидами — фазами внедрения. Они гидролизуются водой и разбавленными кислотами.

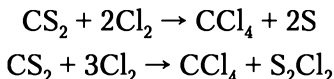
В галогенидах углерод проявляет степень окисления +4. В соответствии с sp^3 -гибридным состоянием валентных орбиталей углерода молекулы CNa_4 имеют тетраэдрическую структуру. В ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CBr}_4 - \text{CI}_4$ агрегатные состояния изменяются от газообразного (CF_4) к твердому (CBr_4 и CI_4) через жидкое (CCl_4). CF_4 и CCl_4 — бесцветные вещества, CBr_4 — бледно-желтое, а CI_4 — светло-красное вещество. Все соединения углерода с галогенами — нерастворимые в воде соединения, но легко растворимые в органических растворителях.

Гидролиз этих соединений протекает лишь при высоких температурах. Устойчивость к гидролизу при обычных условиях объясняется кинетическим фактором: атом углерода координационно насыщен и не может присоединять молекулы H_2O для инициирования гидролиза.

CF_4 обычно получают непосредственной реакцией между простыми веществами или реакцией обмена между CCl_4 и AgF при 300°C :



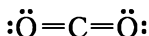
CCl_4 образуется при хлорировании сероуглерода CS_2 :



Из галогенидов наибольшее применение имеет CCl_4 , представляющий собой бесцветную, прозрачную жидкость, обладающую сладковатым запахом с $T_{\text{кип}} = +76,7^\circ\text{C}$, химически инертную. Не горит, поэтому находит широкое применение в изготовлении огнетушителей.

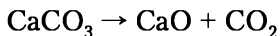
Смешанный фторид-хлорид углерода (дифтордихлорметан) — фреон CF_2Cl_2 используется в качестве хладагента в холодильных установках ($T_{\text{кип}} = -30^\circ\text{C}$).

Оксид углерода(IV) CO_2 имеет линейную структуру, и связи в ней образуются за счет четырех электронных пар на четырех трехцентровых орбиталях. Согласно теории локализованных связей это отвечает расположению четырех электронных пар на четырех двухцентровых орбиталях:

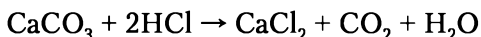


Подробно о строении молекулы CO_2 см. гл. 4.

CO_2 (углекислый газ) — продукт полного сгорания углерода. Он также образуется при термическом разложении карбонатов. В промышленности CO_2 получают при обжиге известняка:



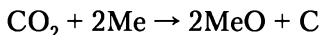
В лаборатории его можно получить действием разбавленных кислот на карбонаты:



При обычных условиях CO_2 — бесцветный газ, в 1,5 раза тяжелее воздуха. Растворим в воде (при 0°C 1,7 л CO_2 в 1 л H_2O).

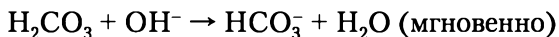
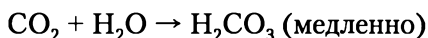
При сильном охлаждении CO_2 кристаллизуется в виде белой снегообразной массы, которая в спрессованном виде испаряется очень медленно, сильно понижая температуру окружающей среды. Этим и объясняется ее применение в качестве сухого льда. Не поддерживает горения и дыхания.

При высоких температурах углекислый газ может реагировать с металлами, сродство которых к кислороду выше, чем у самого углерода:

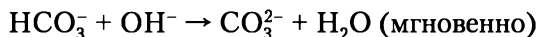


При растворении CO_2 в воде происходит их частичное взаимодействие, ведущее к образованию угольной кислоты H_2CO_3 .

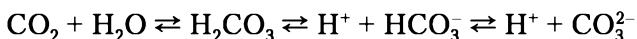
Гидратация CO_2 водой происходит в две ступени. При $\text{pH} < 8$ основным механизмом является прямая гидратация CO_2 .



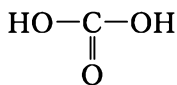
При $\text{pH} > 10$ преобладает прямая реакция CO_2 с ионом OH^- :



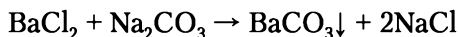
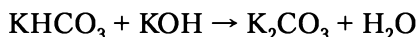
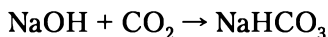
Угольная кислота H_2CO_3 — очень слабая и незначительно диссоциирует на ионы. Поэтому водные растворы CO_2 обладают слабокислыми свойствами:



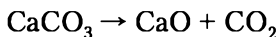
Структурная формула угольной кислоты



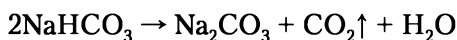
Как двухосновная кислота она образует два типа солей: средние соли — карбонаты; кислые соли — гидрокарбонаты. Из карбонатов растворимы только Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, гидрокарбонаты же в воде легко растворимы, за исключением NaHCO_3 . Карбонаты и гидрокарбонаты могут быть получены взаимодействием CO_2 с растворами оснований или же путем обменных реакций:



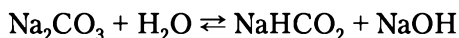
При сильном нагревании карбонаты щелочных металлов плавятся, не разлагаясь, а остальные карбонаты при нагревании легко разлагаются на оксид соответствующего металла и CO_2 :



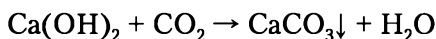
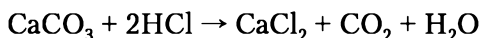
Гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:



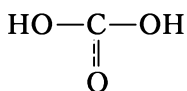
Растворы карбонатов щелочных металлов в водных растворах имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:



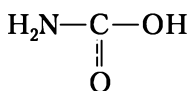
Качественной реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-} и гидрокарбонат-ион HCO_3^- является их взаимодействие с более сильными кислотами. Выделение с характерным шипением диоксида углерода указывает на наличие этих ионов. Пропуская выделяющийся CO_2 через известковую воду, можно наблюдать помутнение раствора вследствие образования карбоната кальция:



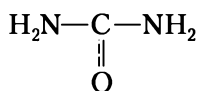
Из производных угольной кислоты важное значение имеют полный и неполный амиды, которые изучаются в органической химии (рис. 23.4).



Угольная
кислота



Карбаминовая
кислота



Мочевина
(карбамид)

Рис. 23.4. Амиды угольной кислоты

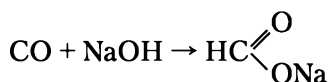
Дихлорангидрид угольной кислоты COCl_2 — фосген, хлористый карбонил. Широко применяется в органическом синтезе. Чрезвычайно ядовит!

Оксид углерода(II) CO является гетероядерной двухатомной молекулой, строение которой рассмотрено в гл. 4.

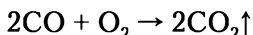
Экспериментальные данные показывают, что между строением CO и N_2 имеется большое сходство, выражающееся в очень близких значениях энергии связи, а также межатомных расстояниях. В CO это расстояние равно 0,113 нм. Все эти данные подтверждают структуру с тройной связью для CO :



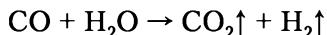
В химическом отношении CO — сравнительно инертное соединение. При повышении температуры до 200°C и давлении $15 \cdot 10^5$ Па CO реагирует с NaOH , образуя натриевую соль муравьиной кислоты:



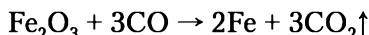
При нагревании до 700°C CO окисляется до CO₂:



При взаимодействии с парами воды CO образует CO₂ и H₂:



CO — энергичный восстановитель. Он восстанавливает многие металлы из их оксидов, что используется в металлургии при получении металлов из их кислородных руд:



Одна из важнейших особенностей CO — способность проявлять свойства лиганда по отношению к переходным металлам. За счет несвязывающей электронной пары углерода CO проявляет σ-донорные свойства, а за счет разрыхляющих π_{разр}-орбиталей — π-акцепторные свойства. Связь металл—CO является кратной. Эти комплексы получили название карбонилы металлов. Среди них различают мооядерные карбонилы Me(CO)_x, полиядерные карбонилы, содержащие два центральных атома и более, и карбонилгидриды металлов. Первая группа — мооядерные карбонилы — гидрофобные и летучие вещества, растворимые в неполярных растворителях. Для них характерно октаэдрическое — Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, тригонально бипирамидальное — Fe(CO)₅ и тетраэдрическое — Ni(CO)₄ строение.

Обширную группу составляют полиядерные карбонилы, которые могут быть гомоядерными, например Fe₃(CO)₁₂, или гетероядерными, например MnRe(CO)₁₀. В этих соединениях кроме линейных фрагментов Me—C—O могут существовать или связи Me—Me, или, в дополнение к ним, еще и мостиковые карбонильные группы (рис. 23.5).

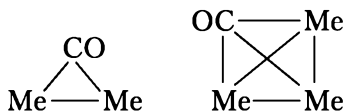


Рис. 23.5. Полиядерные карбонилы

Чем больше радиус атома металла в таких карбонилах, тем предпочтительней становится структура без мостиковых групп.

Гидриды, соответствующие карбонилат-анионам, называют **карбонилгидридами**. Они малоустойчивы и трудно выделяются.

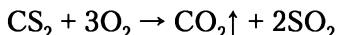
Карбонилы металлов получают различными способами.

Так, Ni(CO)₄ и Fe(CO)₅ можно получить непосредственным взаимодействием металла в мелкодисперсном состоянии с CO.

Более общий метод получения карбонилы — восстановление металлов из их соединений в присутствии CO:

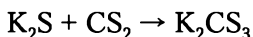


Сероуглерод CS₂ (S=C=S) — летучая, бесцветная, очень ядовитая жидкость. В химическом отношении весьма активен и является эндотермическим соединением. Он легко окисляется, а при нагревании воспламеняется:



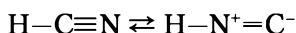
CS_2 вступает в реакции комплексообразования. При этом он может связываться как донор через атом серы или же присоединяться по окислительному типу.

Важнейшей реакцией CS_2 является нуклеофильное присоединение к углеродному атому молекулы ионов SH^- в щелочной среде, что приводит к образованию тиокарбонатов:

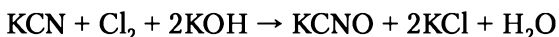
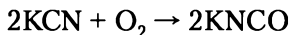


Синильная кислота HCN — чрезвычайно ядовитое газообразное вещество. Как и галогеноводороды, представляет собой ковалентное молекулярное соединение, способное смешиваться с водой в любых соотношениях. Водный раствор имеет слабокислую реакцию и называется циановодородной кислотой ($K = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

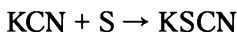
HCN имеет линейную структуру, которой соответствует таутомерная форма — изоцианид водорода:



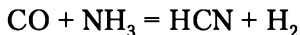
Соли HCN (цианиды) сильно гидролизованы. Цианиды обладают восстановительными свойствами. Окисляясь, они переходят в цианаты:



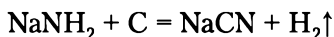
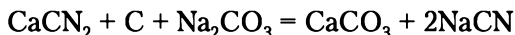
Если растворы цианидов нагревать в присутствии серы, то образуются **соданиды (тиоцианаты)**:



Синильная кислота получается взаимодействием CO и NH_3 под давлением в присутствии катализаторов:



Цианиды же получают сплавлением цианамиды кальция CaCN_2 с углем и Na_2CO_3 или же из амидов:



Цианид-ион имеет большое значение как лиганд. Образование цианистых комплексов почти полностью ограничено *d*-переходными металлами, а также цинком, кадмием и ртутью. В определении устойчивости этих комплексов важную роль играет π -связывание металл — CN .

Большинство цианидных комплексов имеет общую формулу $[\text{Me}^{n+}(\text{CN})_x]^{(x-n)-}$ и является анионами, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$.

Биологическая роль углерода. По содержанию в организме человека (21%) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов.

В медицинской практике находит применение уголь активированный, который используют как адсорбирующее и детоксицирующее средство при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях. Натрия гидрокарбонат (NaHCO_3) применяют внутрь как антацидное средство при повышенной

кислотности желудочного сока, наружно как антисептическое средство в водных растворах для полосканий, промываний, при ожогах.

23.3. Кремний

Историческая справка

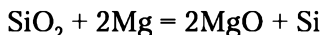
Впервые в элементарном виде кремний был получен в 1823 г. выдающимся шведским химиком И. Берцелиусом восстановлением SiF_4 металлическим калием.

Кремний — аналог углерода, однако отличается от него меньшей энергией ионизации, большей поляризуемостью атома и наличием вакантных d -орбиталей наружного уровня. Все это обуславливает отличие однотипных соединений кремния по сравнению с углеродом. Координационное число кремния равно 4, 5 и 6, из которых наиболее характерно 4.

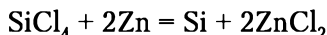
Для кремния, как и вообще для элементов третьего периода, $p\pi$ – $p\pi$ -связывание нехарактерно, поэтому sp - и sp^2 -гибридные состояния для него неустойчивы. Для него характерно sp^3 -гибридное состояние, поэтому в соединениях он может проявлять степени окисления +4 и –4.

Кремний в природе распространен в виде диоксида SiO_2 , называемого также кремниевым ангидридом, или кремнеземом. Кремнезем встречается в виде песка, кварца. Другую группу природных соединений кремния составляют силикаты — производные кремниевой кислоты. Наиболее распространены алюмосиликаты, к которым относятся полевошпат (альбит) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, полевошпат (ортоклаз) KAlSi_3O_8 , глина (каолин) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин NaAlSiO_4 и др.

Кремний получают восстановлением SiO_2 магнием:

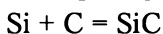
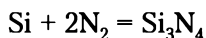
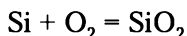
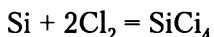
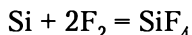


или цинком из SiCl_4 :

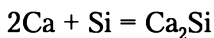


Свойства кремния и его соединений. Кремний образует две аллотропные модификации. В соответствии с sp^3 -гибридизацией наиболее устойчива алмазоподобная (кубическая) модификация. Кристаллы этой модификации имеют темно-серый металлический блеск, проводят электрический ток. Аморфный кремний — бурый порошок. Кристаллический кремний химически сравнительно инертен, в то время как аморфный более реакционноспособен.

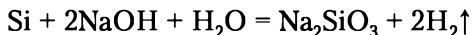
Кремний реагирует только с сильными окислителями и восстановителями. С фтором протекает реакция уже при обычных условиях, с кислородом и хлором — при 400–600°C. При очень высоких температурах кремний способен непосредственно соединяться с углеродом и азотом:



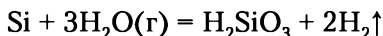
Кремний растворим во многих металлах. С некоторыми из них — Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag — химически не взаимодействует. С другими же металлами, например Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi, реагирует с образованием силицидов:



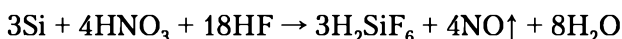
Щелочи взаимодействуют с кремнием, окисляя его до солей кремниевой кислоты. При этих реакциях выделяется и водород:



С водой при обычной температуре кремний не взаимодействует, но при высоких температурах протекает реакция

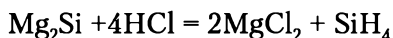


В кислородсодержащих кислотах кремний пассивируется, взаимодействует лишь в смеси HF и HNO₃.



Силициды — соединения кремния с металлами, которые по структуре и свойствам отличаются от карбидов. Тип связи в силицидах изменяется от ионно-ковалентного до металлического. *s*-Элементы 1-й и 2-й групп, а также *d*-элементы 11-й и 12-й групп обладают свойствами полупроводников (полупроводники — вещества, характеризующиеся увеличением электрической проводимости с ростом температуры).

В зависимости от преобладания в силицидах того или иного типа связи свойства их изменяются от металлических к полупроводниковым. Силициды, характеризующиеся высоким содержанием кремния, проявляют высокую кислото- и термическую устойчивость, на чем и основано их применение для получения жаростойких и кислотоупорных материалов. В химическом отношении силициды в сравнении с карбидами более инертны. Лишь силициды лития и щелочно-земельных металлов разлагаются водой и кислотами с образованием водорода и смеси силанов:

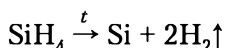


Соединения с водородом (**силаны**) образуют гомологический ряд общей формулы Si_{*n*}H_{2*n*+2}: SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, Si₄H₁₀ и др.

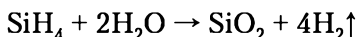
Поскольку кремний характеризуется меньшей электроотрицательностью, чем углерод, то он не образует очень длинных цепей. Если энергия связи C—C равна 347,69 кДж/моль, то таковая для связи Si—Si равна 174,56 кДж/моль.

Устойчивость силанов уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле.

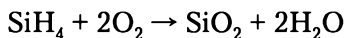
Все силаны обладают характерным запахом и очень ядовиты. По сравнению с соответствующими углеводородами они термически менее устойчивы и при нагревании разлагаются:



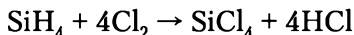
Под действием воды также происходит их разложение:



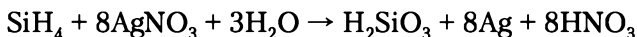
С концентрированной H_2SO_4 силаны не реагируют. Они легко окисляются до H_2O и SiO_2 кислородом, могут самопроизвольно загораться на воздухе:



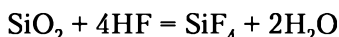
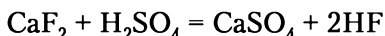
Взаимодействие силана SiH_4 с хлором протекает со взрывом:



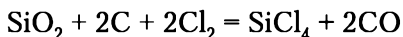
Силан восстанавливает MnO_4^- до MnO_2 , Fe^{3+} до Fe^{2+} , Ag^+ до Ag и т.д.:



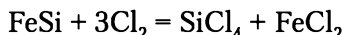
Соединения с галогенами более устойчивы, чем силаны. Тетрафторид SiF_4 получают действием концентрированной H_2SO_4 на смесь SiO_2 и CaF_2 :



SiCl_4 получают действием газообразного хлора на смесь SiO_2 с углеродом при нагревании:

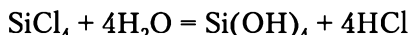
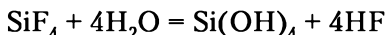


или действием хлора на ферросилиций:

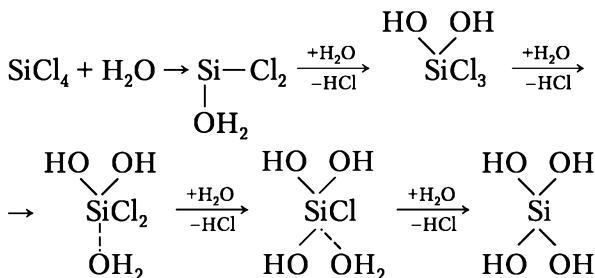


SiF_4 — бесцветный газ с резким запахом, а SiCl_4 — бесцветная прозрачная жидкость с $T_{\text{кип}} = 57,6^\circ\text{C}$.

В водных растворах SiF_4 и SiCl_4 подвергаются гидролитическому расщеплению с выделением соответственно HF и HCl :



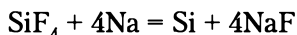
Гидролиз SiCl_4 протекает за счет последовательного присоединения молекул воды с последующим отщеплением галогеноводорода вплоть до образования $\text{Si}(\text{OH})_4$:



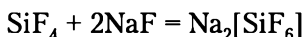
Молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ далее полимеризуются с образованием H_2SiO_3 .

Из схемы гидролиза ясно, что координационное число кремния повышается с 4 до 5 при образовании промежуточного соединения, что объясняется возникновением трехцентровой связи.

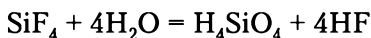
SiF_4 — слабый окислитель, взаимодействуя со щелочными и щелочно-земельными металлами, восстанавливается до Si:



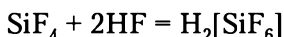
SiF_4 отличается от всех остальных галогенидов тем, что его кислотные свойства проявляются не только при гидролизе, но и при взаимодействии с основными фторидами, сопровождающимися образованием гексафторсиликатов:



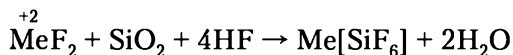
Гексафторсиликат-анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ устойчив в водных растворах и соответствует гексафторкремниевой кислоте, которая получается при гидролизе SiF_4 :



Образующаяся HF далее взаимодействует с еще непрореагировавшим SiF_4 с образованием гексафторкремниевой кислоты:



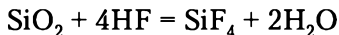
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ существует только в водных растворах. Гексафторсиликаты обычно получают действием HF на смесь SiO_2 и соответствующего фторида по общей схеме



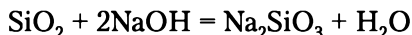
Оксид кремния(IV), или диоксид кремния, SiO_2 широко распространен в природе в виде модификаций, из которых большое значение имеют кварц (так называемые кварцевые пески, жильный кварц, песчаники), а также кристобалит и тридимитит. Атом кремния в этих минералах всегда окружен по тетраэдру четырьмя атомами кислорода, но связи имеют заметно ионный характер. Эти модификации SiO_2 отличаются друг от друга характером расположения кремнекислородных тетраэдров в пространстве: кварц и тридимитит имеют гексагональную структуру, а кристобалит — кубическую.

Кремнезем тугоплавок, отличается высокой твердостью и химической стойкостью.

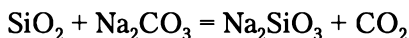
В воде SiO_2 практически нерастворим. Из кислот на него действует только плавиковая:



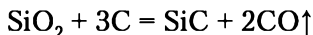
Щелочи взаимодействуют с SiO_2 с образованием силикатов — солей кремниевой кислоты:



При сплавлении с карбонатами диоксид кремния вытесняет CO_2 , так как CO_2 более летуч:



При накаливании смеси SiO_2 с C до 2000°C образуется карбид кремния SiC, называемый карборундом:

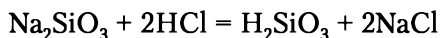


Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние, которое отличается от кристаллических модификаций тем, что в нем тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно.

SiO_2 широко применяется в силикатной промышленности при производстве стекла, керамики, бетонных изделий, силикатного кирпича и др.

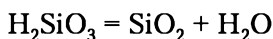
Диоксид кремния — кислотный оксид. Ему соответствуют слабые кремниевые кислоты, объединяемые общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В свободном состоянии выделены ортокремниевая H_4SiO_4 , метакремниевая (или кремниевая) H_2SiO_3 и несколько других кислот.

При подкислении водного раствора силиката натрия выделяется свободная кремниевая кислота:

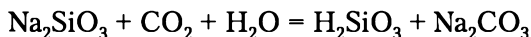


Метакремниевая кислота H_2SiO_3 в свежее охлажденном виде представляет собой студенистое вещество, отвечающее формуле $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$.

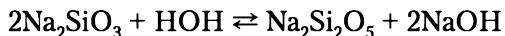
Кислота H_2SiO_3 термически неустойчива и при нагревании легко разлагается на SiO_2 и воду:



Кремниевая кислота слабее угольной, которая вытесняет H_2SiO_3 из водных растворов ее солей:



Растворимые в воде соли кремниевой кислоты имеют в водных растворах щелочную реакцию, что обусловлено их гидролитическим расщеплением, в результате которого образуются соли поликремниевых кислот:



Кремниевую кислоту нельзя получить в чистом виде. При осаждении в водных растворах она образует коллоидный раствор, или золь, который существует очень малый промежуток времени. Золь далее коагулирует, и образуется гель. При высушивании геля образуются продукты с пористой структурой — силикагели, применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

Соли кремниевой кислоты — силикаты, за исключением силикатов натрия и калия, нерастворимы в воде. Для качественного обнаружения растворимых силикатов применяется следующая реакция:



Происходит образование характерного осадка (гель кремниевой кислоты).

Водные растворы Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 называют **жидким стеклом** и применяют для изготовления кислотоупорного цемента и бетона. При нагревании смесей многих силикатов с диоксидом кремния получаются аморфные сплавы — стекла.

Поликремниевые кислоты обычно рассматриваются как производные от орто- и метакремниевых кислот или от обеих кислот одновременно (рис. 23.6).

Производные от метакремниевой кислоты соответственно называют ди-, три-, тетра- и т.д. метакремниевыми кислотами.

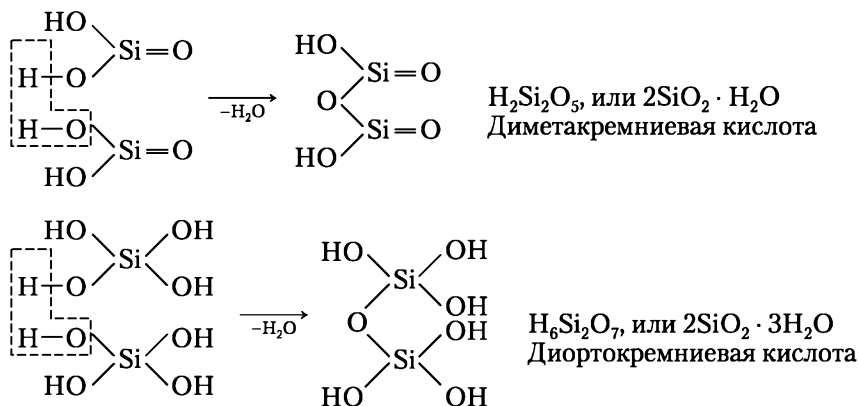


Рис. 23.6. Примеры образования поликремниевых кислот

Кислоты, образованные от ортокремниевой кислоты, также называют ди-, три-, тетра- и т.д. ортокремниевыми кислотами.

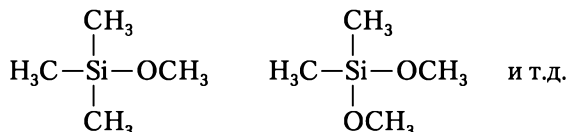
Силикаты широко распространены в природе. Состав природных силикатов в основном выражается сложными формулами, поэтому их обычно изображают в виде всех оксидов, образующих силикат: каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, белая слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$.

Из алюмосиликатов большое значение имеют **цеолиты**, состав которых выражается общей формулой $\text{Me}_x\text{Э}_y\text{O}_{2y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Me — Ca, Na (реже Ba, Sr, K), Э — Si и Al в переменном соотношении.

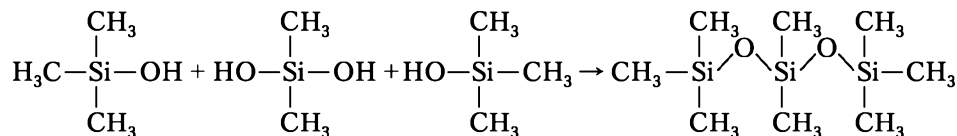
Цеолиты способны обменивать воду на другие вещества (NH_3 , спирт и т.д.), поэтому они используются в качестве так называемых **молекулярных сит**. Молекулярные сита поглощают вещества, молекулы которых могут войти в их полости, что находит широкое применение для разделения газообразных веществ, осушки газов и жидкостей. В цеолитах одни катионы могут замещаться другими, поэтому их используют в качестве ионообменников — катионитов.

Кроме неорганических соединений значительный интерес представляют кремнийорганические соединения. В настоящее время к кремнийорганическим соединениям относят лишь те, для которых характерна связь Si—C: тетраметилсилиций $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, тетраэтилсилиций $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

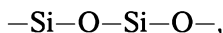
Кроме таких соединений, известны и кремнийорганические соединения, которые могут быть представлены в виде сложных эфиров:



При гидролизе этих соединений получают гидроксильные производные, которые далее могут конденсироваться с образованием полимерных соединений:



Высокомолекулярные соединения, содержащие группировки



называют **силиконами**. В зависимости от отношения числа органических радикалов R к числу атомов кремния (R/Si) получают продукты с широким интервалом свойств. Так, при $R/\text{Si} > 2$ получаются вязкие жидкости (силиконовые масла), при $R/\text{Si} \approx 2$ — эластичные каучукоподобные массы, а при $R/\text{Si} < 2$ — твердые вещества с различной степенью жесткости.

23.4. Подгруппа германия

Историческая справка

Существование германия (экасилиция) было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г. В 1886 г. К. Винклер при исследовании минерала аргиродита выделил этот элемент и изучил его свойства. Олово и свинец известны с древних времен.

Германий, олово и свинец относятся к редким элементам.

Элементы подгруппы германия представляют собой полные электронные аналоги. У них, так же как у углерода и кремния, валентными являются ns^2np^2 -электроны, однако от Ge к Pb уменьшается роль внешних ns^2 -электронов в образовании химических связей. В отличие от углерода эти элементы не образуют $p\pi-p\pi$ -связей.

Для германия более характерна степень окисления +4, для свинца — +2.

Олово может проявлять степень окисления и +2, и +4, хотя соединения Sn⁺⁴ более устойчивы.

Свойства германия, олова, свинца и их соединений. В ряду Ge — Sn — Pb с увеличением металлических радиусов возрастают металлические свойства, однако типичные для металлов свойства у них выражены довольно слабо. Это особенно характерно для германия, который по электрическим свойствам является полупроводником. Олово и свинец по электрической проводимости также сильно уступают другим металлам.

Германий очень хрупок, имеет алмазоподобную решетку, внешне похож на типичные металлы своим серебристо-белым цветом.

Олово полиморфно: оно существует в двух модификациях. β -Модификация (белое олово) характеризуется тетрагональной структурой с октаэдрической координацией атомов. При охлаждении β -модификация переходит в α -модификацию (серое олово), которое имеет алмазоподобную структуру. α -Олово — полупроводник.

Свинец имеет типичную для металлов структуру гранецентрированного куба.

При обычной температуре германий и олово устойчивы к кислороду, однако при высокой температуре они окисляются с образованием оксидов ЭO_2 ; свинец на воздухе постепенно покрывается оксидной пленкой PbO , предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Со всеми галогенами Ge, Sn и Pb взаимодействуют с образованием соединений типа ЭHal_4 , однако тетрагалогениды свинца неустойчивы и разлагаются до PbHal_2 .

Вода при обыкновенной температуре не действует на германий и олово. Свинец под действием воды, особенно при нагревании, постепенно подвергается окислению, поскольку вода частично растворяет защитную пленку оксида.

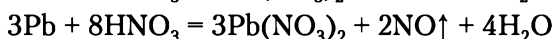
В ряду стандартных электродных потенциалов Sn и Pb расположены непосредственно перед водородом, а Ge — между Cu и Ag. По этой причине эти элементы по-разному относятся к действию кислот. Так, германий не взаимодействует с разбавленными кислотами HCl и H₂SO₄. Из-за образования на поверхности свинца нерастворимых пленок PbCl₂ и PbSO₄ он проявляет устойчивость к разбавленным HCl и H₂SO₄. Олово в разбавленных кислотах растворяется очень медленно.

Германий и олово очень медленно реагируют на холоде с концентрированной H₂SO₄, однако при нагревании реакция ускоряется:



Окислению свинца в этом случае препятствует образование нерастворимой сульфатной пленки PbSO₄.

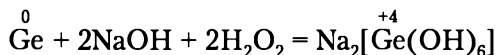
Разбавленная азотная кислота взаимодействует только с оловом и свинцом, восстанавливаясь до NO:



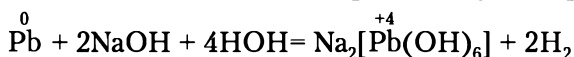
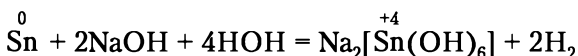
Растворение германия и олова в концентрированной HNO₃ сопровождается образованием германиевой и оловянной кислот соответственно:



Германий не взаимодействует с растворами чистых щелочей, но легко реагирует с ними в присутствии H₂O₂:



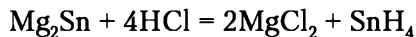
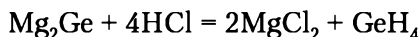
Олово и свинец при нагревании растворяются в водных растворах щелочей с образованием соответствующих солей комплексных анионов и выделением H₂:



Гидриды элементов подгруппы германия немногочисленны и малоустойчивы, что объясняется малой прочностью связи Э—H. В ряду GeH₄ — SnH₄ — PbH₄ устойчивость настолько понижается, что о существовании PbH₄ можно судить лишь на основании теоретических расчетов, ибо на практике он не получен. GeH₄ (герман) и SnH₄ (станнан) представляют собой бесцветные газы, легко разлагающиеся уже при комнатной температуре (SnH₄) или при нагревании (GeH₄), образуя на стенках реакционного сосуда металлическое зеркало:



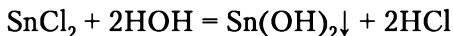
GeH₄ и SnH₄ можно получить действием разбавленных кислот на интерметаллические соединения — германиды и станныды:



Соединения с галогенами отвечают общим формулам ЭHal_2 и ЭHal_4 .

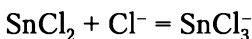
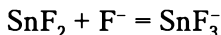
Дигалогениды германия устойчивы. GeF_2 — белое кристаллическое вещество полимерной структуры с фторными мостиками, где Ge имеет координационное число 5 и конфигурацию, близкую к тригональной бипирамидальной.

Из двух наиболее важных соединений олова SnF_2 очень плохо растворим в воде, а SnCl_2 водой гидролизует до основания. Раствор при этом имеет кислую реакцию:

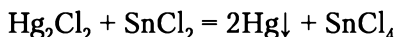
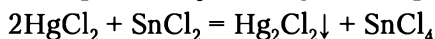
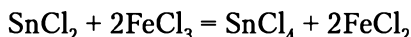


Для предотвращения гидролиза к его раствору добавляют соляную кислоту.

В присутствии избытка галогенид-ионов в растворе SnF_2 и SnCl_2 растворяются с образованием анионов:



SnCl_2 — восстановитель, что можно проиллюстрировать реакциями

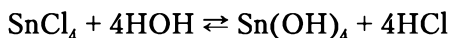


Из галогенидов свинца важное значение имеют PbCl_2 и PbI_2 . В виде белого осадка PbCl_2 выпадает при действии на растворы солей Pb^{2+} соляной кислотой и растворами хлоридов. В горячей воде растворимость PbCl_2 повышается. Образование PbCl_2 используется в аналитической химии для обнаружения ионов Pb^{2+} . PbI_2 также нерастворим в холодной воде, но растворяется в горячей, образуя бесцветный раствор. Обычно это соединение осаждается в виде золотисто-желтых кристаллов.

Галогениды типа ЭHal_4 имеют форму тетраэдра с атомом Pb, Sn или Ge в центре. Устойчивость этих соединений значительно падает в ряду $\text{GeHal}_4 - \text{SnHal}_4 - \text{PbHal}_4$. Тетрабромид и тетраиодид свинца не описаны.

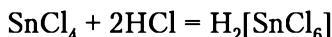
Тетрагалогениды, за исключением GeF_4 и PbF_4 , имеют молекулярную решетку и, как правило, координационно ненасыщены, чем и объясняется их химическая активность.

Наибольший интерес представляет SnCl_4 , являющийся в обычных условиях жидкостью, дымящейся на воздухе вследствие гидролиза. В водных растворах конечным продуктом гидролиза является α -оловянная кислота:



которая за счет полимеризации переходит в гидратированные оксиды состава $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Механизм гидролиза SnCl_4 аналогичен гидролизу SiCl_4 (см. параграф 16.3).

SnCl_4 взаимодействует с HCl с образованием комплексной гексахлорооловянной, или оловохлористоводородной, кислоты:

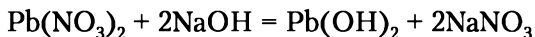
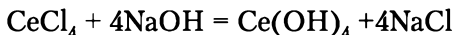
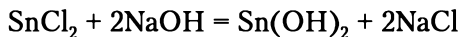


Анионный комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ образует соли со многими металлами и катионом аммония.

Для элементов подгруппы германия известны два типа оксидов: ЭО и ЭО₂, в которых степень окисления соответственно равна +2 и +4.

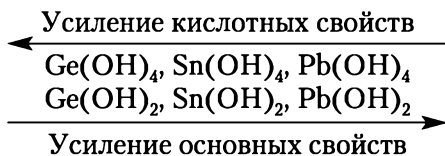
При прокаливании Ge, Sn, Pb на воздухе образуются GeO₂, SnO₂ и PbO, остальные оксиды получают косвенным путем.

Все оксиды ЭО и ЭО₂ амфотерны с преобладанием основных свойств у ЭО и кислотных — у ЭО₂. В воде эти оксиды не растворяются, поэтому соответствующие им гидроксиды Э(ОН)₂ и Э(ОН)₄ могут быть получены действием щелочей на растворы соответствующих соединений Ge, Sn и Pb:



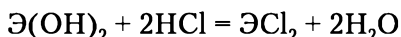
Гидроксиды выделяются в виде аморфных осадков белого цвета, за исключением коричневого Ge(ОН)₂ и бурого Pb(ОН)₄. В воде Ge(ОН)₄ заметно растворим, остальные же растворимы очень мало.

По химическим свойствам все гидроксиды амфотерны. Преобладание кислотных или основных свойств ясно из следующего сопоставления:



Наиболее отчетливо кислотные свойства выражены у Ge(ОН)₄, хотя он является очень слабой кислотой. Основные свойства отчетливо выражены у Pb(ОН)₂, водные растворы которого имеют заметную щелочную реакцию.

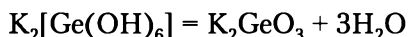
Амфотерность гидроксидов проявляется в их отношении к действию кислот и щелочей: при действии на них щелочей образуются соли кислот типа H₂ЭО₂, H₂ЭО₃ или [Э(ОН)₄]²⁻, [Э(ОН)₆]²⁻, а при действии кислот — соли этих элементов с катионами Э²⁺ или Э⁴⁺:



Если в комплексных солях типа K₂[Э(ОН)₄] Э представляет Ge, Sn или Pb, то они соответственно называются тетрагидроксогерманаты(II), тетрагидроксостанаты(II) или тетрагидроксоплюмбаты(II). Соли кислот типа H₂ЭО₃ называются соответственно гидроксогерманаты(IV), гидроксостанаты(IV) и гидроксоплюмбаты(IV). Они могут быть получены действием щелочей на свежеполученные гидроксиды Э(ОН)₄:



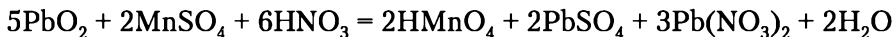
Таким образом, гексагидроксоли отвечают соответствующим гексагидроксокислотам H₂[Э(ОН)₆]. Гексагидроксоли обладают основными свойствами. Они при нагревании до 100—150°C теряют воду, переходя в безводные соли, например:



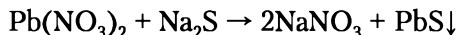
Гидратные формы Э(ОН)₂ и Э(ОН)₄ являются простейшими. В действительности же осадки гидроксидов содержат переменные количества воды,

и их состав выражается более общими формулами $x\text{ЭО} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $x\text{ЭО}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

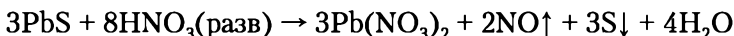
Все соединения Pb^{4+} — сильные окислители, что особенно проявляется в кислой среде. Так, при нагревании PbO_2 окисляет в кислой среде Mn^{2+} до перманганат-иона MnO_4^- :



Большинство соединений Pb^{2+} (PbCl_2 , PbI_2 , PbSO_4 , PbS) нерастворимы в воде. Для качественного обнаружения ионов олова(II) применяют реакцию



Данная реакция является специфической на ионы тяжелых металлов и всегда используется для их обнаружения в лекарственных препаратах. PbS — черный осадок, нерастворим в кислотах и щелочах, но растворим в азотной кислоте:



Наблюдается образование желтой опалесценции¹.

$\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ — ацетат свинца — одна из немногих хорошо растворимых в воде солей Pb^{2+} , имеет сладкий вкус, поэтому называется свинцовым сахаром. Обычно получают из оксида свинца PbO .

Соединения свинца характеризуются высокой токсичностью.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки элементов рассматриваемой группы — $...ns^2np^2$. На p -подуровне имеется вакантная орбиталь, на которую может переходить один из спаренных s -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной четырьмя неспаренными электронами. Это является причиной того, что у атома углерода число орбиталей внешнего уровня соответствует числу неспаренных электронов, и поэтому для углерода способность присоединять или отдавать электроны выражена в одинаковой степени. Именно поэтому атомы углерода способны соединяться между собой с образованием линейных и циклических цепочечных структур, что является основой всех органических соединений.

Для кремния также характерно четырехвалентное состояние, а для Ge , Sn и Pb — двух- и четырехвалентные состояния.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 14-й группы (укажите положение в периодической системе элементов, электронные формулы атомов, проявляемые степени окисления и валентности).

2. Назовите аллотропные модификации углерода.

3. Назовите особенности строения кремниевой кислоты.

4. В чем заключается биологическая роль углерода?

5. В чем заключается особенность электронного строения элементов подгруппы германия?

6. Приведите реакции обнаружения ионов Sn^{2+} и Pb^{2+} .

¹ Опалесценция — оптическое явление, заключающееся в резком усилении рассеяния света за счет выделения чистых веществ, в данном случае элементарной серы.

Глава 24

ЭЛЕМЕНТЫ 15-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 15-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 15-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 15-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 15-й группы;

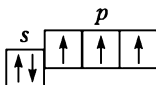
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 15-й группы.

24.1. Общая характеристика

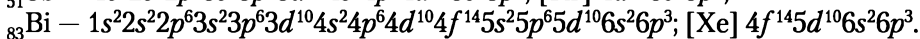
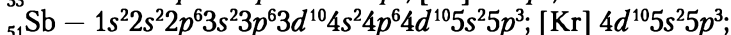
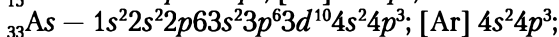
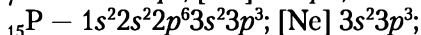
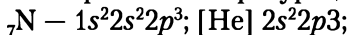
Элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi составляют 15-ю группу периодической системы.

В своей наружной электронной оболочке атомы этих элементов содержат пять электронов, которые имеют конфигурацию ns^2np^3 и распределены следующим образом:



Предвнешняя оболочка азота содержит два электрона, фосфора — восемь, а мышьяка, сурьмы и висмута — по 18.

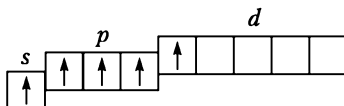
Электронные конфигурации представлены ниже:



Согласно электронным конфигурациям азот и фосфор относят к типическим элементам, а мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка.

Наличие трех неспаренных электронов во внешней электронной оболочке говорит о том, что в нормальном, невозбужденном состоянии атомы элементов данной группы имеют ковалентность 3. Внешняя электронная оболочка азота состоит только из двух подуровней — $2s$ и $2p$. У атомов же остальных элементов этой группы на внешних электронных оболочках имеются вакантные ячейки d -подуровня. Следовательно, один из s -элек-

тронов внешнего слоя при возбуждении может переходить на *d*-подуровень того же уровня, что приводит к образованию пяти неспаренных электронов:



Таким образом, фосфор, мышьяк и сурьма в возбужденном состоянии имеют пять неспаренных электронов, и ковалентность их в этом случае равна 5. Для атома азота такой процесс исключается ввиду отсутствия *d*-подуровня.

Важнейшие характеристики элементов приведены в табл. 24.1.

Таблица 24.1

Физические константы *p*-элементов 15-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Условные радиусы ионов, нм		Ионизационный потенциал $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	Атомный объем в твердом состоянии, см ³
				Ξ^{3-}	Ξ^{5+}		
N	14,01	0,077	0,071	0,148	0,015	14,53	13,60
P	30,97	0,110	0,130	0,186	0,035	10,49	17,00
As	74,92	0,121	0,148	0,192	0,047	9,82	13,08
Sb	121,70	0,141	0,161	0,208	0,062	8,64	18,20
Bi	208,98	—	0,182	0,213	0,074	7,30	21,30

От азота к висмуту радиусы атомов и ионов Ξ^{3-} , Ξ^{5+} увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются от N к Bi, а окислительные ослабевают.

Имея на наружной оболочке по пять электронов, атомы в своих соединениях могут проявлять степени окисления -3 и $+5$. Остальные элементы этой группы, за исключением висмута, характеризуются как неметаллы. С водородом азот, фосфор и мышьяк образуют полярные соединения типа RH_3 , проявляя отрицательную степень окисления, равную -3 . Однако способность к присоединению электронов выражена у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов 16-й и 17-й групп. С более электроотрицательными элементами, например с кислородом, они образуют оксиды типа R_2O_3 , проявляя высшую положительную степень окисления, равную $+5$.

Внутри группы от азота к висмуту убывают неметаллические свойства и возрастают металлические свойства. У сурьмы эти свойства выражены в одинаковой степени, а у висмута преобладают типичные металлические свойства. За исключением азота, кристаллическая решетка рассматриваемых элементов ромбоэдрическая. Фосфор, мышьяк и сурьма образуют несколько аллотропических видоизменений.

24.2. Азот

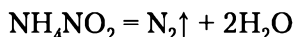
Историческая справка

Азот был открыт Д. Резерфордом в 1772 г. В 1777 г. А. Л. Лавуазье, изучив некоторые свойства этого газа, назвал его азотом (от греч. *azote* — не поддерживающий жизни).

Азот составляет около 4/5 атмосферного воздуха, т.е. 78,2% по объему. Из соединений азота наибольшее значение имеет NaNO_3 — чилийская селитра, образующая большие залежи на тихоокеанском побережье Чили.

Остальные неорганические соединения в природе в больших количествах не встречаются. Содержание связанного азота в почве незначительно. Он входит в состав аминокислот.

В лаборатории азот можно получить из нитрита аммония термическим разложением:



В промышленности азот получают из сжиженного воздуха, который подвергается фракционированной перегонке. При этом вначале выделяется азот ($T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$), так как температура кипения кислорода значительно выше ($T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$). Полученный таким путем азот содержит примесь кислорода, от которого избавляются пропусканием смеси газов через трубку с раскаленными докрасна медными стружками. Кислород, соединяясь с медью, образует оксид меди(II) CuO .

Свойства азота. Молекула азота двухатомна. При обычных условиях это газ без цвета, запаха и вкуса. В 100 мл воды при 0°C растворяется 2,33 мл азота. Молекула азота весьма устойчива и не распадается на атомы даже при очень высоких температурах (при 3000°C всего 0,1%). Вследствие такой устойчивости или инертности своих молекул азот является одним из элементов с самой низкой реакционной способностью, уступая лишь только благородным газам. Инертность — свойство молекул N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$), поскольку атомарный азот весьма реакционноспособен.

В молекуле N_2 между атомами азота осуществляется тройная связь, длина которой равна 0,1095 нм. Ионизационный потенциал молекулы N_2 очень высок и составляет 15,6 В. Молекула N_2 слабо поляризуема.

Атом азота может достроить свою электронную оболочку следующим образом:

а) присоединением трех электронов, что приведет к образованию нитрид-иона N^{3-} . Этот ион обнаруживается только в солеобразных нитридах наиболее электроположительных металлов;

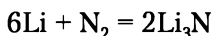
б) образованием простых двухэлектронных связей, как в NH_3 , или кратных, как в $\text{N}\equiv\text{N}$ или NO_2 ;

в) образованием двухэлектронных связей и увеличением числа электронов (комбинация первых двух способов), как в NH_2 или NH^{2-} ;

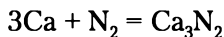
г) образованием двухэлектронных связей, что характерно для тетраэдрического иона $[\text{NH}_4]^+$.

Известны также соединения азота, в которых валентная оболочка азота остается недостроенной: NO , $\text{R}_2\text{N}=\text{O}$.

При обычных условиях азот реагирует только с литием и не реагирует ни с одним из остальных металлов и неметаллов:



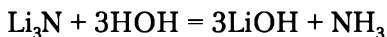
При нагревании азот взаимодействует и с другими металлами, образуя нитриды:



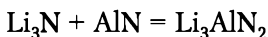
Свойства нитридов в целом закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы элементов. Например, в малых периодах свойства нитридов изменяются от основных к кислотным через амфотерные:

$\text{Na}_3\text{N}, \text{Mg}_3\text{N}_2$	AlN	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{P}_3\text{N}_5, \text{S}_3\text{N}_4, \text{Cl}_3\text{N}$
<i>основные</i>	<i>амфотерные</i>	<i>кислотные</i>

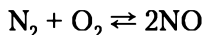
Нитриды, образованные s-элементами I и II групп, — кристаллические вещества, характеризующиеся высокой химической активностью. Так, при действии воды они разлагаются, образуя щелочь и аммиак:



Такие нитриды, как BN, AlN, Si_3N_4 , Ge_3N_4 , — высокоплавкие полимерные соединения. Нитриды d-элементов химически стойки, не разрушаются водой, кислотами, устойчивы к окислению на воздухе. Нитриды основного и кислотного типов могут взаимодействовать друг с другом с образованием смешанных нитридов:

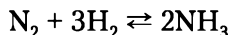


При высоких температурах и в присутствии катализаторов активность азота значительно увеличивается, и он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Восстановительные свойства нейтрального атома выражены незначительно. Так, взаимодействие нейтрального азота с кислородом протекает при очень высокой температуре, что объясняется большой величиной ионизационного потенциала нейтрального азота. Обратимая реакция



начинает заметно протекать лишь при температуре 1500°C. Трудность окисления азота такими окислителями, как Cl_2 , O_2 , O_3 , ClO_3^- , F_2 и др., объясняется очень высокой энергией термической диссоциации его молекулы на атомы, а это в свою очередь обусловлено тройной ковалентной связью.

Взаимодействие азота с водородом протекает по реакции



Эта реакция обратимая, и поэтому температурный фактор и давление играют существенную роль в смещении равновесия.

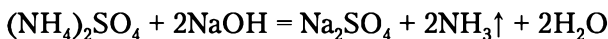
Основное применение азот находит в производстве аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений.

24.3. Аммиак

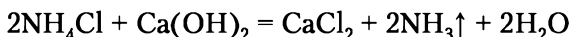
Аммиак впервые был синтезирован из азота и водорода. Установлено, что для оптимального протекания реакции необходимыми условиями являются давление $2 \cdot 10^4$ кПа, температура 500°C и присутствие соответствующего катализатора. Реакция экзотермична, поэтому согласно принципу Ле Шателье равновесие реакции будет смещено вправо тем больше, чем ниже температура. Образование аммиака сопровождается уменьшением объема, так как из четырех объемов реакционной смеси (3H_2 и 1N_2) получается только два объема аммиака.

Следовательно, с уменьшением объема уменьшается и давление. Для сдвига равновесия вправо, т.е. в сторону образования аммиака, необходимо поддерживать высокое давление. Для увеличения скорости реакции используют катализатор.

В лабораторных условиях аммиак получают нагреванием соли аммония со щелочью:



или хлорида аммония с гашеной известью:



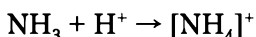
Аммиак — бесцветный газ с характерным удушливым запахом. Очень легко растворим в воде (в 1 л воды при 0°C растворяется 1150 л NH_3). Раствор аммиака, содержащий 10% NH_3 , называется нашатырным спиртом.

Из пяти электронов наружной оболочки азота в образовании химической связи с атомами водорода участвуют только три p -электрона (sp^3 -гибридизация), а неподеленная пара электронов отчетливо ориентирована в пространстве. Поэтому молекула NH_3 — резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью. Собственная ионизация NH_3 очень мала:



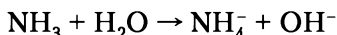
Ионное произведение $[\text{NH}_4]^+[\text{NH}_2]^-$ составляет всего $2 \cdot 10^{-33}$ (при -50°C).

Нейтральная молекула аммиака, присоединяя ион H^+ , превращается в положительный однозарядный ион — катион аммония:



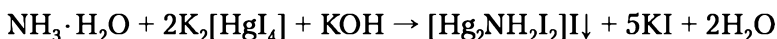
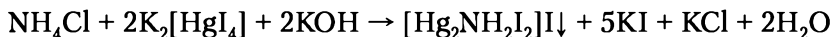
Молекула аммиака, предоставляя свою пару электронов, является донором электронов, а ион водорода — акцептором. Эта разновидность ковалентной связи называется донорно-акцепторной. При взаимодействии протона с молекулой аммиака положительный заряд его равномерно распределяется по всему иону аммония. По этому механизму аммиак реагирует с водой, а также с любым другим веществом, способным отщеплять протоны, в частности с кислотами. Во всех этих реакциях аммиак проявляет основные свойства.

Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию, так как присоединение иона H^+ приводит к увеличению концентрации ионов OH^- :



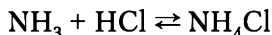
При взаимодействии ионов NH_4^+ и OH^- вновь образуются NH_3 и H_2O , т.е. ионное соединение NH_4OH (гидроксид аммония) не образуется. Правильнее считать, что между NH_3 и H_2O существует водородная связь.

Для качественного обнаружения аммиака и его солей применяется реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$):



В результате образуется желто-бурый осадок $[\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{I}_2]\text{I}$ — иодид диiodо-амидодиртути(II).

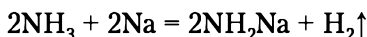
Газообразный аммиак взаимодействует и с кислотами, образуя соли аммония:



Поскольку кислоты отщепляют протон легче, чем вода, то концентрация ионов NH_4^+ в растворе значительно больше. Водный раствор аммиака — слабое основание.

Соли аммония могут быть получены не только взаимодействием газообразного аммиака с кислотами, но и водных растворов аммиака с кислотами.

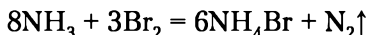
Сухой аммиак способен взаимодействовать с металлами. При этом атомы водорода могут замещаться на металл с образованием амидов, например для натрия:



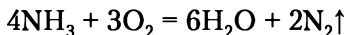
Эта реакция указывает на то, что газообразный аммиак обладает кислотными свойствами, которые в целом выражены очень слабо.

Аммиак является восстановителем. Эти свойства аммиака можно объяснить тем, что азот находится в состоянии степени окисления -3 и может легко отдавать электроны и окисляться до N_2 или N(II) :

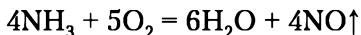
а) галогены обычно окисляют аммиак до свободного азота:



б) в смеси с кислородом аммиак горит зеленовато-желтым пламенем:

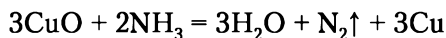


в) если взаимодействие с кислородом протекает в присутствии катализатора, то окисление NH_3 сопровождается образованием оксида азота(II):

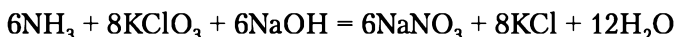


Эта реакция имеет важное практическое значение, так как лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты.

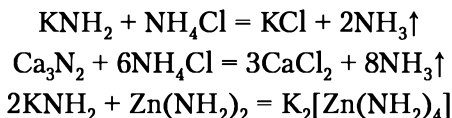
Являясь восстановителем, аммиак энергично восстанавливает некоторые металлы из их оксидов:



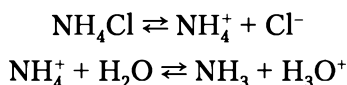
При 300°C аммиак взаимодействует с хлоратом калия, окисляясь до нитрат-иона:



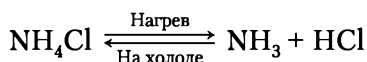
Жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель. Так, производные аммония NH_4^+ (например, NH_4Cl и NH_4NO_3) в жидком аммиаке ведут себя как кислоты, а производные NH_2^- (амиды) — как основания. Для иллюстрации этих свойств ниже приведены некоторые реакции:



Жидкий аммиак широко используется в промышленности. Устойчивые кристаллические соли тетраэдрического иона NH_4^+ в большинстве растворимы в воде. В солях аммония катион NH_4^+ имеет заряд +1. Соли аммония — это кристаллические вещества, напоминающие по строению соли калия и рубидия. Они являются веществами ионного характера, почти полностью диссоциирующими на ионы:



В отличие от солей щелочных металлов соли аммония легко разлагаются при нагревании:



Однако при охлаждении аммиак и хлороводород вновь реагируют с образованием исходной молекулы NH_4Cl .

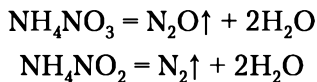
При обратимом разложении солей аммония, образованных нелетучими кислотами, улетучивается только аммиак, т.е. происходит частичное разложение:



В химическом отношении соли аммония очень реакционноспособны. Так, при нагревании с растворами гидроксидов соли аммония вступают в реакцию обмена, и при этом выделяется аммиак:

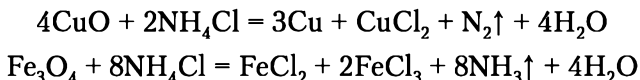


Соли аммония, в которых анион проявляет выраженные окислительные свойства, при нагревании подвергаются окислительно-восстановительным изменениям, вследствие чего разложение таких солей протекает необратимо:



При этом ион NH_4^+ окисляется, а анион — восстанавливается. Соли аммония находят широкое применение.

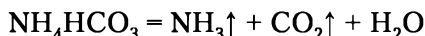
Хлорид аммония NH_4Cl (нашатырь) используют при паянии и лужении металлов, в изготовлении гальванических элементов. При соприкосновении нагретого металла с NH_4Cl происходит очистка поверхности его от пленки оксида:



В медицине NH_4Cl применяют при отеках сердечного происхождения, для усиления действия ртутных диуретиков. Обладает отхаркивающим действием.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нитрат аммония NH_4NO_3 применяют в качестве удобрений, причем в NH_4NO_3 , называемом аммиачной селитрой, содержание усвояемого азота выше, чем в других солях аммония. Нитрат аммония в сочетании с горючими веществами (например, углем и алюминием) используют в качестве взрывной смеси (аммоналы).

Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 применяют в хлебопечении (главным образом в кондитерском деле) для придания тесту необходимой пористости. Действие основано на способности его разлагаться с выделением газов, которые и придают пористость:



Гидразин $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ можно представить как производное аммиака, в котором один водород замещен группой —NH_2 . Степень окисления азота в этом соединении равна -2 . Гидразин — полярное соединение и имеет структуру, показанную на рис. 24.1.

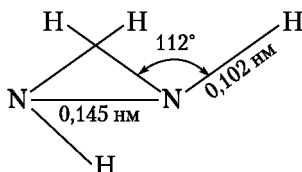
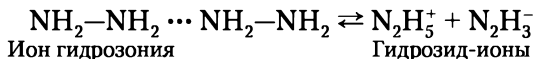
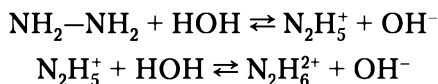


Рис. 24.1. Структура гидразина

В обычных условиях это бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$. Гидразин, будучи бифункциональным основанием, за счет собственной ионизации образует и катион, и анион:



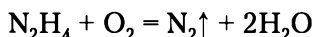
В водных растворах наблюдается ионизация:



Поэтому можно получить два ряда гидразиниевых солей: $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$. Соли катиона N_2H_5^+ устойчивы в водных растворах, а соли $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ сильно гидролизуются.

Гидразин и соли гидразоний-иона более устойчивы, чем аммиак и его соли.

На воздухе гидразин горит со значительным выделением теплоты:



Как сильный восстановитель он окисляется до N_2 в присутствии такого окислителя, как $KMnO_4$:



Гидроксиламин NH_2OH по своему составу и структуре занимает промежуточное положение между гидразином и пероксидом водорода (рис. 24.2). Степень окисления азота в этом соединении равна -1 .

NH₂OH можно получить восстановлением азотной кислоты в реакции электролиза:



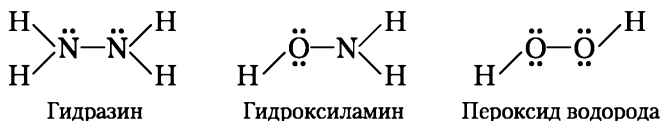
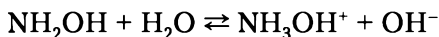
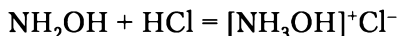


Рис. 24.2. Структура гидразина, гидроксиламина и пероксида водорода

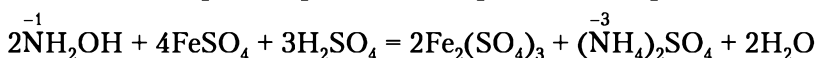
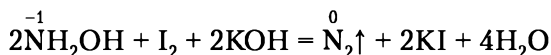
Гидроксиламин является более слабым основанием, чем NH_3 :



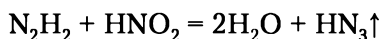
Взаимодействуя с кислотами, гидроксиламин образует устойчивые соли:



Гидроксиламин в кислой среде проявляет окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные:



Азотистоводородная кислота HNN_2 , или HN_3 , образуется при взаимодействии гидразина с азотистой кислотой:



Структура азотистоводородной кислоты и кислотного остатка азид-иона представлены на рис. 24.3.

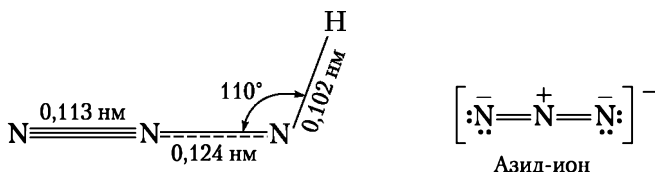
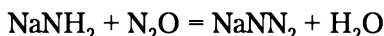


Рис. 24.3. Структура азотистоводородной кислоты и кислотного остатка азид-иона

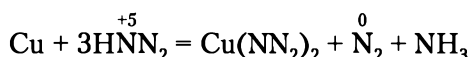
Для азид-иона характерна *sp*-гибридизация валентных орбиталей N^+ , что обуславливает линейную структуру.

По силе азотистоводородная кислота близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на HCl .

Для получения азидов обычно используют азид натрия, который образуется при действии N_2O или NaNO_3 на амид натрия:



Азид-ион обладает окислительными свойствами, напоминая HNO_3 . Так, если HNO_3 при взаимодействии с металлами восстанавливается до NO и H_2O , то азотистоводородная кислота восстанавливается до N_2 (нитрид азота) и NH_3 :

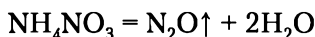


Азиды тяжелых металлов взрывчатые, поэтому, например, азид свинца $\text{Pb}(\text{NN}_2)_2$ применяется в детонаторах.

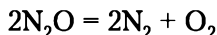
24.4. Оксиды азота

С кислородом азот образует следующие оксиды: оксид азота(I) N_2O оксид азота(II) NO , оксид азота(III) N_2O_3 , оксид азота(IV) NO_2 , оксид азота(V) N_2O_5 .

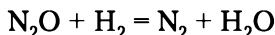
Оксид азота(I) N_2O получается при разложении нитрата аммония:



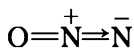
N_2O — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, хорошо растворим в воде. При $700^\circ C$ разлагается на азот и кислород:



Поэтому N_2O является окислителем по отношению ко всем веществам, которые непосредственно реагируют с кислородом:



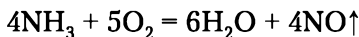
Оксид азота(I) имеет линейную структуру, которую можно представить так:



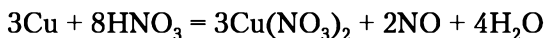
Атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона, образует две ковалентные связи с центральным атомом азота. За счет неспаренного электрона, оставшегося у центрального атома азота, образуется ковалентная связь со вторым атомом азота. Следовательно, внешние электронные уровни оказываются заполненными у центрального атома азота и атома кислорода. Однако у крайнего атома азота на внешнем уровне размещено только шесть электронов, следовательно, этот атом может быть акцептором еще одной электронной пары. В этом случае соседний с ним центральный атом может быть донором, так как обладает неподеленной парой электронов. Это приводит к образованию еще одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Такая связь в формуле обозначена стрелкой.

N_2O — физиологически активное соединение. Вдыхание малых доз оказывает опьяняющее действие — отсюда и название *веселящий газ*. В больших дозах вызывает потерю болевой чувствительности, благодаря чему и находит широкое применение в хирургической практике как анестезирующее средство в смеси с кислородом (газовый наркоз). Ценным качеством этого вещества является безвредность для организма.

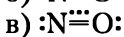
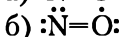
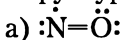
Оксид азота(II) NO в промышленности получают при каталитическом окислении аммиака:



В лаборатории NO может быть получен действием азотной кислоты 30–35%-ной концентрации на медь:



Структурная формула NO может быть представлена следующим образом:



В формуле (а) между атомами азота и кислорода образуются две ковалентные связи за счет двух p -электронов азота и двух p -электронов кислорода. У атома азота остается, кроме неподеленной пары, еще один p -электрон. В формуле (б) ковалентные связи образуются за счет одного p -электрона азота и трех электронов атома кислорода. И в том и в другом случаях число внешних электронов в молекуле NO — нечетное, что доказывается парамагнитными свойствами этого соединения.

Формула (в) включает обе предыдущие и показывает, что в молекуле NO существует трехэлектронная связь.

Согласно теории МО в молекуле NO один из электронов находится на $\pi_{\text{разр}}-2p$ -орбитали (рис. 24.4). При этом число связывающих электронов превышает число разрыхляющих на пять, т.е. порядок связи равен 2,5.

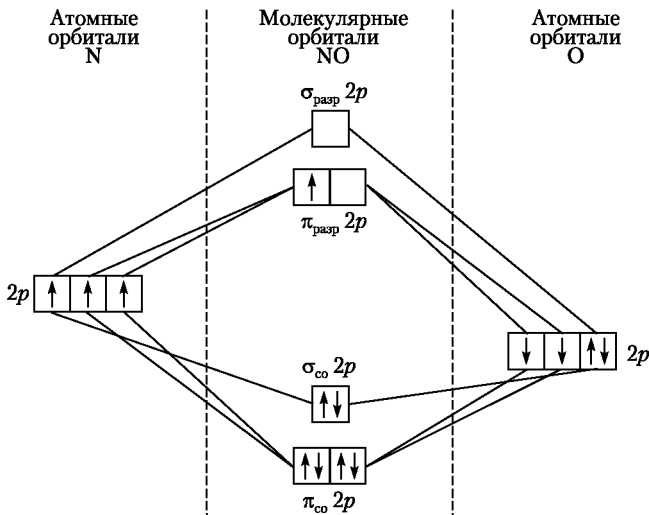
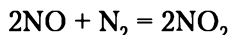


Рис. 24.4. Энергетическая схема образования молекулы NO

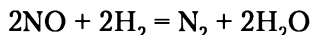
Рентгеноструктурный анализ показывает, что длина связи в NO меньше, чем это соответствовало бы двойной связи (например, в O_2), но больше, чем в молекуле N_2 . Энергия диссоциации NO на атомы равна 632 кДж/моль, что представляет собой промежуточное значение между соответствующими величинами для O_2 (498 кДж/моль) и N_2 (945 кДж/моль). В то же время энергия диссоциации NO очень близка к таковой для молекулярного иона кислорода O_2^+ (644 кДж/моль), в котором кратность связи равна 2,5.

NO — бесцветный газ, трудно сжижаемый. Плохо растворим в воде. Подобно N_2O оксид азота(II) относится к числу безразличных оксидов. NO обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Под действием кислорода воздуха он легко окисляется до NO_2 :

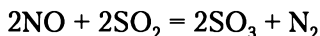


Поэтому чистый, бесцветный NO удастся получить только при полном отсутствии воздуха: малейшие следы O_2 приводят к появлению примеси бурого диоксида азота NO_2 .

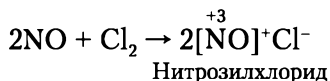
Смесь равных объемов NO и H_2 при нагревании взрывается:



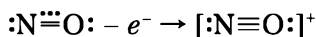
Будучи энергичным окислителем, NO окисляет SO₂ до SO₃:



При взаимодействии с сильными окислителями NO проявляет восстановительные свойства:



Оксид азота легко отщепляет неспаренный электрон с $\pi_{\text{разр}}$ —2p-орбитали с образованием катиона нитрозония NO⁺:



Поскольку отщепление электрона происходит с разрыхляющей орбитали, то связь в ионе NO⁺ прочнее, чем в NO. Этот ион обычно образуется при растворении N₂O₃ в концентрированной H₂SO₄:



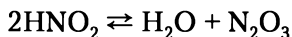
Молекула NO сходна по строению с CO. Это сходство проявляется в том, что по аналогии с CO оксид NO образует с ионами некоторых переходных металлов комплексные соединения, не теряя при этом неспаренного электрона. Отличие же заключается в том, что у NO на один электрон больше, который занимает $\pi_{\text{разр}}$ —2p-орбиталь. Поэтому NO образует класс соединений, в которых фрагмент Me—N—O имеет изогнутую структуру, а по строению не имеет аналогов среди карбониллов. Молекула NO относится к лигандам σ - и π -донорного и π -акцепторного типа.

Оксид азота(II) применяют в производстве азотной кислоты.

Оксид азота(III) N₂O₃ образуется при взаимодействии NO₂ с NO по обратимой реакции



N₂O₃ может быть получен при разложении азотистой кислоты, которая в отличие от азотной кислоты очень неустойчива и легко распадается:



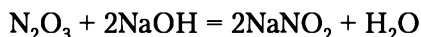
В лаборатории для получения N₂O₃ используют реакцию взаимодействия раствора нитрита щелочного металла с кислотой:



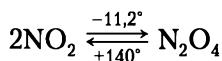
Следовательно, N₂O₃ соответствует азотистая кислота HNO₂. N₂O₃ существует в твердом состоянии при низких температурах, при 3,5°С разлагается:



N₂O₃ — кислотный оксид, поэтому легко взаимодействует со щелочами с образованием нитритов — солей азотистой кислоты:



Оксид азота(IV) NO_2 — красновато-бурый газ с характерным запахом. Ядовит! Его димер N_2O_4 — бесцветный, легко сжижаемый газ. Эти два соединения существуют в равновесии между собой при температуре от 11,2 до 140°C:



Молекула NO_2 парамагнитна и имеет угловую форму:



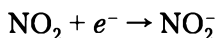
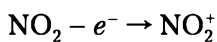
а порядок связи равен 1,5, поскольку длина связи (0,120 нм) имеет промежуточное значение между длиной одинарной (0,143 нм) и кратной (0,118 нм). В образовании молекулы NO_2 принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали атома азота, а также $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали обоих атомов кислорода, т.е. 10 орбиталей, за счет которых образуются десять молекулярных орбиталей.

За счет $2p_y$ -орбиталей азота и $2p_y$ -орбиталей двух атомов кислорода образуются трехцентровые молекулярные $\pi_y^{\text{св}}$ - и $\pi_y^{\text{разр}}$ -орбитали.

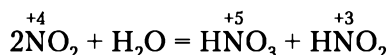
В соответствии с теорией МБС атом азота в NO_2 находится в sp^2 -гибридном состоянии, которое возникает за счет $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_z$ -орбиталей. Одну из sp^2 -орбиталей (σ_z -орбиталь) занимает неспаренный электрон, а две другие sp^2 -орбитали участвуют в образовании двух σ -связей N—O (т.е. двух молекулярных $\sigma_s^{\text{св}}$ - и $\sigma_x^{\text{св}}$ -орбиталей). Жидкий и твердый N_2O_4 состоит из плоских молекул.

Молекула NO_2 характеризуется высокой химической активностью, что связано не только с наличием неспаренного электрона, но и с сильной поляризацией молекулы. Два атома кислорода оттягивают на себя связующие электроны и приобретают отрицательный заряд, а атом азота — положительный. Это приводит к ослаблению восстановительных свойств NO_2 , что вызвано значительным притяжением неспаренного электрона атомом азота, несущим положительный заряд. Поэтому для отрыва этого электрона требуется значительно больше усилий, чем, например, у NO, т.е. партнер-окислитель должен быть очень энергичным. В то же время наличие положительного заряда на атоме азота позволяет NO_2 быть окислителем.

Потеря электрона приводит к образованию катиона нитрония, а присоединение — к образованию нитрит-иона:



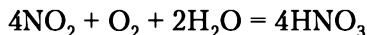
что наглядно проявляется в реакциях диспропорционирования. Растворение NO_2 в воде сопровождается образованием HNO_2 и HNO_3 :



При взаимодействии со щелочами образуются нитраты и нитриты:



Если растворение NO_2 вести в воде в присутствии избытка кислорода, то образуется азотная кислота:

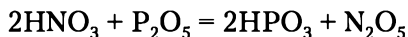


В настоящее время эта реакция используется для получения азотной кислоты в промышленных масштабах.

В лабораторных условиях NO_2 получают взаимодействием меди с концентрированной HNO_3 :



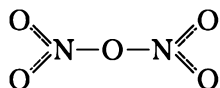
Оксид азота(V) N_2O_5 получают реакцией дегидратации азотной кислоты — оксидом фосфора(V):



N_2O_5 образует бесцветные прозрачные кристаллы с $T_{\text{пл}} = 30^\circ\text{C}$. Уже при комнатной температуре он необратимо разлагается на оксид азота(IV) и кислород:

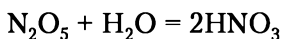


В газовой фазе N_2O_5 имеет следующую структуру:



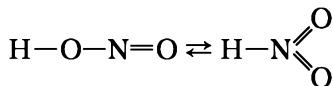
N_2O_5 — сильный окислитель. Многие соединения легко сгорают в атмосфере N_2O_5 .

Оксид азота(V) взаимодействует с водой, образуя азотную кислоту:

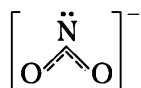


24.5. Азотистая и азотная кислоты

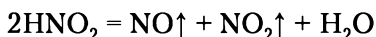
Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в разбавленных растворах. Она неустойчива, поэтому в чистом виде не существует. Формула азотистой кислоты может быть представлена в виде двух таутомерных форм:



Нитрит-ион NO_2^- имеет угловую форму:

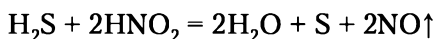


При нагревании азотистая кислота расщепляется:

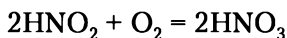


Азот в азотистой кислоте имеет степень окисления +3, что соответствует промежуточному состоянию между наивысшей (+5) и низшей (−3) степенями окисления. Поэтому азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислитель:

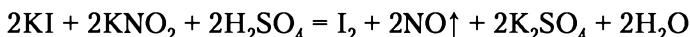


Восстановитель:



Соли азотистой кислоты — нитриты — являются устойчивыми соединениями и за исключением AgNO_2 легко растворимы в воде. Как и сама азотистая кислота, нитриты обладают окислительно-восстановительными свойствами.

Окислитель:



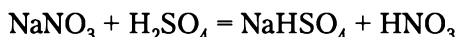
Восстановитель:



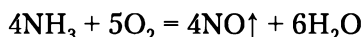
Реакция с KI в кислой среде находит широкое применение в аналитической химии для обнаружения нитрит-иона NO_2^- (выделяющийся свободный иод окрашивает раствор крахмала).

Большинство солей азотистой кислоты ядовиты. Наибольшее применение имеет нитрит натрия NaNO_2 , который широко используют в производстве органических красителей, лекарственных веществ, в аналитической химии. В медицинской практике применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии.

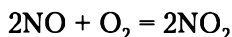
Азотную кислоту HNO_3 в лабораторных условиях можно получить действием концентрированной серной кислоты на NaNO_3 :



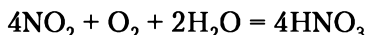
Азотную кислоту в промышленных масштабах получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха. Этот метод получения HNO_3 состоит из нескольких стадий. Вначале смесь аммиака с воздухом пропускают над платиновым катализатором при 800°C . Аммиак при этом окисляется до NO :



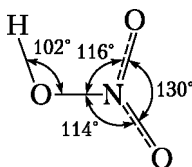
При охлаждении происходит дальнейшее окисление NO до NO_2 :



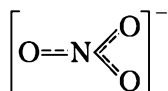
Образующийся NO_2 растворяется в воде с образованием HNO_3 :



Чистая азотная кислота — это бесцветная жидкость, которая при 42°C переходит в кристаллическое состояние. На воздухе она «дымит», так как пары ее с влагой воздуха образуют мелкие капельки тумана. С водой смешивается в любых соотношениях. HNO_3 имеет плоское строение:

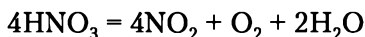


Азот в HNO_3 является однозарядным и четырехвалентным. Нитрат-ион NO_3^- имеет форму плоского треугольника, что объясняется sp^2 -гибридизацией валентных орбиталей азота:



Азотная кислота относится к числу наиболее сильных кислот. В водных растворах она полностью диссоциирована на ионы H^+ и NO_3^- .

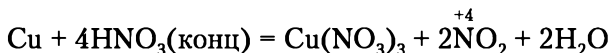
Для азотной кислоты характерны исключительно окислительные свойства. Азот в азотной кислоте находится в состоянии наивысшего окисления +5, поэтому он может только присоединять электроны. Уже под влиянием света азотная кислота разлагается с выделением NO_2 и O_2 :



В зависимости от концентрации азотной кислоты и природы восстановителя образуются различные продукты, где азот проявляет степень окисления от +4 до -3: NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 .

Концентрированная азотная кислота окисляет большинство металлов (кроме золота и платины).

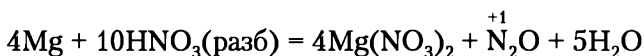
При взаимодействии концентрированной HNO_3 с малоактивными металлами, как правило, образуется NO_2 :



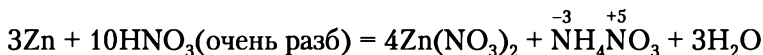
Однако разбавленная азотная кислота в этом случае восстанавливается до NO :



Если в реакцию окисления с разбавленной азотной кислотой вступают более активные металлы, то выделяется N_2O :



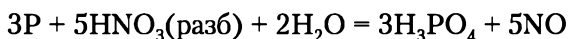
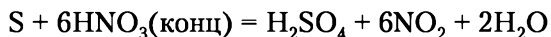
Очень разбавленная азотная кислота при взаимодействии с активными металлами восстанавливается до солей аммония:



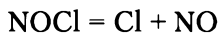
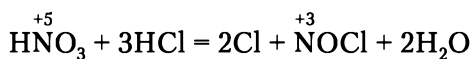
Железо легко взаимодействует с разбавленной азотной кислотой и не реагирует на холоде с концентрированной. Аналогично ведут себя хром и алюминий. Объясняется это тем, что на поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, которые и тормозят дальнейшее окисление металла (пассивация металла).

Таким образом, при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется.

Неметаллы при нагревании с HNO_3 окисляются до кислородных кислот. В зависимости от концентрации азотная кислота восстанавливается до NO_2 или NO :



Смесь, состоящая из одного объема азотной и трех объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Эта смесь — более сильный окислитель и растворяет такие благородные металлы, как золото и платину. Действие царской водки основано на том, что HNO_3 окисляет HCl с выделением нитрозилхлорида, разлагающегося с образованием атомарного хлора и NO . Роль окислителя при взаимодействии с металлами выполняет хлор:



Взаимодействие с золотом протекает по реакции



Азотная кислота в зависимости от концентрации по-разному ведет себя по отношению к сульфидам, проявляющим восстановительные свойства. Так, разбавленная азотная кислота (до 20%) окисляет сульфид-ион S^{2-} до нейтральной серы, а сама восстанавливается до NO . Более концентрированная азотная кислота (30%-ный раствор) окисляет S^{2-} до SO_4^{2-} , восстанавливаясь при этом до NO :

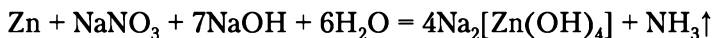


В безводной азотной кислоте протекают следующие равновесные процессы:



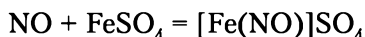
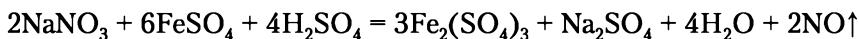
Для распознавания нитрат-иона NO_3^- и отличия его от нитрит-иона NO_2^- пользуются несколькими реакциями:

а) нитраты в щелочной среде могут быть восстановлены до аммиака металлами — цинком или алюминием:



(выделяющийся газообразный аммиак можно обнаружить по посинению влажной лакмусовой бумаги);

б) сульфат железа(II) в кислой среде окисляется азотной кислотой до сульфата железа(III). Азотная кислота восстанавливается до NO , который с избытком FeSO_4 образует комплексное соединение бурого цвета:

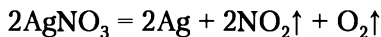


Соли азотной кислоты, называемые нитратами, — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании они разлагаются с вы-

делением O_2 . Нитраты, содержащие щелочные металлы и металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов левее магния (включая магний), с отщеплением кислорода переходят в соответствующие нитриты:



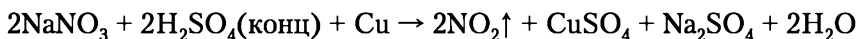
Нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов правее меди, расщепляются с образованием свободных металлов:



Нитраты остальных металлов разлагаются до оксидов:



Для качественного обнаружения применяется реакция



в результате которой выделяется бурый газ (NO_2).

Так как нитраты легко отщепляют кислород при высоких температурах и, следовательно, являются окислителями, то их применяют для изготовления легко воспламеняющихся и взрывчатых смесей. Например, порох представляет собой смесь состава 68% KNO_3 , 15% S и 17% C.

Наиболее важное значение имеют $NaNO_3$ (чилийская селитра), KNO_3 (калийная селитра), NH_4NO_3 (аммонийная селитра) и $Ca(NO_3)_2$ (кальциевая селитра). Все эти соединения используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Биологическая роль азота. Азот — это макроэлемент, входит в состав аминокислот белков, РНК и ДНК, гормонов, ферментов, витаминов и многих других жизненно важных субстратов.

24.6. Фосфор

Историческая справка

Фосфор был открыт Х. Брэндом в 1669 г. Лавуазье много позже доказал, что фосфор — самостоятельный химический элемент. Ж. Л. Пруст и М. Клапрот доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция. Еще в 1715 г. И. Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани, а в 1769 г. Ю. Ган доказал, что в костях содержится много фосфора.

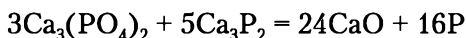
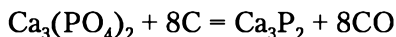
Фосфор относится к числу распространенных элементов. Содержание фосфора в земной коре составляет 0,04% от общего числа атомов.

Фосфор, подобно углероду, водороду и азоту, — необходимая составная часть всех живых клеток животных и растений; особенно богаты органическими соединениями фосфора мозг и нервные клетки.

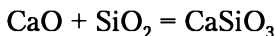
В силу своей химической активности фосфор в природе в свободном виде не встречается. Он встречается главным образом в виде апатитов $Ca_5Hal(PO_4)_3$, где Hal — F, реже Cl или OH; фосфоритов $Ca_3(PO_4)_2$.

Еще в 1924 г. академиком А. Е. Ферсманом были открыты громадные запасы апатитов на Кольском полуострове. Большие запасы фосфоритов находятся в горах Кара-Тау в Казахстане.

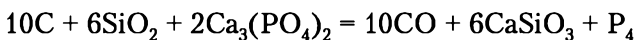
Процесс получения фосфора протекает в специальных печах при температуре электрической дуги и состоит из двух стадий:



Для ускорения реакции к исходной смеси добавляют SiO_2 , который снижает температуру плавления фосфорита и связывает оксид кальция:



Поэтому суммарная реакция получения фосфора может быть написана в виде уравнения



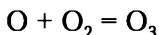
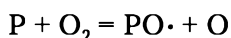
Свойства фосфора и его соединений. Фосфор образует три основные аллотропные модификации: белый, красный и черный фосфор. Наибольшее значение имеет **белый фосфор**. На воздухе самовоспламеняется, в темноте светится. В жидком, растворенном состоянии, а также в парах ниже 1000°C устойчивы четырехатомные молекулы P_4 , имеющие форму тетраэдра. Получают белый фосфор при быстром охлаждении паров фосфора. Очень ядовит!

В молекуле P_4 связи $\text{C}-\text{C}$ легко разрываются, этим и объясняется высокая химическая активность белого фосфора и склонность переходить в более стабильные полимерные модификации, например в красный. **Красный фосфор** получают длительным нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при $250-300^\circ\text{C}$. По своим свойствам он отличается от белого: это порошок темно-красного цвета, не ядовит. Существует несколько форм красного фосфора, которые являются полимерными веществами, состоящими из пирамидально связанных атомов. Физические свойства красного фосфора (температура плавления, плотность, цвет) зависят от способов получения. При возгонке красного фосфора в парообразное состояние переходят молекулы P_2 , которые при конденсации рекомбинируются в молекулы P_4 , т.е. переходят в белый фосфор.

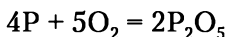
Черный фосфор получают нагреванием белого фосфора при 200°C под высоким давлением. Эта модификация фосфора имеет атомно-слоистую структуру. По внешнему виду черный фосфор похож на графит, но в отличие от последнего является полупроводником.

Кислородные соединения фосфора более устойчивые, чем азота, а водородные соединения менее прочные по сравнению с аммиаком. Если NH_3 можно получить непосредственным синтезом из азота и водорода, то PH_3 получают косвенно. Химическая активность фосфора значительно выше, чем азота.

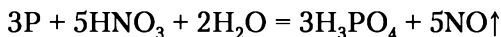
В отличие от азота фосфор легко окисляется кислородом, галогенами и другими сильными окислителями. При взаимодействии фосфора с кислородом воздуха (окисление на воздухе) получают радикал $\text{PO}\cdot$ — фосфорил — и атомарный кислород, который с молекулой O_2 образует O_3 . Процесс окисления сопровождается свечением (хемолуминесценцией):



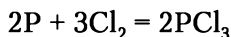
При горении фосфора образуется оксид фосфора(V):



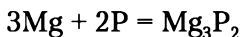
При действии азотной кислоты фосфор окисляется до PO_4^{3-} :



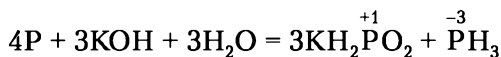
В реакциях с галогенами фосфор может окисляться с образованием PCl_3 и PCl_5 :



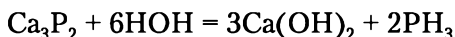
При взаимодействии с металлами образуются фосфиды:



Наряду с этими реакциями фосфор способен и к реакциям диспропорционирования. Так, нагревание фосфора со щелочами приводит к образованию фосфина и соответствующей соли фосфорноватистой кислоты:

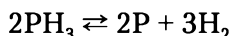


Фосфор в обычных условиях не взаимодействует с водородом, поэтому PH_3 получают либо реакцией фосфора со щелочами, либо взаимодействием фосфидов с водой:

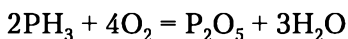


Фосфин PH_3 — бесцветный газ, растворим в воде. Очень ядовит! В химическом отношении напоминает NH_3 , хотя и отличается по ряду свойств.

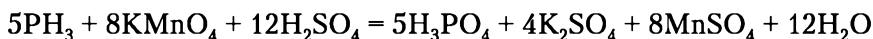
По аналогии с аммиаком PH_3 при нагревании разлагается на фосфор и водород. Реакция обратимая:



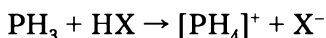
При высокой температуре PH_3 загорается с образованием P_2O_5 :



Под действием сильных окислителей происходит окисление фосфина до фосфорной кислоты:



С кислотами фосфин образует соли фосфония:

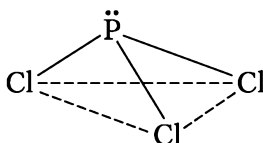


Строение катиона фосфония $[PH_4]^+$ аналогично аммонии $[NH_4]^+$, но соли фосфония образуются только с очень сильными безводными кислотами.

Соединения фосфора с металлами следует рассматривать как соли PH_3 (H_3P), хотя он обладает весьма слабыми кислотными свойствами.

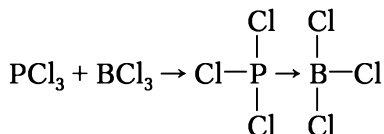
В соединениях с галогенами фосфор может проявлять степень окисления +3 и +5 (PCl_3 и PCl_5). Тригалогениды фосфора, кроме PF_3 , получают прямым галогенированием. При избытке хлора, как это было показано, образуется PCl_5 . В соединениях P^{3+} в образовании связей принимают участие

три или четыре sp^3 -гибридные орбитали атома фосфора, вследствие чего связи располагаются либо пирамидально, либо тетраэдрически. Так, молекула PCl_3 представляет собой тригональную пирамиду с атомом С в вершине:



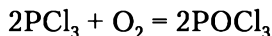
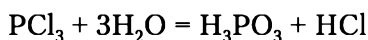
В ряду галогенидов $PF_3 - PCl_3 - PBr_3 - PI_3$ устойчивость молекул падает.

Тригалогениды являются донорами электронной пары, поэтому легко вступают во взаимодействие с акцепторами электронов по донорно-акцепторному механизму:

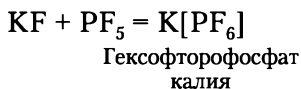
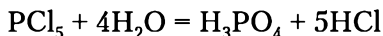


PF_3 — бесцветный, ядовитый газ. Он образует с переходными металлами такие же комплексы, как и CO . В отличие от других тригалогенидов PF_3 не обладает свойствами кислот Льюиса, поэтому гидролиз его происходит медленно.

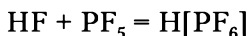
PCl_3 — легко кипящая жидкость, энергично гидролизуется до фосфористой кислоты и легко окисляется кислородом до $POCl_3$:



Пентагалогениды фосфора PNa_5 более просты по структуре, их молекулы имеют форму тригональной бипирамиды, являются типичными кислотными соединениями. Так, они гидролизуются до соответствующих кислот, а в неводной среде легко реагируют с основными фторидами:

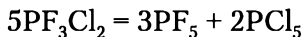


В среде жидкого HF образуется неустойчивая гексафторфосфорная кислота HPF_6 :



Из пентагалогенидов фосфора соединение с иодом неизвестно. PF_5 — бесцветный газ, PCl_5 и PBr_5 — твердые вещества. В парах PBr_5 полностью диссоциирован на PBr_3 и Br_2 .

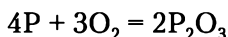
Кроме производных какого-либо одного галогена, известны смешанные галогениды, например PF_3Cl_2 . Устойчивость подобных галогенидов меньше, поэтому при нагревании они разлагаются:



24.7. Кислородные соединения фосфора

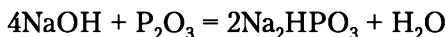
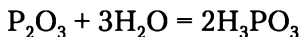
С кислородом фосфор образует ряд оксидов, из которых наиболее изучены и важны в практическом отношении оксид фосфора(V) P_2O_5 и оксид фосфора(III) P_2O_3 . Кроме этих оксидов известно и другое соединение — P_2O_4 , которое можно рассматривать как смешанный оксид, состоящий из двух первых.

Оксид фосфора(III) P_2O_3 образуется при горении фосфора в условиях ограниченного доступа кислорода:

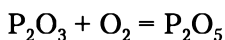


P_2O_3 представляет собой белые кристаллы, полиморфен. Существует в виде нескольких модификаций, построенных из пирамидальных структурных единиц PO_3 . Экспериментальное определение молекулярной массы показывает, что в газообразном состоянии существует модификация, отвечающая формуле P_4O_6 , т.е. удвоенной $(P_2O_3)_2$. Обычная форма P_2O_3 имеет молекулярную решетку, образованную молекулами P_4O_6 .

По своим химическим свойствам P_2O_3 является кислотным оксидом: при взаимодействии с водой образуется фосфористая кислота $H_2[PO_3H]$, а в реакции со щелочами он дает соответствующие соли:



P_2O_3 обладает восстановительными свойствами; кислородом окисляется до P_2O_5 :



Фосфористая кислота $H_2[PO_3H]$ — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Фосфористая кислота, а также ее моно- и диэфиры характеризуются наличием в их молекуле одного неокислотного водорода, который связан не с атомом кислорода, а непосредственно с атомом фосфора. Поэтому формулу фосфористой кислоты правильно писать $H_2[PO_3H]$ или $HP(O)(OH)_2$ (рис. 24.5).

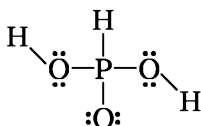


Рис. 24.5. Структура фосфористой кислоты

Соответственно этой формуле фосфористая кислота является двухосновной кислотой и дает два ряда солей — однозамещенные $NaHPO_3H$ и двухзамещенные Na_2PO_3H . Соли называются фосфитами.

Фосфит-ион имеет формулу $HP(O)_2^{2-}$, а не PO_3^{3-} . Наоборот, в триэфирах фосфористой кислоты, подобно тригалогенидам, фосфор образует только

три связи, что соответствует структуре $P \begin{smallmatrix} \nearrow OR \\ \searrow OR \\ \downarrow OR \end{smallmatrix}$.

Таким образом, для фосфористой кислоты можно предположить наличие двух таутомерных форм (рис. 24.6). Из них самой кислоте соответствует структура (I), а ее производным — эфирам — структура (II).

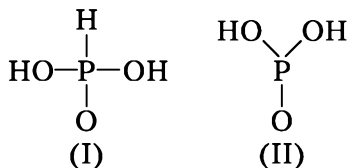
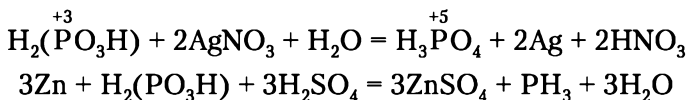
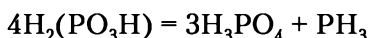


Рис. 24.6. Таутомерные формы фосфористой кислоты

Фосфористая кислота обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами:

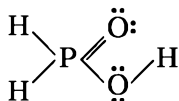


Фосфористая кислота способна и к реакции диспропорционирования, при этом образуются H_3PO_4 и PH_3 :

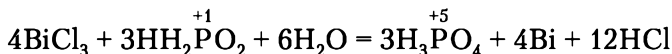


Обычно фосфористую кислоту получают гидролизом PCl_3 или взаимодействием P_2O_3 с водой (см. параграф 24.6).

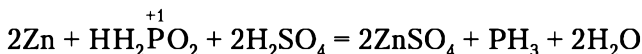
Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота H_3PO_2 содержит два неокислотных атома водорода, непосредственно связанных с атомом фосфора:



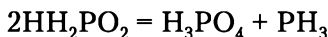
Поэтому она является одноосновной кислотой, образующей гипофосфит-ион H_2PO_2^- , следовательно, формулу этой кислоты правильно писать HNH_2PO_2 . Как сама кислота, так и гипофосфит-ион обладают сильными восстановительными свойствами, причем эти свойства выражены у иона сильнее:



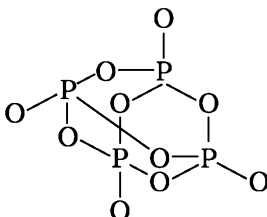
При взаимодействии с металлами HNH_2PO_2 проявляет типичные окислительные свойства, восстанавливаясь до PH_3 :



Если нагреть кристаллическую HNH_2PO_2 , то происходит реакция диспропорционирования:

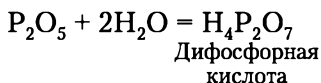
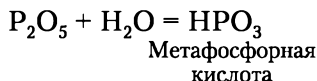
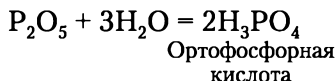


Оксид фосфора(V) P_2O_5 в парообразном состоянии имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров PO_4 , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода:



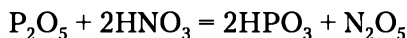
В твердом состоянии он существует в нескольких модификациях, отличающихся расположением тетраэдров PO_4 .

P_2O_5 представляет собой белоснежный кристаллический порошок, возгоняющийся при нагревании; очень жадно поглощает воду, образуя фосфорные кислоты:

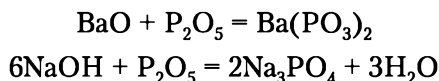


Эта особенность P_2O_5 позволяет широко использовать его в качестве эффективного водоотнимающего средства.

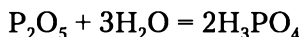
При низких температурах P_2O_5 отнимает воду у азотной кислоты:



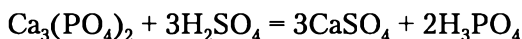
P_2O_5 проявляет типичные свойства кислотных оксидов, вступая во взаимодействие с основными оксидами и гидроксидами:



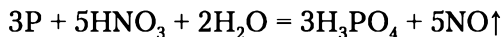
Ортофосфорная кислота (фосфорная кислота) H_3PO_4 — важная кислота фосфора. Получают ее взаимодействием P_2O_5 с водой:



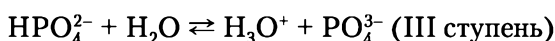
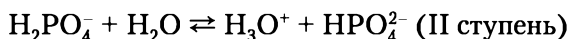
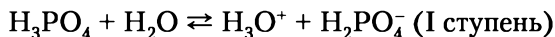
Менее чистая кислота получается при действии H_2SO_4 на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



В лаборатории фосфорную кислоту можно получить окислением фосфора 30%-ной HNO_3 :



Ортофосфорная кислота намного слабее серной и азотной кислот. Как правило, она устойчива и не обладает окислительными свойствами. H_3PO_4 — трехосновная кислота, поэтому диссоциирует ступенчато:



Обычно преобладает первая ступень диссоциации.

В фосфорной кислоте все три атома водорода связаны с атомами кислорода. В твердой и жидкой H_3PO_4 молекулы ассоциированы за счет водородных связей (рис. 24.7).

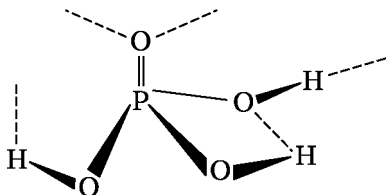


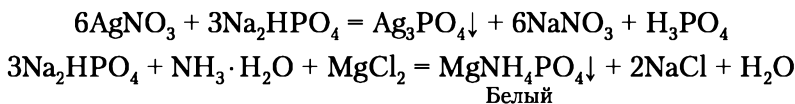
Рис. 24.7. Структура H_3PO_4 в твердой и жидкой фазах

Безводная фосфорная кислота существует в виде белых кристаллов, легко растворимых в воде. Образует три вида солей: одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты: дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 ; гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 ; фосфат натрия Na_3PO_4 .

Из солей фосфорной кислоты только фосфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Фосфор в фосфорной кислоте находится в состоянии наивысшего окисления. Это состояние является самой устойчивой его формой. Восстановление фосфорной кислоты до фосфора возможно только при высоких температурах.

Для распознавания солей орто-, мета- и дифосфорных кислот и их анионов пользуются реакцией с AgNO_3 , образующим в присутствии PO_4^{3-} желтый осадок Ag_3PO_4 , а в присутствии $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и PO_3^- — белый осадок. Метафосфорную кислоту можно отличить от дифосфорной по их действию на белок, который в присутствии HPO_3 коагулирует.

Для распознавания иона HPO_4^{2-} пользуются кроме AgNO_3 еще и реакцией с Mg^{2+} :



Анионы ортофосфорной кислоты могут быть связаны между собой кислородными мостиками (рис. 24.8). В образующихся полимерных структурах присутствуют фрагменты трех типов (I—III).

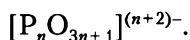


Рис. 24.8. Фрагменты полимерных структур ортофосфорной кислоты

Большое многообразие оксофосфатов объясняется тем, что тетраэдрические структурные единицы PO_4 могут объединяться с соседними единицами PO_4 посредством одной, двух или трех вершин.

Полимерные анионы, имеющие циклическое строение, называют метафосфат-анионами, а линейные анионы — полифосфат-анионами.

Полифосфаты — это соли анионов, отвечающие общей формуле



Примером могут служить диполифосфат-ион $\text{C}_2\text{O}_7^{4-}$ и триполифосфат-ион $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (рис. 24.9).

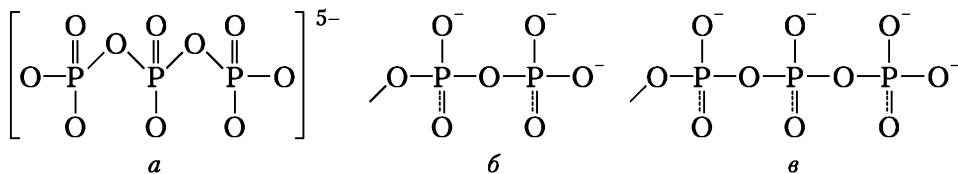


Рис. 24.9. Структура полифосфатов:

а и б — дифосфат-ионы; в — трифосфат-ион

Метафосфаты — соли анионов общей формулы $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$, к ним относятся триметафосфат-ион и тетраметафосфат-ион (рис. 24.10).

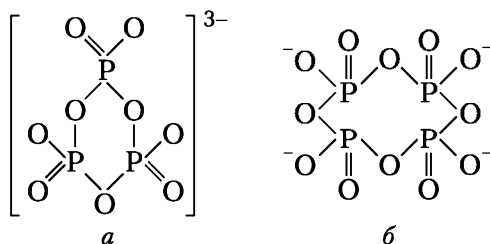


Рис. 24.10. Структура метафосфатов:

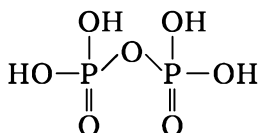
а — триметафосфат-ион; б — тетраметафосфат-ион

Дифосфорная кислота (пирофосфорная кислота) образуется при постепенном нагревании ортофосфорной кислоты до 260°C :



Она представляет собой мягкую стекловидную массу, легко растворяющуюся в воде.

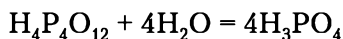
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ является четырехосновной кислотой, которой соответствует структура



Ион $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (см. рис. 24.9, б) построен из двух тетраэдров PO_4 с одним общим кислородным атомом. Для этой кислоты характерны соли двух типов: кислые $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и средние $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Кислые соли обычно хорошо растворимы в воде, причем растворы показывают кислую реакцию. Из средних солей растворимы только соли наиболее активных металлов.

При нагревании пирофосфорной кислоты до 300°C постепенно образуются **метафосфорные кислоты** (HPO_3), структуры анионов которых приведены выше (см. рис. 24.10). Из них наибольшее значение имеет тетраметафосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, которая может быть получена взаимодействием избытка P_2O_5 с малым количеством воды.

В растворе $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ постепенно присоединяет воду с образованием H_3PO_4 :

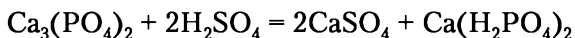


Биологическая роль фосфора. Фосфорорганические соединения участвуют в важнейших биохимических процессах организма. Без этих соединений не мог бы идти процесс обмена углеводов в ткани мозга. Фосфорсодержащий фермент фосфорилаза способствует не только распаду, но и синтезу полисахаридов в мозге. В процессе окисления углеводов в ткани мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический фосфат.

В молекулах нуклеиновых кислот РНК и ДНК мононуклеотиды соединены между собой за счет остатков фосфорной кислоты. Нуклеиновые кислоты РНК и ДНК принимают участие в синтезе белка, передаче наследственных признаков и в других биохимических процессах, без которых просто невозможно существование живого организма.

Соли фосфорной кислоты представляют собой ценные минеральные удобрения, производство которых является одной из важнейших задач химической промышленности. К их числу относятся удобрения — суперфосфат, двойной суперфосфат, преципитат, аммофос.

Суперфосфат — смесь $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Для получения суперфосфата природный фосфорит обрабатывается серной кислотой:



Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получают действием фосфорной кислоты на природный фосфат кальция:



Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нерастворим в воде, но растворяется в кислых почвах. Чистый преципитат употребляется в качестве фосфорноизвестковой добавки к корму скота. Получают его по уравнению реакции



Аммофос — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — ценное удобрение, содержащее азот, и фосфор. Получают взаимодействием аммиака с фосфорной кислотой.

Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 применяют в медицине при повышенной кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами. Входит в состав препарата «Уродан».

24.8. Мышьяк. Сурьма. Висмут

Кроме азота и фосфора в 15-ю группу входят мышьяк, сурьма и висмут (образуя подгруппу мышьяка).

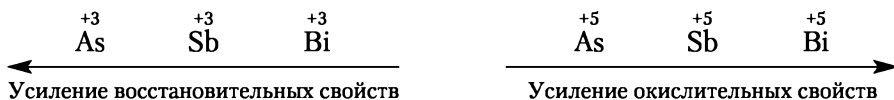
Историческая справка

Мышьяк и сурьма относятся к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена. В 1789 г. А. Лавуазье мышьяк и сурьму как самостоятельные элементы включил в список простых веществ.

Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах средневекового химика Агриколы (1529). Символ элемента Bi впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. Й. Я. Берцелиусом.

С увеличением радиуса атомов изменяются окислительно-восстановительные свойства: окислительные свойства убывают, восстановительные усиливаются.

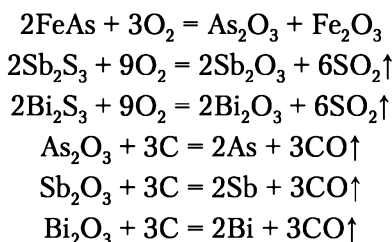
Висмут — металл, а мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение. Для всех трех элементов характерны степени окисления $-3, 0, +3$ и $+5$. Степень окисления $+5$ наиболее характерна для Sb, менее для As и неустойчива для Bi. Сравнительная окислительно-восстановительная активность мышьяка, сурьмы и висмута в различных состояниях окисления ($+3$ и $+5$) может быть выражена следующей схемой:



Важнейшие соединения мышьяка, сурьмы и висмута сходны между собой по строению, ионно-электронной и окислительно-восстановительной характеристикам. Это относится и к водородным, и к кислородным соединениям, и к галогенидам. Кислородсодержащие соединения обычно проявляют кислотный характер.

Мышьяк, сурьма и висмут в природе встречаются преимущественно в соединениях с серой. Среди них наибольшее значение имеют реальгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3 , лёллингит $FeAs_2$, сурьмяный блеск (антимонит) Sb_2S_3 , висмутовый блеск Bi_2S_3 , мышьяковый цвет As_2O_3 , сурьмяная охра Sb_2O_3 , висмутовая охра Bi_2O_3 .

Получение мышьяка, сурьмы и висмута сводится к их восстановлению из соответствующих оксидов. Обычно в качестве восстановителя используется уголь:



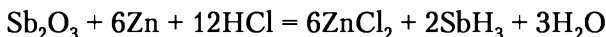
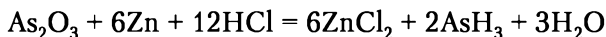
Свойства элементов подгруппы мышьяка. В виде простых веществ мышьяк, сурьма и висмут похожи на металлы, проводят электрический ток и теплоту, но в отличие от настоящих металлов лишены таких свойств, как упругость, пластичность, ковкость и т.п. Эти вещества очень хрупки и легко измельчаются при растирании.

Мышьяк образует два аллотропных видоизменения: металлический мышьяк, устойчивый в твердом состоянии при обычных условиях и при нагревании; желтый мышьяк, отличающийся своей неустойчивостью. Металлический мышьяк при нагревании возгоняется.

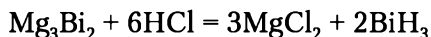
Сурьма существует в виде кристаллической и желтой аллотропной модификации. Кристаллическая сурьма образует гексагональные кристаллы (изоморфные кристаллам мышьяка), по внешнему виду напоминает металл, но очень хрупкий. Желтая модификация сурьмы аналогична желтому мышьяку, но еще более неустойчива.

Висмут — относительно мало распространенный элемент. Представляет собой блестящий металл белого цвета с красноватым оттенком. Хрупок, легко измелъчается. Проводит электрический ток, но хуже, чем истинные металлы.

С водородом мышьяк, сурьма и висмут образуют соединения общей формулы RH_3 (AsH_3 — арсин, SbH_3 — стибин и BiH_3 — висмутин). Арсин и стибин получают при действии кислот на соответствующий оксид в присутствии цинка:

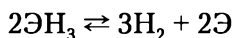


BiH_3 получают при растворении сплава Bi с Mg в соляной кислоте:

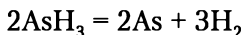


Аналогично можно получить также AsH_3 и SbH_3 .

В гидридах степень окисления элементов равна -3 . Все три гидрида очень нестойки, причем их неустойчивость усиливается от H_3As к H_3Bi . Арсин разлагается при $300-400^\circ C$, SbH_3 разлагается при более низкой температуре, а BiH_3 разлагается уже при комнатной температуре:



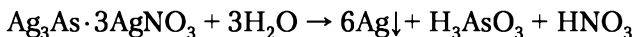
На способности гидридов разлагаться при нагревании основана специфическая качественная **реакция Марша**, позволяющая устанавливать присутствие этих трех элементов в исследуемом веществе. Метод Марша широко используется в судебно-химических исследованиях при обнаружении мышьяка. В основе этого метода лежит реакция восстановления мышьяка из его соединений до AsH_3 , который при пропускании через накалившую, наполненную водородом стеклянную трубку разлагается с образованием черно-бурого осадка элементарного мышьяка — мышьякового зеркала:



Водородные соединения элементов подгруппы мышьяка обладают сильными восстановительными свойствами. Так, если подействовать арсином на $AgNO_3$, то образуется металлическое серебро (реакция Гутцайта):

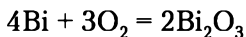
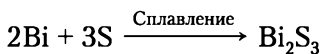
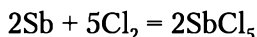
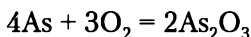


Осадок (пятно)
желтого цвета



Осадок (пятно)
черного цвета

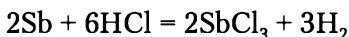
Под действием окислителей мышьяк и сурьма могут окисляться до As^{+3} , Sb^{+3} , Sb^{+5} , As^{+5} . Висмут обычно окисляется до Bi^{+3} , но при действии очень сильных окислителей на соединения Bi можно получить соединения Bi^{+5} :



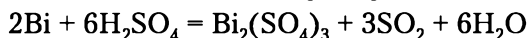
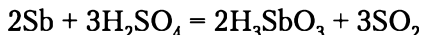
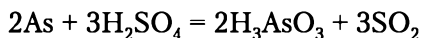
По отношению к кислотам мышьяк, сурьма и висмут ведут себя по-разному. С соляной кислотой мышьяк в присутствии кислорода образует AsCl_3 :



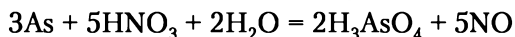
На сурьму разбавленные кислоты не действуют. Концентрированная HCl растворяет сурьму:



Висмут с разбавленными серной и соляной кислотами не реагирует. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой мышьяк, сурьма и висмут окисляются, образуя соединения со степенью окисления +3:



Концентрированная азотная кислота и хлорноватистая кислота окисляют сурьму и мышьяк до степени окисления +5:

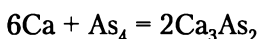


Висмут в концентрированной кислоте пассивируется, а в разбавленной, растворяясь, дает нитрат:

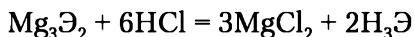


В ряду стандартных электродных потенциалов Sb и Bi располагаются между водородом и медью, поэтому при взаимодействии с кислотами водород этими элементами не вытесняется.

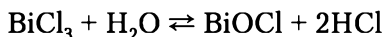
При взаимодействии с элементами 1-й и 2-й групп образуются солеподобные соединения: арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды, в которых As , Sb и Bi проявляют степень окисления -3. Например:



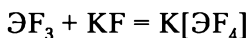
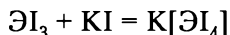
Действием разбавленных кислот на эти соединения получают соответствующие гидриды по схеме



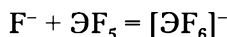
Степени окисления +3 и +5 мышьяк и его аналоги проявляют кроме кислородных соединений и в галогенидах. Молекулы имеют форму треугольных пирамид с атомом Э в вершине и валентным углом $\text{Hal}-\text{Э}-\text{Hal}$ около 100° . В этих соединениях As , Sb и Bi сохраняют несвязывающую ns^2 -электронную пару. Тригалогениды мышьяка AsHal_3 схожи с тригалогенидами фосфора. SbCl_3 отличается от них тем, что он растворяется в небольшом объеме воды с образованием прозрачного раствора, который при разбавлении дает нерастворимые оксохлориды SbOCl и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Простых ионов Sb^{3+} в растворах не существует. Трихлорид висмута BiCl_3 гидролизует до BiOCl , но эта реакция обратима:



Для галогенидов ЭHal_3 характерна склонность к реакциям присоединения с образованием комплексных соединений:



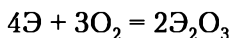
В ряду $\text{AsHal}_3 - \text{SbHal}_3 - \text{BiHal}_3$ кислотные свойства ослабевают и усиливаются основные. Для всех элементов описаны пентафториды ЭF_5 , а для сурьмы — еще и хлорид SbCl_5 . Пентафториды As и Sb — сильные акцепторы фторид-иона, образующие ионы MF_6^- . Тенденция к комплексообразованию по схеме



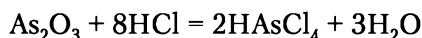
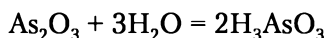
особенно сильно выражена у сурьмы, в меньшей степени — у мышьяка и еще слабее — у висмута. Фториды ЭF_5 всех трех элементов являются сильными окислителями, причем эта способность увеличивается в ряду $\text{AsF}_5 - \text{SbF}_5 - \text{BiF}_5$.

Мышьяк, сурьма и висмут образуют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$. Устойчивость состояния с высшей степенью окисления уменьшается с увеличением заряда ядра в ряду As — Sb — Bi, при этом основные свойства оксидов возрастают в ряду As — Sb — Bi. Так, у As_2O_3 преобладают кислотные свойства, у Sb_2O_3 — основные свойства, а Bi_2O_3 обладает отчетливо выраженными основными свойствами.

Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ легко образуются при непосредственном взаимодействии элементов с кислородом по схеме



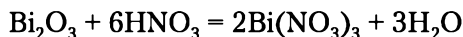
As_2O_3 — белый мышьяк. Проявляет преимущественно кислотные свойства. Он взаимодействует с H_2O , щелочами и галогеноводородными кислотами:



Sb_2O_3 в воде практически нерастворим, но взаимодействует с HCl и щелочами.

Взаимодействие As_2O_3 и Sb_2O_3 со щелочами приводит к образованию тетрагидроксоарсенатов(III) $\text{K}[\text{As}(\text{OH})_4]$ и тетрагидроксоантимонатов(III) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$.

Bi_2O_3 в воде не растворяется, со щелочами практически не реагирует, но легко взаимодействует с кислотами, образуя соли:



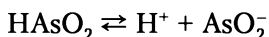
Оксидам R_2O_3 соответствуют гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$, химические свойства которых изменяются в той же последовательности, что и оксидов.

$\text{As}(\text{OH})_3$ амфотерен, с преобладанием кислотных свойств. В свободном состоянии не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , называемая мышьяковистой кислотой. Соли этой кислоты — арсениты.

$\text{Sb}(\text{OH})_3$ также амфотерен, но с преобладанием основных свойств. Кислотно-основная ионизация у этих гидроксидов выражена слабо.

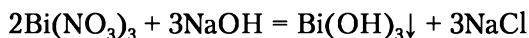
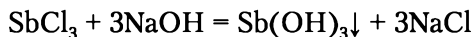
У $\text{Bi}(\text{OH})_3$ явно преобладают основные свойства. Следовательно, кислотные свойства в ряду $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ослабевают, а основные усиливаются.

$\text{As}(\text{OH})_3$ может быть получен взаимодействием As_2O_3 с водой. Поскольку у $\text{As}(\text{OH})_3$ преобладают кислотные свойства, то в водном растворе он ведет себя как кислота H_3AsO_3 :

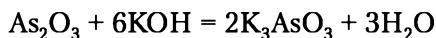


Равновесие в первой из этих реакций сильно смещено вправо.

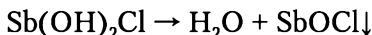
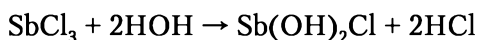
Гидроксиды $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в воде практически не растворяются. Их обычно получают действием растворов щелочей на соответствующие соли:



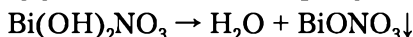
Соли мышьяковистой кислоты называются **арсенитами** и получаются при действии щелочей на As_2O_3 :



Соли $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ легко гидролизуются с образованием основных солей, которые в дальнейшем разлагаются до малорастворимых в воде оксо-солей:

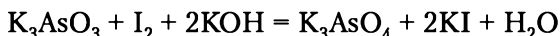


Хлорид
оксосурьмы(III)

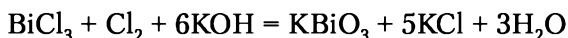


Нитрат
оксовисмута(III)

Соединения $\text{As}(\text{III})$ являются восстановителями; при их окислении получают соединения $\text{As}(\text{V})$. Так, в слабощелочной среде арсениты могут быть окислены свободным иодом до арсенатов:



Производные $\text{Sb}(\text{III})$ обладают меньшей восстановительной способностью, а окисление соединений $\text{Bi}(\text{III})$ возможно лишь энергичными окислителями в сильнощелочной среде:

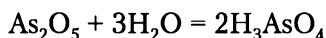


Оксид мышьяка(V) As_2O_5 непосредственным окислением мышьяка не образуется. Его получают дегидратацией мышьяковой кислоты H_3AsO_4 :



Sb_2O_5 в чистом виде выделить трудно, поскольку в процессе его получения происходят частичная потеря кислорода и образование Sb_2O_4 .

As_2O_5 и Sb_2O_5 в обычных условиях — твердые вещества. По своей структуре и свойствам As_2O_5 напоминает P_2O_5 . Так, легко растворяясь в воде, As_2O_5 образует мышьяковую кислоту H_3AsO_4 :



Sb_2O_5 в воде растворим мало, но легко растворяется в щелочах с образованием гексагидроксостибатов(V) типа $\text{Me}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



При сплавлении As_2O_5 и Sb_2O_5 со щелочами образуются арсенаты(V) и стибаты(V) типа $\text{Me}\overset{+1}{\text{Э}}\text{O}_3$; $\text{Me}\overset{+3}{\text{Э}}\text{O}_4$ и $\text{Me}_2\overset{+2}{\text{Э}}\text{O}_7$, которые в своем большинстве полимерны.

Кристаллизацией из водных растворов обычно получают арсенаты типа $\overset{+1}{\text{Me}}_3\text{AsO}_4$.

Оксиду As_2O_3 соответствует оксоарсенат водорода или мышьяковая кислота H_3AsO_4 , которая слабее фосфорной. Как трехосновная кислота H_3AsO_4 образует три типа солей — арсенаты Na_3AsO_4 , дигидроарсенаты NaH_2AsO_4 и гидроарсенаты Na_2HAsO_4 .

Оксиду Sb_2O_5 соответствует сурьмяная кислота H_3SbO_4 , однако она существует в водных растворах в нескольких формах. Попытка выделить сурьмяные кислоты приводит к образованию осадков неопределенного состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

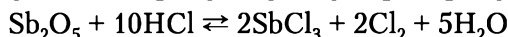
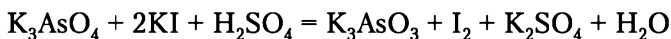
Соли сурьмяной кислоты (антимонаты) соответствуют обычно гексагидроксурьмяной кислоте, формула которой $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, отвечает гидратированной метаформе $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В свободном состоянии не получены и висмутовые кислоты.

Подобно фосфатам, большинство арсенатов и антимонатов труднорастворимы в воде.

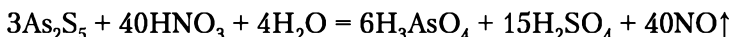
Соединения Bi(V) могут быть получены при действии сильных окислителей на $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в концентрированном растворе NaOH . Состав образующихся полимерных висмутатов отвечает формуле $\overset{+1}{\text{Me}}\overset{+5}{\text{Bi}}\text{O}_3$. Висмутаты рассматривают как соли невыделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты.

Окислительная способность в ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ усиливается, поэтому если мышьяковая и сурьмяная кислоты и их соли такие свойства проявляют лишь в кислой среде, то производные Bi окислительные свойства проявляют как в кислой, так и в щелочной среде:

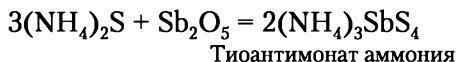
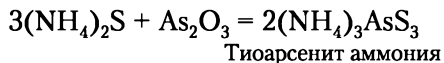


Для элементов подгруппы мышьяка характерны сернистые соединения, обычно нерастворимые в воде и разбавленных кислотах.

As_2S_3 и As_2S_5 нерастворимы в концентрированной HCl , но концентрированная HNO_3 растворяет их:

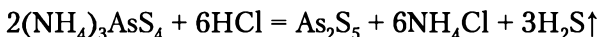


Сульфиды этих элементов проявляют определенную аналогию свойств оксидов As_2O_3 и As_2O_5 . Так, при взаимодействии сульфидов со щелочами образуются соли тиокислот, т.е. кислот, в которых кислород (O^{2-}) заменен на серу (S^{2-}) (например, вместо $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ можно получить $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$):



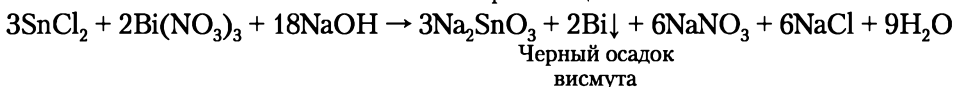
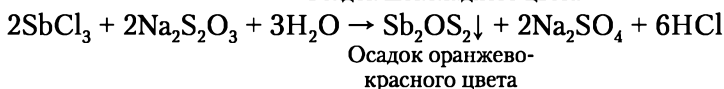
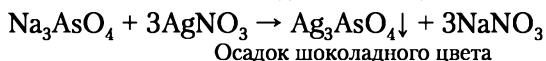
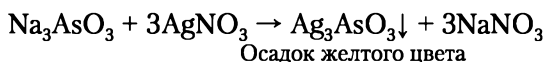
Аналогично протекают процессы для сульфидов сурьмы.

В противоположность им Bi_2S_3 с растворимыми сульфидами почти не реагирует. Тиоарсениты и тиоантимониты в твердом состоянии устойчивы, но соответствующие им тиокислоты обычно распадаются. Тиосоли, содержащие As(V) и Sb(V) , называются соответственно тиоарсенатами и тиоантимонатами. В отличие от своих солей тиокислоты неустойчивы и разлагаются на сульфиды и сероводород:



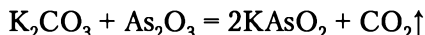
Некоторые тиоарсениты и тиоарсенаты применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Качественные реакции на арсенит-ион AsO_3^{3-} , арсенат-ион AsO_4^{3-} , ион сурьмы(III), ион висмута(III) следующие:



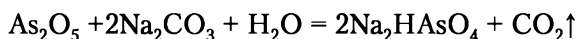
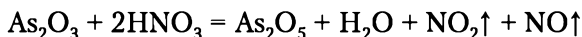
Мышьяк и все его соединения очень ядовиты! Несмотря на это, некоторые соединения находят применение в медицине.

Арсенит калия (калия арсенит) KAsO_2 получают по уравнению реакции



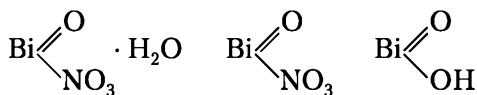
Его применяют как тонизирующее средство при малокровии и истощении нервной системы.

Гидроарсенат натрия (натрия арсенат кристаллический) Na_2HAsO_4 получают окислением As_2O_3 азотной кислотой, затем образовавшийся As_2O_5 обрабатывают карбонатом натрия:



Применяют Na_2HAsO_4 в виде 0,5–1%-ного раствора при малокровии и невробазах. As_2O_3 используют для лечения кожных заболеваний, малокровии, невробазах. В стоматологии применяют для некротизации пульпы.

Нитрат висмута (основной нитрат висмута) обычно является смесью нескольких основных солей:



Его используют в качестве антисептика при желудочно-кишечных заболеваниях. Висмут входит в состав многих органических соединений, широко применяемых в медицине: ксероформа, дерматол и др.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^3$. На p -подуровне наружной оболочки атома азота имеются три неспаренных электрона и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом азота трехвалентен.

У остальных элементов, наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда может переходить один из спаренных s -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной пятью неспаренными электронами. Поэтому элементы P, As, Sb и Bi в возбужденном состоянии пятивалентные. Все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +5.

Азот и фосфор относятся к биогенным макроэлементам и органогенам, входят в состав эндогенных соединений (нуклеиновые кислоты, аминокислоты, белки, нуклеотиды и др.)

Мышьяк, сурьма и висмут относятся к токсичным элементам.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 15-й группы (назовите положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).

2. Объясните строение водородных соединений элементов группы азота. Почему нейтральная молекула RN_3 присоединяет протон? Какая связь и по какому механизму в этом случае формируется?

3. Назовите способы получения аммиака в лаборатории и промышленности. Объясните особенности строения молекулы аммиака, ее способность образовывать водородную связь и влияние этого явления на растворимость.

4. Сколько существует оксидов азота? Какие из оксидов относятся к кислотным?

5. Перечислите качественные реакции на нитрит- и нитрат-ионы.

6. Приведите структурные формулы и объясните строение фосфорных кислот (мета-, орто- и дифосфорная кислоты) и солей фосфорных кислот.

7. Напишите и объясните суть качественных реакций на анионы фосфорных кислот.

8. Назовите особенности гидролиза солей сурьмы(III) и висмута(III).

9. Приведите качественные реакции на арсенит- и арсенат-ионы, ионы сурьмы(III) и висмута(III).

10. Какое применение находят в медицине и фармации соединения элементов 15-й группы?

Глава 25

ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 16-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 16-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 16-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 16-й группы;

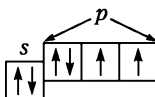
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 16-й группы.

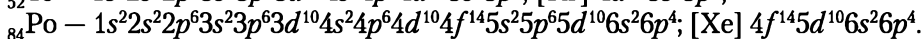
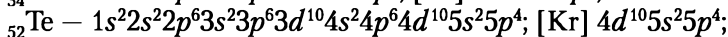
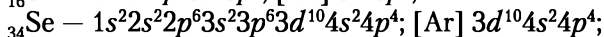
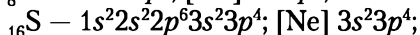
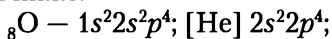
25.1. Общая характеристика

К элементам 16-й группы относятся типические элементы — кислород O, сера S, а также селен Se, теллур Te и полоний Po, выделяемые в подгруппу селена.

В своей наружной электронной оболочке атомы элементов этой группы содержат по шесть электронов, имеющих конфигурацию ns^2np^4 , и распределены в ячейках следующим образом:



Предвнешняя оболочка кислорода содержит два электрона, серы — восемь, а остальных элементов — по 18. Электронные конфигурации приведены ниже:



Наличие двух неспаренных электронов в наружной оболочке указывает на ковалентность 2 в невозбужденном состоянии. Сравнение строения внешних оболочек элементов данной группы показывает, что у S, Se, Te и Po в отличие от кислорода имеются вакантные ячейки d -подуровня. Отсутствие свободных орбиталей во внешнем слое кислорода не дает возможности увеличить число неспаренных электронов, и поэтому единственная валентность его равна 2. Атомы остальных элементов группы имеют в на-

ружной оболочке вакантные ячейки d -подуровня, куда при возбуждении могут переходить s - и p -электроны этого же уровня. Именно этим можно объяснить, что у серы и остальных элементов число неспаренных электронов может быть увеличено до 4 и 6.

Важнейшие характеристики элементов группы приведены в табл. 25.1.

Таблица 25.1

Физические константы элементов 16-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус, нм	Металлический радиус, нм	Условные радиусы ионов, нм		Ионизационный потенциал $\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+$, эВ	Сродство к электрону, эВ
				ϑ^{2-}	ϑ^{6+}		
O	15,99	0,073	—	0,136	—	13,61	1,47
S	32,06	0,104	—	0,184	0,030	10,36	2,08
Se	78,9	0,117	0,16	0,198	0,035	9,75	2,02
Te	127,6	0,137	0,17	0,211	0,056	9,01	$\approx 2,0$
Po	[209]	—	0,17	—	0,067	8,43	1,32

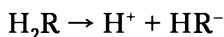
Из данных табл. 25.1 ясно, что с увеличением заряда ядра от кислорода к полонию радиусы нейтральных атомов и ионов увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Уменьшается и сродство к электрону.

Восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются от кислорода к полонию, а окислительные в том же направлении понижаются, следовательно, неметаллические свойства ослабевают и увеличиваются металлические. Кислород — типичный неметалл, полоний — металл.

Кислород, сера, селен и теллур образуют соединения с водородом общей формулы H_2R (H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te), а также пероксосоединения типа H_2R_2 (H_2O_2 , H_2S_2 и т.д.). Водородные соединения более устойчивы. Поскольку от кислорода к теллуру радиусы атомов увеличиваются, а сродство к электрону уменьшается, то в ряду водородных соединений атомов этих элементов полярность сильно ослабевает от H_2O к H_2Te . За исключением воды, остальные водородные соединения в этом ряду — газообразные вещества, обладающие специфическим запахом. Прочность связи H_2R также ослабевает от H_2O к H_2Te . Характерной особенностью водородных соединений элементов 16-й группы является то, что в них атом элемента находится

в состоянии низшей степени окисления (R^{-2}), поэтому, легко отдавая электроны, они могут окисляться до R^{-2} , R^0 , R^{+4} , R^{+6} . Эта особенность обуславливает восстановительные свойства водородных соединений элементов данной группы: в ряду $H_2S - H_2Te$ восстановительные свойства усиливаются. Самый сильный восстановитель — H_2Te .

Водные растворы водородных соединений обладают кислотными свойствами, так как диссоциация этих соединений проходит преимущественно с образованием кислых кислотных остатков:



Все водородные соединения — слабые кислоты.

В соединениях с металлами элементы группы кислорода также проявляют степень окисления -2 .

В кислородных соединениях сера, селен, теллур проявляют степени окисления +4 и +6, что соответствует двум типам оксидов: RO_2 и RO_3 . Они относятся к типичным кислотным оксидам, и им соответствуют кислоты H_2RO_3 и H_2RO_4 .

По значению электроотрицательности кислород уступает только фтору, поэтому со всеми остальными элементами проявляет исключительно окислительные свойства. Сера, селен, теллур — менее электроотрицательны, чем кислород. Это означает, что их соединения имеют менее ионный характер. Относительная прочность связей с другими элементами также сильно отличается, и в особенности резко понижается прочность водородных связей.

25.2. Кислород

Историческая справка

Впервые кислород получил шведский химик К. В. Шееле в 1772 г. Он считал кислород главной составной частью атмосферного воздуха и назвал его «горючим газом». Обычно открытие кислорода приписывают английскому химику Дж. Пристли, так как он опубликовал свои работы раньше, в 1774 г., а первое сообщение Шееле было напечатано в 1777 г.

Изучением свойств кислорода занимался А. Л. Лавуазье, который и дал элементу название кислород.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. В свободном состоянии кислород входит в состав воздуха, где его содержание составляет 20,95% (по объему). Содержание в земной коре составляет 47,2% (по массе).

Кислород — важная составная часть углеводов, жиров, белков, в человеческом организме содержится около 65% кислорода. Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$. Кислород существует в виде двух аллотропных модификаций — молекулярный кислород, или ди-кислород, O_2 и озон, или трикислород, O_3 . Наиболее устойчива молекула O_2 , обладающая парамагнитными свойствами.

Молекула кислорода O_2 обладает необычным строением. Представление о структуре $\text{O}=\text{O}$ с двойной связью неверно, поскольку с помощью современных спектроскопических и магнитных исследований установлено, что в O_2 имеется два неспаренных электрона. На восемь связывающих электронов приходится четыре разрыхляющих, поэтому порядок связей равен 2. Магнитные поля неспаренных электронов в молекуле O_2 не компенсированы противоположно направленными спинами. Следует напомнить, что ковалентная связь образуется неспаренными электронами, имеющими противоположный спин. Для кислорода связь осуществляется только одной парой электронов, и у каждого атома остается по одному неспаренному электрону. Следовательно, структурная формула кислорода должна иметь вид



В настоящее время принято считать, что молекула кислорода представляет собой бирадикал, в котором атомы связаны одной ковалентной и двумя трехэлектронными связями:



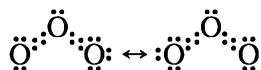
Тремя точками обозначены связи, обусловленные двумя $\pi_{\text{св}}$ - и одним $\pi_{\text{разр}}$ -электроном, что отвечает порядку связи 0,5. Образование этих связей сопровождается выделением достаточного количества теплоты (около 493,7 кДж/моль), чем и объясняется прочность связи в молекулярном кислороде. Такое своеобразное строение молекулы кислорода и объясняет его парамагнитные свойства во всех трех агрегатных состояниях.

При возбуждении молекул парамагнитные свойства теряются и O_2 становится диамагнитным.

Подобно молекуле NO, которая имеет неспаренный электрон на разрыхляющей π -орбитали, молекулы O_2 очень слабо ассоциируют, поэтому спаривания с образованием симметричных частиц O_4 не происходит даже в твердом состоянии.

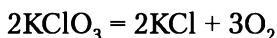
Молекула O_3 имеет симметричную угловую структуру: угол $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ равен 117° , длина связи $\text{O}-\text{O}$ равна 0,128 нм, а в O_2 — 0,121 нм.

В молекуле O_3 связи $\text{O}=\text{O}$ имеют двойной характер, что с точки зрения резонанса может быть изображено следующими структурами:



В лабораторных условиях кислород можно получить следующими способами:

а) разложением бертолетовой соли:



б) разложением перманганата калия:



в) нагреванием нитратов щелочных металлов (NaNO_3 , KNO_3); при этом выделяется в свободном состоянии лишь 1/3 содержащегося в них кислорода:



Основным источником промышленного получения кислорода является воздух, который сжижают и затем фракционируют. Вначале выделяется азот ($T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$), а в жидком состоянии остается почти чистый кислород, так как его температура кипения выше (-183°C). Этот процесс экономически выгоден, так как наряду с кислородом получают в больших масштабах и азот, который используется в синтезе аммиака.

Широко распространен способ получения кислорода, основанный на электролизе воды.

Свойства кислорода и его соединений. При нормальных условиях кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, тяжелее воздуха (1 л весит 1,43 г). В 1 л воды при нормальных условиях растворяется 0,04 г кислорода.

Имея на наружной электронной оболочке шесть электронов, атом кислорода может прийти к предельно заполненной 8-электронной оболочке (условие максимальной химической устойчивости) двумя путями: либо присоединив два электрона, либо отдав свои шесть. Второй путь неприемлем. Поэтому в реакциях с атомами других элементов (кроме фтора) кисло-

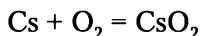
род проявляет исключительно окислительные свойства. Кислород может достраивать свою электронную оболочку до конфигурации неона следующими путями:

- а) принимать электроны с образованием O^{2-} ;
- б) образовывать две простые ковалентные связи $-O-$ или двойную связь $O=$;
- в) образовывать одну простую связь и принимать электрон, как в OH^- ;
- г) образовывать три или четыре ковалентные связи, как в ионе оксония H_3O^+ .

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. С большинством элементов он взаимодействует непосредственно, кроме галогенов, золота и платины.

Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы веществ и от температуры. Для развития активной реакции кислорода необходимо нагревание, чтобы преодолеть потенциальный барьер, препятствующий химическому процессу. Энергия активации в разных реакциях различна.

Такой активный металл, как цезий, самовозгорается в кислороде воздуха уже при комнатной температуре:



С фосфором кислород активно реагирует при нагревании до $60^\circ C$, с серой — до $250^\circ C$, с водородом — более $300^\circ C$, с углеродом (в виде угля и графита) — при $700-800^\circ C$.

Реакция горения водорода в кислороде протекает очень бурно (см. параграф 11.3).

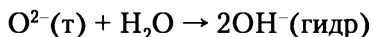
Диапазон изменений свойств **оксидов** определяется прежде всего природой связи (от чисто ионной до чисто ковалентной), что находится в полном соответствии с отрицательной степенью окисления элемента и его положением в периодической системе.

Для образования оксид-иона O^{2-} из молекулярного кислорода затрачивается около 1000 кДж/моль:

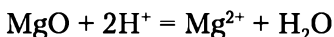


При образовании ионных оксидов металлов необходимо затратить энергию на испарение и ионизацию металла. Существование большого числа оксидов этого типа — следствие высоких энергий кристаллических решеток, содержащих двухзарядные ионы O^{2-} . Если энергия решетки недостаточна для обеспечения энергии полной ионизации, то образуются оксиды, обладающие более выраженным ковалентным характером: BeO , SiO_2 , B_2O_3 и т.д.

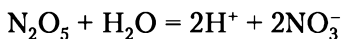
Чисто ковалентные молекулярные оксиды — соединения типа CO_2 , NO_2 и т.д., для которых характерны кратные связи, хотя ковалентные оксиды могут образовываться и за счет только простых связей (P_4O_{10}). Ионы O^{2-} в виде дискретных частиц существуют во многих оксидах, однако в водных растворах вследствие реакции гидролиза они могут распадаться:



Нерастворимые в воде ионные оксиды в этот процесс не вовлекаются, но зато растворяются в разбавленных кислотах:



Ковалентные оксиды неметаллов в своем большинстве растворяются в воде с образованием кислот, поэтому они относятся к кислотным оксидам:



В оксидах типа R_2O ковалентный кислород двухкоординирован и связи образуются за счет sp^3 -гибридных орбиталей, причем две из них участвуют в ковалентном связывании, а две другие заняты неподеленными электронными парами. Углы $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ в молекулах сильно меняются в зависимости от природы R и отличаются от тетраэдрических.

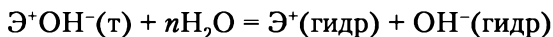
Если связанный с кислородом атом имеет d -орбитали, которые в той или иной степени могут участвовать в $d\pi$ - $p\pi$ -связывании, то углы могут иметь большие значения.

В соответствии с природой элемента в положительной степени окисления характер оксидов в периодах и группах изменяется закономерно. В периодах с увеличением заряда ядра уменьшается отрицательный эффективный заряд на атоме кислорода и осуществляется переход от основных оксидов к кислотным через амфотерные, что наглядно прослеживается на примере третьего периода:

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
сильно	слабо	амфотерный	слабо	средне	сильно	сильно
основные свойства			кислотные свойства			

В ряду $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ способность взаимодействовать с H_2O ослабляется, а в ряду $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ — наоборот, усиливается.

В **гидроксидах** наиболее электроположительных элементов содержатся дискретные ионы OH^- . При растворении в воде эти ионы распадаются с образованием гидратированных ионов металла и гидроксид-ионов:

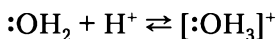
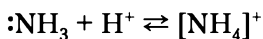


Такие вещества представляют собой сильные основания. Если же связь $\text{Э}-\text{O}$ является чисто ковалентной, то диссоциация в той или иной степени протекает по схеме



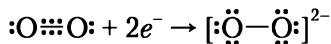
Их следует рассматривать как кислоты.

Образование оксониевых ионов происходит так же, как и NH_4^+ :



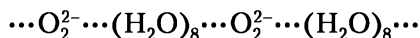
Кислород менее основен, чем азот, поэтому оксониевый ион менее устойчив. Хотя в H_3O^+ остается неподеленная пара электронов, электростатическое отталкивание между этими ионом и протоном препятствует их соединению.

Пероксиды и супероксиды (надпероксиды) формально можно рассматривать как производные O_2^{2-} и O_2^- соответственно. Пероксид водорода H_2O_2 подробно рассматривался в гл. 11. Здесь речь будет идти о пероксидах и надпероксидах, образованных другими элементами. Молекула O_2 , присоединяя два электрона, превращается в пероксид-ион O_2^{2-} , в котором атомы связаны одной двухэлектронной связью, поэтому он диамагнитен:



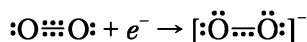
Щелочные металлы, а также Ca, Sr и Ba образуют ионные пероксиды, многие из которых — легко кристаллизующиеся гидраты: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $Me^{2+}O_2 \cdot 8H_2O$.

Эти пероксиды содержат дискретные ионы O_2^{2-} , которые связаны водородными связями с молекулами воды и образуют цепи типа

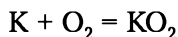


Пероксиды проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства, что зависит от свойств партнера в данных типах реакций. Так, в кислой среде в присутствии восстановителей пероксиды ведут себя как типичные окислители, а в присутствии сильных окислителей проявляют восстановительные свойства.

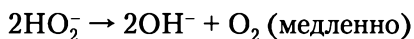
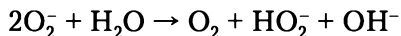
Если молекула O_2 присоединяет один электрон, то образуется надпероксид-ион O_2^- :



Надпероксиды известны для наиболее активных щелочных металлов и получаются непосредственным взаимодействием кислорода с калием, рубидием или цезием:

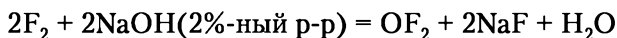


Ион O_2^- имеет один неспаренный электрон и является мощным окислителем:

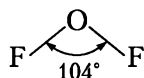


Вследствие электроположительной поляризации возможно образование иона O_2^+ , строение которого рассматривалось в параграфе 4.9. Этот ион называется оксигенильным катионом.

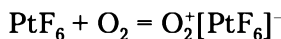
Простейшим соединением, содержащим этот катион, является OF_2 , который образуется по уравнению реакции



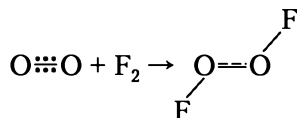
Молекула OF_2 имеет угловую форму:



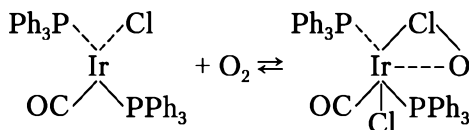
Оксигенильный катион образуется также при взаимодействии PtF_6 с кислородом:



В диоксидифториде O_2F_2 радикал-ион O_2^+ ковалентно связан с атомами фтора. Образование этого соединения протекает по уравнению реакции



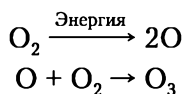
Комплексы кислорода образуются при взаимодействии молекулярного кислорода с комплексами переходных металлов. Однако в некоторых случаях молекула O_2 способна сама быть лигандом. Такое взаимодействие комплексов с кислородом, при которых идет присоединение O_2 , называется **оксигенированием**. Эти реакции в своем большинстве обратимые, но уже получены устойчивые комплексы молекулярного кислорода с железом, рутением, родием, иридием, никелем, палладием и платиной. Установлено, что в образовании связи металл — кислород принимают участие как σ -, так и π -орбитали атомов кислорода. Между длиной связи $\text{O}—\text{O}$ и устойчивостью комплекса существует определенная взаимосвязь: соединения с наиболее длинными связями $\text{O}—\text{O}$ образуются необратимо. Строение таких комплексов можно описать набором из трех простых связей: двух $\text{Me}—\text{O}$ и одной $\text{O}—\text{O}$. Примером образования комплексов с O_2 может служить реакция



где Ph — фенильный радикал C_6H_5 .

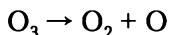
Озон, или трикислород, — аллотропическое видоизменение кислорода. Его молекула состоит из трех атомов. При обычных условиях O_3 — газ с характерным запахом. В газообразном состоянии имеет голубой цвет, а в жидком — темно-синий.

Образование озона из кислорода протекает с поглощением энергии. При этом молекула кислорода распадается на свободные атомы, которые далее реагируют с другими молекулами кислорода:

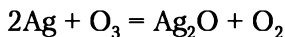


Из этого следует, что молекула озона формируется, когда есть возможность образования свободных атомов кислорода. Так, при пропускании электрического разряда через кислород получается небольшое количество озона. Аналогичный эффект наблюдается при нагревании кислорода (до 2000°C), при действии ультрафиолетового света, при электролизе растворов кислот с применением инертных электродов и т.д.

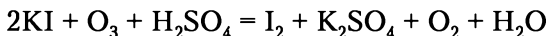
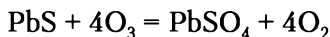
В химическом отношении озон является весьма реакционноспособным, что объясняется легкостью его разложения:



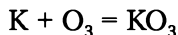
Поэтому озон обладает сильнейшими окислительными свойствами. Большинство малоактивных металлов уже на холоде легко окисляется озоном:



В окислительное взаимодействие с озоном вступают сульфиды, иодиды:



Обладая значительным сродством к электрону, O_3 может переходить в озонид-ион O_3^- , который образуется при взаимодействии, например, щелочных металлов с O_3 :



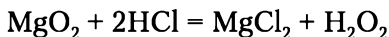
Озони́ды металлов характеризуются наличием в ионе O_3^- непарного электрона, обуславливающего парамагнетизм и характерную окраску озонидов.

Биологическая роль кислорода. По содержанию в организме человека кислород относится к макроэлементам. Он незаменим и принадлежит к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, т.е. является органоге́ном.

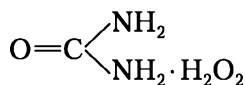
Рассмотрим некоторые препараты, содержащие кислород.

Кислород очень широко используется при лечении заболеваний, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксией), при заболеваниях дыхательных путей (пневмония, отек легких), сердечно-сосудистой системы (декомпенсация сердца, коронарная недостаточность), при отравлениях HCN , удушающими газами, а также при других заболеваниях с нарушением функции дыхания и окислительных процессов. Обычно используют смесь (O_2 — 95% и CO_2 — 5%), называемую **карбогеном**.

Пероксид магния (магния пероксид) MgO_2 в смеси с MgO применяется как комбинированный препарат, оказывающий антисептическое действие и связывающий HCl желудочного сока при повышенной кислотности:

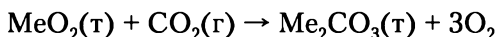


Гидроперит — препарат, содержащий комплексное соединение H_2O_2 с мочевиной:



Его применяют наружно как антисептик вместо H_2O_2 .

Надпероксиды также находят широкое применение благодаря их способности поглощать CO_2 и регенерировать O_2 в замкнутых системах, например космических аппаратах, подводных лодках и т.д.:



25.3. Сера

Историческая справка

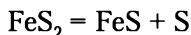
Сера — один из немногих химических элементов, которыми уже несколько тысячелетий пользуется человек. Она широко распространена в природе и встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в виде соединений. Серу получают добычей из ее природных залежей или выплавкой из горных пород.

Основная масса серы связана с металлами в составе различных минералов, которые могут быть разбиты на две группы — сульфиды (колчеданы, блески, обманки) и сульфаты.

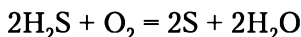
К минералам первой группы относятся свинцовый блеск PbS , медный блеск CuS , серебряный блеск Ag_2S , цинковая обманка ZnS , кадмиевая обманка CdS , пирит, или железный или серный колчедан, FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 .

К минералам второй группы можно отнести гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

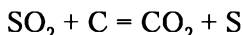
Самородная сера содержит посторонние вещества, от которых избавляются путем нагревания. При этом учитывается способность серы легко плавиться. Такая сера (комовая сера) содержит много примесей. Дальнейшую очистку производят перегонкой серы в специальных установках. При выплавке серы из горных пород, например из серного колчедана, его нагревают до высоких температур. Серный колчедан разлагается с образованием сульфида железа(II) и серы:



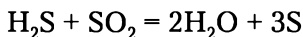
Серу можно получить из сероводорода по реакции



В настоящее время распространено получение серы из диоксида серы SO_2 — побочного продукта при выплавке металлов из сернистых руд:



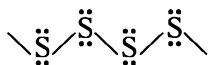
Отходящие газы металлургических и коксовых печей содержат смесь диоксида серы и сероводорода. Эту смесь пропускают при высокой температуре над катализатором:



При этом в результате реакции окисления-восстановления образуются сера и вода.

Свойства серы и ее соединений. Сера — твердое вещество лимонно-желтого цвета. Не растворяется в воде, трудно растворяется в спирте, эфире и бензоле, легко растворяется в сероуглероде CS_2 .

В отличие от кислорода сера способна образовывать устойчивые гомоцепи, для которых характерна зигзагообразная форма:



Сера образует несколько аллотропных видоизменений.

Ромбическая α -сера (наиболее устойчивая модификация) — кристаллы, имеющие вид октаэдров. В эту модификацию при комнатной температуре превращаются все прочие модификации.

Моноклинная β -сера — модификация серы, которая получается при медленном охлаждении серы. Когда расплавленная сера частично затвердевает, сливают еще не успевшую остыть жидкость. При этом образуются длинные темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы. Моле-

кулы α - и β -серы имеют кристаллы, отличающиеся взаимной ориентацией кольцевых молекул S_8 .

Пластическая сера — эластичная, во многом похожая на резину масса. Она является ее аморфной модификацией и состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепочек S_n , где n достигает нескольких тысяч.

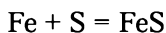
Экспериментальное определение молекулярной массы показывает, что молекулы серы всегда состоят из восьми атомов. Различие в свойствах аллотропических видоизменений обусловлено не числом атомов в молекуле (как у O_2 и O_3), а неодинаковой структурой и формой кристаллов. Такое явление называется **полиморфизмом**.

Атомы в молекуле серы построены в замкнутый цикл с углом связи 108° :

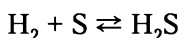


На холоде сера сравнительно инертна, но с повышением температуры ее реакционная способность повышается.

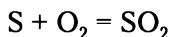
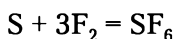
Взаимодействуя с металлами, сера проявляет окислительные свойства. При этих реакциях образуются сульфиды — соединения, в которых сера имеет степень окисления -2 :



С водородом при нормальных условиях сера не взаимодействует. Лишь при нагревании до $150\text{--}200^\circ\text{C}$ протекает обратимая реакция

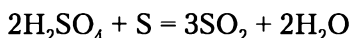


В реакциях с металлами и с водородом сера ведет себя как типичный окислитель. Наоборот, в реакциях с сильными окислителями сера ведет себя как восстановитель:



Горение серы в кислороде протекает при 280°C , а на воздухе — при 360°C . При этом, как правило, образуется смесь SO_2 и SO_3 . Таким образом, в соединениях с металлами и водородом сера проявляет степень окисления -2 , а в соединениях с кислородом — $+4$ и $+6$.

Концентрированная серная кислота на холоде не действует на серу, с расплавленной серой реагирует с образованием SO_2 и H_2O :



Разбавленная азотная кислота не действует на серу, концентрированная — окисляет серу до SO_4^{2-} :



Сера способна и к реакциям диспропорционирования. Так, при кипячении порошка серы со щелочами образуются сульфиты и сульфиды:



Около 50% мирового производства серы расходуется для получения серной кислоты, а 10–15% употребляется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Остальное количество серы потребляется в резиновой промышленности, в производстве искусственных волокон, взрывчатых веществ, в промышленном органическом синтезе.

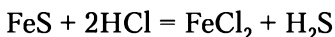
Из препаратов серы в медицине применяются наружно сера очищенная и сера осажденная. Сера очищенная входит в состав мазей и присыпок, используемых при лечении кожных заболеваний.

25.4. Сероводород

Сероводород является аналогом воды. Его электронная формула $\text{:}\ddot{\text{S}}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ показывает, что в образовании связей $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ участвуют два p -электрона внешнего уровня атома серы. Молекула H_2S имеет угловую форму, поэтому она полярна.

Сероводород часто сопутствует нефти и природному газу, а также содержится в газах вулканических извержений и в водах минеральных источников (Пятигорск, Мацеста, Трускавец).

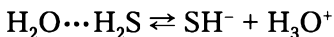
В больших количествах он скапливается при гниении серосодержащих органических веществ. Получают обычно сероводород действием разбавленных минеральных кислот на сульфид железа(II):



В обычных условиях сероводород — бесцветный газ с сильным характерным запахом тухлых яиц. Хорошо растворим в воде. В 1 объеме воды растворяется 4,37 объема сероводорода. В органических растворителях растворимость H_2S значительно выше, например в 1 объеме этанола растворяется 17,89 объемов H_2S .

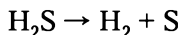
Температура кипения сероводорода равна $-60,8^\circ\text{C}$, при $-85,7^\circ\text{C}$ он переходит в твердое состояние.

Растворы сероводорода имеют кислую реакцию из-за диссоциации, которая протекает преимущественно по первой ступени:



Водный раствор H_2S называется сероводородной водой. Способность образовывать водородные связи у H_2S выражена слабее, чем у H_2O . Сероводород является очень слабой кислотой, даже слабее угольной, которая обычно вытесняет H_2S из сульфидов.

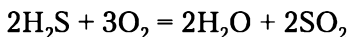
При нагревании H_2S разлагается с образованием серы и водорода:



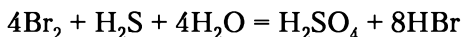
Степень окисления серы в H_2S равна -2 , поэтому в реакциях сероводород обычно проявляет восстановительные свойства. Как энергичный восстановитель, сероводород обычно окисляется, отдавая соответственно 2, 6 и 8 электронов. При этом сульфид-ион S^{2-} окисляется до S , S(IV) или S(VI) .

Так, сероводород при взаимодействии с кислородом может окислиться либо до свободной серы, либо до SO_2 : в смеси H_2S с недостатком кислорода образуются S и H_2O , что обычно используют для получения серы из раз-

личных газов, содержащих сероводород. В избытке кислорода сероводород сгорает с образованием воды и диоксида серы:



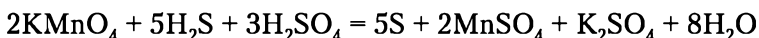
При взаимодействии сероводорода с галогенами образуются соответствующие галогенводородные кислоты:



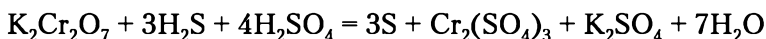
Кислород воздуха окисляет сероводород в водных растворах на холоде, поэтому при длительном хранении растворы H_2S мутнеют вследствие осаждения серы.

Различные окислители энергично реагируют с сероводородом. При действии азотной кислоты образуется свободная сера.

Раствор KMnO_4 обесцвечивается при пропускании через него сероводорода:



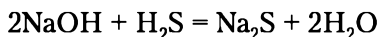
В реакции сероводорода с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cr^{+6} восстанавливается до Cr^{3+} :



Сероводород очень ядовит, при вдыхании связывается с гемоглобином, вызывая паралич, что нередко приводит к смертельному исходу. В малых концентрациях он менее опасен.

Сероводород образует два типа солей: средние — сульфиды (Na_2S) и кислые — гидросульфиды (NaHS).

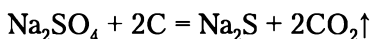
Эти соли могут быть получены взаимодействием гидроксидов с сероводородом:



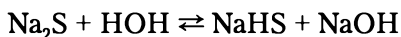
а также непосредственным взаимодействием серы с металлами или обменной реакцией солей с H_2S .

Сульфиды щелочных металлов — бесцветные вещества, легко растворимые в воде. Сульфиды тяжелых металлов нерастворимы в воде.

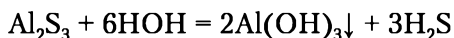
Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов в промышленности получают сплавлением сульфатов с углем:



Поскольку сульфиды являются солями слабой кислоты, то их водные растворы сильно гидролизуются. Так, сульфиды щелочных металлов при растворении в воде имеют щелочную реакцию:



Сульфид алюминия под влиянием воды гидролизуются необратимо:



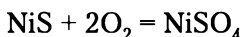
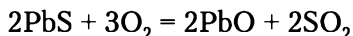
Сульфид кальция в воде также подвергается гидролитическому разложению:



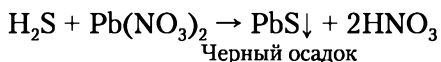
Сульфиды тяжелых металлов вследствие очень малой растворимости не гидролизуются. Все сульфиды, как и сам сероводород, являются энергичными восстановителями:



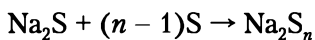
При нагревании сульфиды взаимодействуют с кислородом, при этом происходит окисление S^{2-} до SO_2 или SO_4^{2-} . В некоторых случаях происходит восстановление металла:



Качественная реакция на сероводород (H_2S) и сульфид-ион (S^{2-})

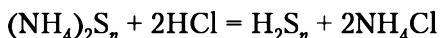


Концентрированные водные растворы сульфидов щелочных металлов растворяют серу, переходя в персульфиды:



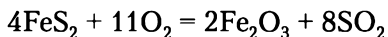
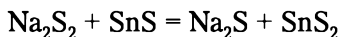
Персульфиды следует рассматривать как соли полисероводородных кислот общей формулы H_2S_n , где $n = 2 \div 23$.

Многочисленные соединения H_2S_n (сульфаны) — желтые маслянистые жидкости, окраска которых изменяется в зависимости от n от желтого через оранжевый к красному. Персульфиды водорода можно получить действием кислот на $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ или Na_2S_n :

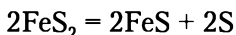


Наибольшее значение имеют персульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ и FeS_2 (пирит).

Персульфиды обладают свойствами как восстановителей, так и окислителей, что отличает их от сульфидов, для которых характерны только свойства восстановителей:



Персульфиды способны и к реакциям диспропорционирования:

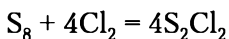


25.5. Галогениды серы

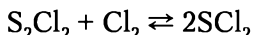
Степень окисления +2 для серы малохарактерна, однако по сравнению с кислородом это состояние более устойчиво.

Из соединений S^{+2} наиболее известны галогениды SCl_2 , характеризующиеся малой устойчивостью.

При хлорировании расплавленной серы образуется S_2Cl_2 :



Если использовать избыток хлора и следы FeCl_2 в качестве катализатора, то получается равновесная смесь, содержащая до 85% SCl_2 :



Галогениды, образованные S_n^{+2} , более разнообразны, поскольку значение n может быть равно 100. Примером может служить дихлорсульфан состава $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$. Для этих соединений характерна зигзагообразная цепочка из атомов серы (рис. 25.1).

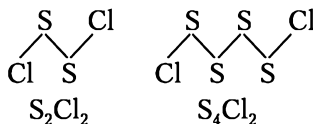
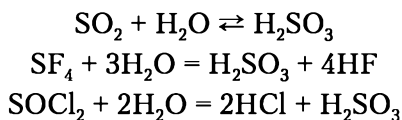


Рис. 25.1. Структура галагенидов серы(II)

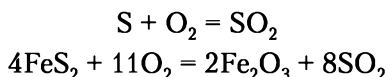
Все галогениды, отвечающие формуле S_nHal_2 , представляют собой маслянистые жидкости красного цвета с характерным неприятным запахом. Они являются хорошими растворителями для серы, образуя с ней дихлорсульфаны (вплоть до $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$), которые применяются для вулканизации резин. Используются эти соединения также в качестве мягких хлорирующих агентов.

25.6. Соединения серы(IV). Сернистая кислота

В тетрагалогенидах SHal_4 , оксогалогенидах SOHal_2 и диоксиде SO_2 , сернистой кислоте H_2SO_3 сера проявляет степень окисления +4. Во всех этих соединениях, а также в соответствующих им анионных комплексах у атома серы имеется неподеленная пара электронов. Исходя из числа σ -связывающих и несвязывающих электронных пар форма молекул этих соединений изменяется от искаженного тетраэдра (SHal_4) к угловой форме (SO_2) через форму тригональной пирамиды (SOHal_2 и SO_3^{2-}). Соединения S(IV) обладают кислотными свойствами, что проявляется в реакциях взаимодействия с водой:



Оксид серы(IV) SO_2 , или сернистый газ, образуется при сжигании серы в воздухе или кислороде, а также прокаливанием сульфидов, например пирита:



Окисление пирита лежит в основе промышленного способа получения SO_2 . Молекула SO_2 построена аналогично молекуле O_3 и имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине. Длина связи $\text{S}-\text{O}$ составляет 0,143 нм, а валентный угол равен $119,5^\circ$:



Атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. p -Орбиталь ориентирована перпендикулярно к плоскости молекулы и не участвует в гибридизации (рис. 25.2). За счет этой и других аналогично ориентированных p -орбиталей атомов кислорода образуется трехцентровая π -связь.

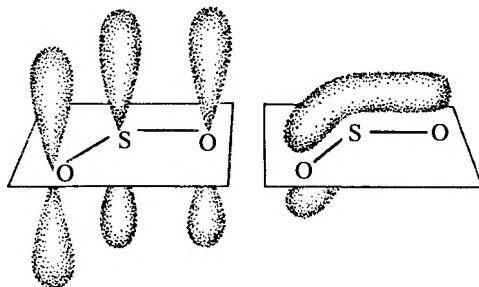
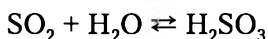
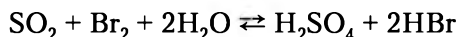


Рис. 25.2. π -Связывание в молекуле SO_2

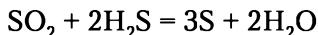
При обычных условиях оксид серы(IV) — бесцветный газ с характерным резким запахом. Хорошо растворим в воде. Водные растворы имеют кислую реакцию, так как SO_2 , взаимодействуя с водой, образует сернистую кислоту H_2SO_3 . Реакция обратимая:



Характерная особенность SO_2 — его окислительно-восстановительная двойственность. Объясняется это тем, что в SO_2 сера имеет степень окисления +4, и поэтому она может, отдавая два электрона, окисляться до S(VI), а принимая четыре электрона, восстанавливаться до S. Проявление тех и других свойств зависит от характера реагирующего компонента. Так, с сильными окислителями SO_2 ведет себя как типичный восстановитель. Например, галогены восстанавливаются до соответствующих галогеноводородов, а S(IV) переходит, как правило, в S(VI):



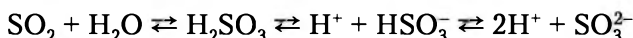
В присутствии сильных восстановителей SO_2 ведет себя как окислитель:



Для него характерна и реакция диспропорционирования:



SO_2 является кислотным оксидом, легко растворимым в воде (1 объем H_2O растворяет 40 объемов SO_2). Водный раствор SO_2 имеет кислую реакцию и называется сернистой кислотой. Обычно основная масса растворенного в воде SO_2 находится в растворе в гидратированной форме $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и только незначительная часть SO_2 взаимодействует с водой по схеме



Сернистая кислота, как двухосновная, образует два типа солей: средние — сульфиты (Na_2SO_3) и кислые — гидросульфиты (NaHSO_3). H_2SO_3 существует в двух таутомерных формах (рис. 25.3).

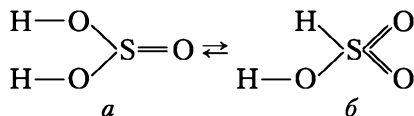
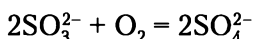


Рис. 25.3. Структура таутомерных форм H_2SO_3

Поскольку сера в сернистой кислоте имеет степень окисления +4, то она проявляет, как и SO_2 , свойства и окислителя, и восстановителя, о чем уже говорилось, поэтому сернистая кислота в реакциях окисления-восстановления полностью дублирует свойства SO_2 .

Соли H_2SO_3 (сульфиты) обладают свойствами как окислителей, так и восстановителей. Так, ион SO_3^{2-} легко переходит в ион SO_4^{2-} , проявляя сильные восстановительные свойства, поэтому в растворах сульфиты постепенно окисляются молекулярным кислородом, переходя в соли серной кислоты:

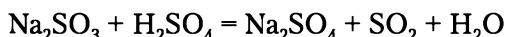


В присутствии же сильных восстановителей сульфиты ведут себя как окислители. При сильном нагревании сульфиты наиболее активных металлов разлагаются при 600°C с образованием солей H_2SO_4 и H_2S , т.е. происходит диспропорционирование:

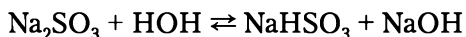


Из солей сернистой кислоты растворяются лишь соли *s*-элементов I группы, а также гидросульфиты типа $\text{Me}^{2+}(\text{HSO}_3)_2$.

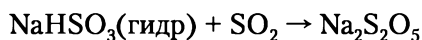
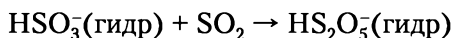
Поскольку H_2SO_3 является слабой кислотой, то при действии кислот на сульфиты и гидросульфиты происходит выделение SO_2 , чем обычно пользуются при получении SO_2 в лабораторных условиях:



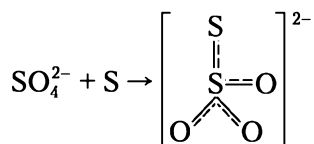
Растворимые в воде сульфиты легко подвергаются гидролизу, вследствие чего в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- :



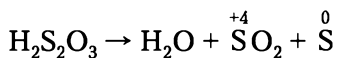
При пропускании SO_2 через водные растворы гидросульфитов образуются **пиросульфиты**:



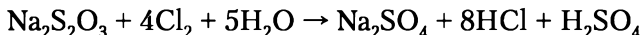
Если же раствор Na_2SO_3 кипятить с порошком серы, то образуется тиосульфат натрия. В тиосульфатах атомы серы находятся в двух разных степенях окисления — +6 и -2:



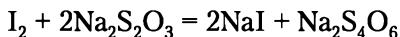
Образующемуся тиосульфат-иону соответствует кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, называемая тиосерной кислотой. Свободная кислота при обычных условиях неустойчива и легко разлагается:



Свойства тиосульфатов обусловлены наличием в них $\overset{+6}{\text{S}}$ и $\overset{-2}{\text{S}}$, причем присутствие $\overset{-2}{\text{S}}$ определяет восстановительные свойства иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

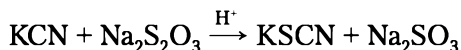


Более слабые окислители окисляют тиосульфат натрия до солей тетра-тионовой кислоты. Примером может служить взаимодействие с иодом:

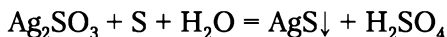
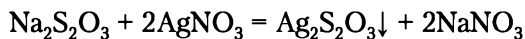


Эта реакция находит широкое применение в аналитической химии, так как является основой одного из важнейших методов объемного анализа, называемого **иодометрией**.

Тиосульфаты щелочных металлов производятся в промышленности в широких масштабах. Среди них наибольшее значение имеет тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который применяется в медицине в качестве противоядия при отравлении галогенами и цианидами. Действие этого препарата основано на его свойстве выделять серу, которая, например, с цианид-ионами CN^- образует менее токсичный роданид-ион SCN^- :

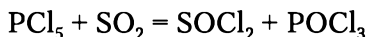


Препарат может использоваться также при отравлении соединениями As, Pb, Hg, поскольку при этом образуются неядовитые сульфиды. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ применяется при аллергических заболеваниях, артритах, невралгии. Характерной для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реакцией является взаимодействие его с AgNO_3 : образуется осадок белого цвета $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который с течением времени под влиянием света и влаги чернеет с выделением Ag_2S :



Данные реакции применяют для качественного обнаружения тиосульфат-иона.

Тионилхлорид SOCl_2 получают взаимодействием SO_2 с PCl_5 :



Молекула SOCl_2 имеет пирамидальное строение (рис. 25.4). Связи с серой образуются за счет набора орбиталей, которые очень приблизительно можно рассматривать как sp^3 -гибридные. Одна из них занята неподеленной парой электронов, поэтому SOCl_2 может проявлять свойства слабого основания Льюиса.

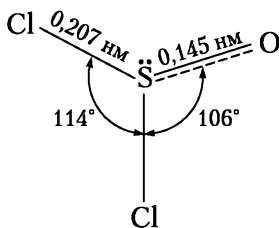
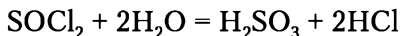
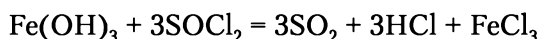


Рис. 25.4. Структура молекулы тионилхлорида

SOCl_2 — бесцветная дымящаяся жидкость с резким запахом, гидролизуется в присутствии следов влаги:



Легучие соединения, образующиеся в процессе реакции, легко удаляются. Поэтому SOCl_2 часто применяют для получения безводных хлоридов:



SOCl_2 находит широкое применение как хлорирующий агент в органических синтезах.

25.7. Соединения серы(VI). Серная кислота

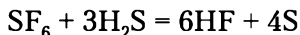
Степень окисления +6 у серы проявляется в SF_6 , SO_3 , SO_2Hal_2 и соответствующих им анионных комплексах, например SO_4^{2-} , $[\text{SO}_3\text{Hal}]^-$.

Гексафторид серы SF_6 по строению представляет собой октаэдр с атомом серы в центре. Молекула неполярна. Будучи очень малорастворимой в воде, молекула SF_6 не вступает с ней во взаимодействие. HCl и NaOH также не действуют на SF_6 .

Высокая химическая инертность обусловлена кинетическими факторами, причиной которых являются валентная и координационная насыщенность центрального атома серы, а также высокая энергия ионизации SF_6 .

Металлическим натрием молекула SF_6 разлагается лишь при повышенных температурах, а с водородом и кислородом она вовсе не взаимодействует.

При нагревании до 400°C с H_2S происходит реакция



Благодаря своей инертности, высокому электрическому сопротивлению, устойчивости к пробою SF_6 применяют для изготовления высоковольтных изоляторов.

Оксид серы(VI) или триоксид серы, SO_3 в газовой фазе имеет строение плоского треугольника. Молекула SO_3 может полимеризоваться с образованием кольцеобразных или открытых зигзагообразных цепей (рис. 25.5).

SO_3 образует несколько модификаций. В газообразном состоянии пары состоят преимущественно из молекул SO_3 , а при 45°C преобладает циклический тример $(\text{SO}_3)_3$. Из такого тримера состоит стекловидная α -форма SO_3 . Остальные формы SO_3 в твердом состоянии представляют собой зигзагообразные цепи, изолированные друг от друга у β -формы и спаявшиеся в плоские сетки у γ -формы.

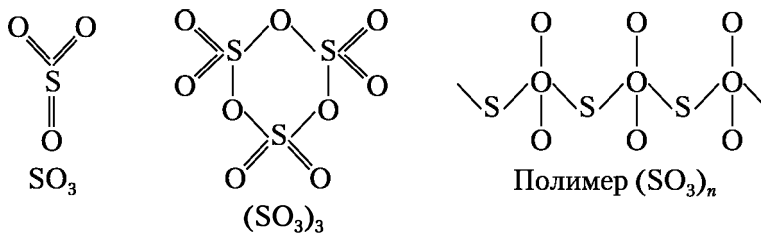
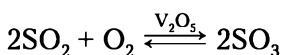


Рис. 25.5. Структура SO₃

SO₃ при 44,5°C конденсируется в бесцветную жидкость, затвердевающую при 16,8°C. Очень хорошо растворим в воде и концентрированной серной кислоте. Раствор SO₃ в безводной серной кислоте называется **олеумом**. Олеумы содержат от 30 до 70% SO₃.

SO₃ получают окислением сернистого газа кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Реакция окисления SO₂ до SO₃ обратимая:

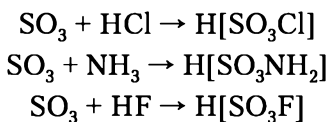


и протекает с выделением теплоты, т.е. экзотермична. Образование SO₃ лежит в пределах тех же температур, при которых происходит его разложение до SO₂, т.е. обратная реакция достигает почти максимума. В то же время при низких температурах реакция окисления SO₂ до SO₃ почти не протекает.

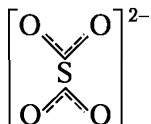
Растворение SO₃ в воде сопровождается выделением большого количества теплоты:



В этой реакции за счет разрыва одной двойной связи в SO₃ образуются две тетраэдрические связи. Аналогично протекают и реакции взаимодействия SO₃ с HCl, NH₃, HF:

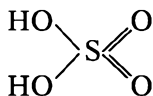


Сульфат-ион имеет тетраэдрическую конфигурацию:



Областью применения SO₃ является производство серной кислоты.

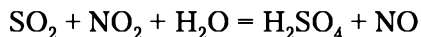
Серная кислота H₂SO₄ имеет строение



В промышленности ее получают контактным и нитрозным способами. В качестве исходного сырья используют пирит FeS₂. Вначале из него получают SO₂.

При контактном способе окисление SO_2 до SO_3 проводят с помощью катализаторов (реакция происходит при соприкосновении газов с твердым катализатором). Отсюда и название — контактный способ.

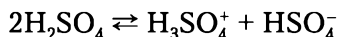
Нитрозный метод получения серной кислоты отличается от контактного тем, что окисление SO_2 до SO_3 проводят с помощью диоксида азота NO_2 в присутствии воды:



Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при $10,4^\circ\text{C}$. С водой смешивается в любых соотношениях. При растворении в воде выделяется большое количество теплоты. При этом образуются гидраты серной кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Поскольку растворение серной кислоты в воде сопровождается выделением большого количества теплоты, необходимо эту операцию проводить с большой осторожностью. Во избежание разбрызгивания разогретого поверхностного слоя раствора *следует серную кислоту приливать в воду небольшими порциями!*

Концентрированная серная кислота энергично поглощает влагу и поэтому применяется для осушки газов.

Изучая свойства серной кислоты, следует рассмотреть свойства концентрированной и разбавленной кислоты, поскольку проявление тех или иных свойств этой молекулы зависит от концентрации. В чистой серной кислоте наблюдается незначительная самоионизация:



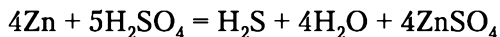
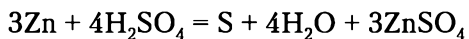
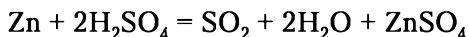
а также процессы гидратации-дегидратации.

Концентрированная серная кислота является энергичным окислителем. Она взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами. Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет большинство металлов, в том числе медь, серебро и ртуть. В зависимости от активности металла в качестве продуктов восстановления могут быть H_2S , SO_2 , S.

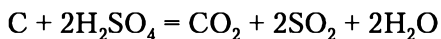
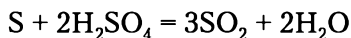
Так, при взаимодействии с медью и другими малоактивными металлами при нагревании образуется SO_2 :



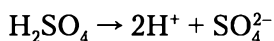
С таким активным металлом, как цинк, серная кислота реагирует с образованием различных продуктов:



На холоде концентрированная серная кислота (выше 93%) не взаимодействует с такими активными металлами, как алюминий, железо и хром, что объясняется пассивацией металлов. Концентрированная H_2SO_4 при кипячении окисляет такие неметаллы, как серу, углерод:



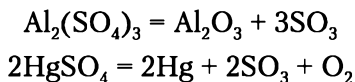
Разбавленная серная кислота в воде диссоциирована:



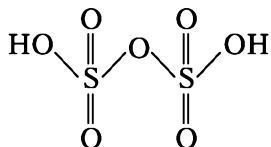
Сравнение окислительных свойств концентрированной и разбавленной серной кислоты позволяет сделать вывод, что в концентрированной серной кислоте роль окислителя выполняет сульфат-ион, а в разбавленных растворах — ион водорода.

Как двухосновная кислота серная кислота образует два типа солей: средние — сульфаты (Na_2SO_4) и кислые — гидросульфаты (NaHSO_4).

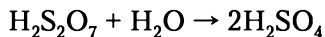
Большинство солей серной кислоты хорошо растворимы в воде. К практически нерастворимым сульфатам относятся BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 . Сульфат бария не растворяется и в разбавленных кислотах, поэтому образование его является качественной реакцией на ион SO_4^{2-} : BaSO_4 выпадает в виде белого кристаллического осадка. Большинство солей H_2SO_4 бесцветны, хорошо кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов. Сульфаты по-разному ведут себя при нагревании. Некоторые из них, например Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 , не разлагаются даже при 1000°C , а другие распадаются на соответствующий оксид SO_3 . Значительно легко распадаются сульфаты металлов Me^{3+} , а также благородных и полублагородных металлов:



Безводная серная кислота может растворять SO_3 в любых соотношениях, выражаемых формулой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. Раствор SO_3 в H_2SO_4 сильно дымит на воздухе вследствие выделения паров SO_3 . Состав олеумов может быть различным. Так, если $n = 1$, то образуется **дисерная (пиросерная) кислота** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в виде бесцветных кристаллов. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ состоит из тетраэдрических структурных единиц SO_4 , где роль мостика выполняет атом кислорода:



Пиросерная кислота активно взаимодействует с водой:

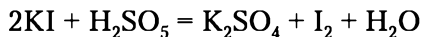


В этом случае под действием воды связи $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ легко разрываются.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ является двухосновной сильной кислотой и находит широкое применение в промышленности.

Тетраэдрические структурные единицы в сульфатах могут соединяться друг с другом через пероксидный мостик. Фрагмент $-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$, называемый пероксосульфатом, может быть связан либо с водородным атомом, либо со второй структурной единицей. Соответственно образуются пероксомоносерная кислота H_2SO_5 и пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 25.6).

H_2SO_5 известна и под названием кислоты Каро. Это вещество в обычных условиях является кристаллическим с $T_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$. Относится к числу сильных кислот и обладает ярко выраженными окислительными свойствами:



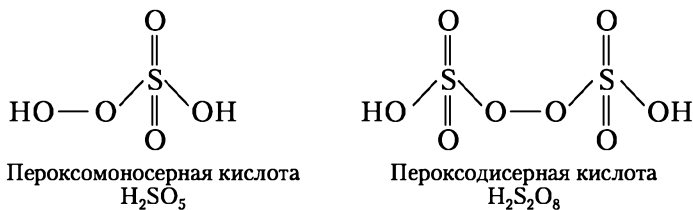
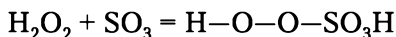
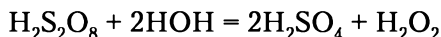


Рис. 25.6. Структурные формулы пероксосерных кислот

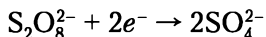
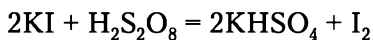
H_2SO_5 получается растворением SO_3 в безводной H_2O_2 :



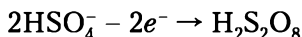
Пероксодисерная, или надсерная, кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — кристаллическое вещество, легко гидролизуется с образованием H_2SO_4 и H_2O_2 :



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ее соли — сильные окислители:



В промышленности пероксодисерную кислоту и ее соли получают электролизом H_2SO_4 или гидросульфатов:



Соли пероксосерных кислот — персульфаты — используются как окислители.

Политионовые кислоты состоят из остатков серной кислоты, связанных друг с другом или непосредственно, или с помощью цепочек из атомов серы. Примерами таких кислот являются дитионовая $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, тритионовая $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, тетратионовая $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, пентатионовая $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ и другие кислоты, т.е. соединения, отвечающие общей формуле $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где $x = 2, 3, 4, \dots$ (рис. 25.7).

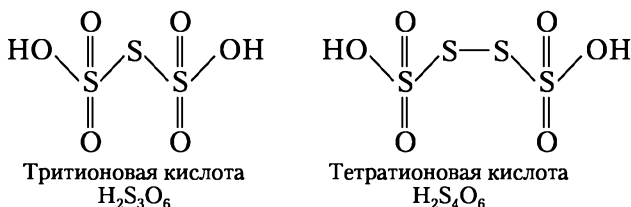
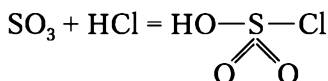


Рис. 25.7. Структурные формулы политионовых кислот

Политионовые кислоты неустойчивы и быстро разлагаются на S , SO_2 , а иногда и SO_4^{2-} .

Хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl — неполный хлорангидрид серной кислоты; получается взаимодействием SO_3 и HCl :

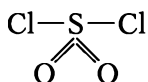


HSO_3Cl — нестойкое соединение и в присутствии следов влаги легко гидролизуется:

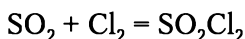


Находит широкое применение в качестве сульфлирующего агента.

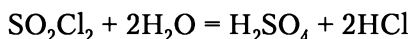
Хлористый сульфурил SO_2Cl_2 — полный хлорангидрид серной кислоты:



Он получается при взаимодействии SO_2 и Cl_2 :



Под действием воды он легко гидролизуется по реакции



SO_2Cl_2 используется в качестве хлорирующего агента.

Биологическая роль серы. По содержанию в организме человека сера относится к макроэлементам. Как и кислород, она жизненно необходима. Сера входит в состав многих биомолекул — белков, аминокислот (цистина, цистеина, метионина и др.), гормонов (инсулина), витаминов (витамин B_1). Много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани.

Трудно назвать отрасль химического производства, которая прямо или косвенно не связана с серной кислотой. В основной химической промышленности серная кислота используется для получения удобрений. Широко применяется серная кислота в металлургии, машиностроении, нефтеперерабатывающей промышленности, производстве органических веществ — полимеров, красок, лекарственных препаратов и т.д.

Сульфат натрия (натрия сульфат) Na_2SO_4 в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ известен под названием **глауберовой соли**. В природе встречается в виде минерала мирабилита. Находит широкое применение в производстве стекол, кристаллографии.

В медицине глауберова соль используется как слабительное средство. Может применяться и в качестве противоядия при отравлении солями бария и свинца.

Сульфат кальция (кальция сульфат) CaSO_4 встречается в виде кристаллогидратов: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — алебастр. Перевод гипса в алебастр осуществляется при нагревании ($150\text{--}170^\circ\text{C}$). При более высоких температурах образуется безводная соль — мертвый гипс. Гипс используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Алебастр применяется как вяжущий материал в строительстве, а также в медицине для изготовления повязок и шин при переломах и в зубопротезировании для изготовления отливок.

Механизм вяжущего действия заключается в том, что алебастр, очень энергично захватывая воду, начинает беспорядочно кристаллизоваться. При этом кристаллы не успевают разрастись, а сплетаются друг с другом. Химизм этого процесса обратен потере воды гипсом.

Сульфат магния (магния сульфат) MgSO_4 обычно кристаллизуется с семью молекулами воды: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Широко применяется в медицине. Внутрь используют в качестве слабительного (горькая соль), в виде инъекций — как спазмолитик, противосудорожное и обезболивающее средство.

Сульфат бария (бария сульфат) BaSO_4 практически нерастворим в воде и других растворителях. Применяют как рентгеноконтрастное вещество.

Сульфат меди(II) (меди(II) сульфат) CuSO_4 очень энергично присоединяет воду с образованием кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, называемого медным купоросом. Обладает вяжущим и антисептическим действием, его применяют в глазной практике. Реже используется в качестве рвотного средства. В сельском хозяйстве широко используется для борьбы с вредителями растений.

Сульфат цинка (цинка сульфат) ZnSO_4 в виде кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используется для изготовления глазных капель как антисептик.

Алюмокалиевые квасцы (алюминий калий сульфат) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обладает вяжущим, противовоспалительным и кровоостанавливающим действием. Применяется наружно.

Сульфат железа(II) (железа(II) сульфат) FeSO_4 в виде кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ называется железным купоросом. В медицине используется для лечения анемий, связанных с недостатком железа. В сельском хозяйстве используется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

25.8. Селен и теллур

Историческая справка

Селен открыт в 1817 г. И. Берцелиусом. При исследовании серосодержащих руд им было установлено, что помимо теллура в них присутствует новый элемент, похожий по свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией новый элемент получил название *Selenium* (от греч. *Луна*), так как этот элемент постоянно сопутствует теллуру.

Теллур открыт в 1782 г. Ф. Мюллером при изучении золотоносной руды. Спустя 16 лет после открытия М. Г. Клапрот доказал, что этот элемент на самом деле новый и предложил для него название теллур.

В отличие от кислорода и серы у селена и его аналогов в образовании связей вовлекаются как непарные электроны, так и одна или две электронные пары. В связи с этим у селена и теллура наблюдаются четные степени окисления -2 , $+2$, $+4$ и $+6$. Селен характеризуется координационными числами 3 и 4, а теллур — 6, а в некоторых случаях 7 и 8.

У атомов элементов в наивысшей степени окисления $+6$ в ряду $\text{S} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ четко проявляется вторичная периодичность в свойствах их соединений. Сведения о характеристиках элементов см. в параграфе 25.1 (табл. 25.1).

Соединения Se и Te обычно встречаются в сульфидных рудах или сопутствуют самородной сере, поэтому селен и теллур получают из отходов производства серной кислоты.

Полоний — радиоактивный элемент, содержащийся в урановых и торцевых минералах.

Свойства селена и теллура и их соединений. В свободном состоянии селен образует несколько аллотропных модификаций, обладающих различ-

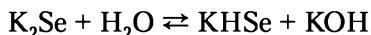
ной внутренней структурой. Наиболее устойчивым является серый селен. Его кристаллы образованы бесконечными зигзагообразными цепями Se_∞ . Серый селен — полупроводник. Аморфный селен представляет собой красно-коричневый порошок. Эта модификация с зигзагообразными молекулами Se_∞ разной длины, расположенными неупорядоченно.

Красный селен образован кольцевыми молекулами Se_8 , аналогичными S_8 .

Теллур известен в аморфной модификации, а также в виде кристаллов гексагональной структуры. И та и другая формы состоят из зигзагообразных молекул Te_∞ . Кристаллическая модификация теллура обладает полупроводниковыми свойствами.

По химическим свойствам элементы подгруппы селена относятся к окислителям-восстановителям. В реакциях с сильными восстановителями селен и теллур проявляют окислительные свойства. С металлами и водородом образуют селениды и теллуриды: H_2Se , Na_2Se , H_2Te , Na_2Te . В этих соединениях селен и теллур имеют степень окисления -2 , проявляя аналогично с S^{-2} .

Селениды и теллуриды по химическим свойствам, способам получения и структуре решеток аналогичны сульфидам:



H_2Se и H_2Te похожи на H_2S : в обычных условиях это газообразные вещества с неприятным запахом. По сравнению с сероводородом H_2Se и H_2Te — менее прочные соединения. При нагревании H_2Te очень легко распадается. Растворимость H_2Se и H_2Te в воде выше, чем H_2S . Водные растворы являются слабыми кислотами, но гораздо сильнее H_2S . В ряду $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ восстановительная способность усиливается.

H_2Se и его производные очень ядовиты!

Селен и теллур с кислородом образуют оксиды EO_2 , в которых проявляют степень окисления $+4$. Такая же степень окисления проявляется и в тетрагалогенидах EHal_4 , оксогалогенидах EOHal_2 и в соответствующих им анионных комплексах $[\text{EO}_3]^{2-}$ и $[\text{E}\text{Hal}_6]^{2-}$.

Диоксиды SeO_2 и TeO_2 являются полимерными веществами (рис. 25.8).

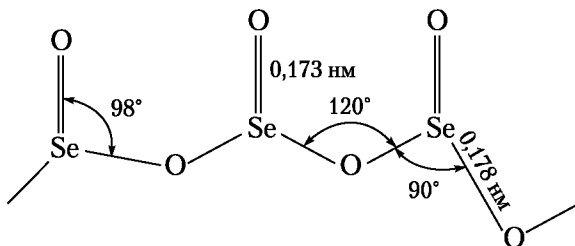


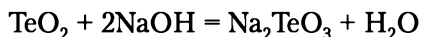
Рис. 25.8. Структурная формула SeO_2

Такое цепочечное строение SeO_2 соответствует sp^2 -гибридному состоянию атома селена.

SeO_2 легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3 :

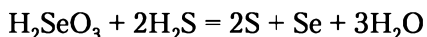
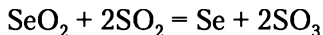


TeO₂ в воде не растворяется, но легко взаимодействует с растворами щелочей, образуя теллуриды:



Селенистая кислота H₂SeO₃ известна в свободном состоянии в виде твердого вещества. При нагревании легко дегидратируется.

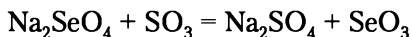
Теллуристая кислота H₂TeO₃ в свободном состоянии неизвестна; при получении из теллуридов действием кислот обычно выделяется в виде осадка переменного состава $m\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вследствие полимеризации. Селенистая и теллуристая кислоты относятся к слабым кислотам. H₂SeO₃ образует два ряда солей: нормальные — селениты и кислые — гидроселениты. Как SeO₂, так и H₂SeO₃ являются окислителями средней силы:



Селен и теллур подобно сере образуют оксиды типа ЭО₃, проявляя степень окисления +6. SeO₃ — бесцветное вещество, образующее две модификации: стекловидную и асбестовую. С водой SeO₃ реагирует очень энергично с образованием селеновой кислоты H₂SeO₄:



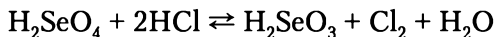
SeO₃ получают из селенатов действием SO₃:



Селеновая кислота H₂SeO₄ — белое кристаллическое вещество, очень гигроскопично. С водой образует кристаллогидраты с одной, двумя, четырьмя и шестью молекулами H₂O. Относится к числу сильных кислот, является более сильным окислителем, чем H₂SO₄; при нагревании легко разлагается:



При взаимодействии с HCl селеновая кислота окисляет ее до свободного хлора:



Горячая безводная H₂SeO₄ растворяет серебро и золото.

Биологическая роль селена. Селен имеет большое биологическое значение. По содержанию в организме селен относится к микроэлементам. Установлено, например, что этот элемент оказывает большое влияние на ферментативные реакции и защитные свойства организма. Недостаток селена в организме вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Хорошо известна и способность селена предохранять организм от отравления ртутью Hg и кадмием Cd. Важнейшая роль селена заключается еще и в том, что, находясь в сетчатке глаза, он определяет его спектральную чувствительность, преобразуя световую энергию в энергию электрического потенциала сетчатки глаза.

Известно, что введение в организм в избытке соединений теллура ведет, как и в случае селена, к замещению серы в тиоловых группах, что приводит к ингибированию ферментов.

В настоящее время в практику здравоохранения внедрен ряд органических препаратов, содержащих селен.

Что касается теллура, то его биологические свойства изучены очень слабо. Его действие во многом сходно с эффектами мышьяка. При острых и хронических отравлениях происходит поражение центральной нервной системы, крови, желудочно-кишечного тракта, почек и органов дыхания, нарушения обмена веществ.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $...ns^2np^4$.

На p -подуровне наружной оболочки атома кислорода имеются два неспаренных электрона и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом кислорода двухвалентен.

У остальных элементов наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда могут поочередно переходить по одному из спаренных s - и p -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной четырьмя или шестью неспаренными электронами. Поэтому элементы S, Se, Te и Po в возбужденном состоянии могут проявлять валентность 4 или 6. Кроме кислорода все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +6.

Кислород и сера относятся к макроэлементам и являются органогенами. Селен — микроэлемент, а биологическая роль теллура и полония до конца не выяснена.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 16-й группы: электронные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенности кислорода.
2. Назовите аллотропные модификации кислорода и серы.
3. Назовите особенности строения оксида серы(IV).
4. Какие кислородные соединения серы вы знаете?
5. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих свойства разбавленной и концентрированной серной и азотной кислот. Объясните эти свойства.
6. Объясните получение и свойства тиосульфатов, а также качественные реакции на тиосульфат-ион.
7. В чем особенности биологической роли кислорода, серы и селена? Какое применение соединения кислорода и серы находят в медицине и фармации?

Глава 26

ЭЛЕМЕНТЫ 17-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 17-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 17-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 17-й группы в медицине и фар-

мации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 17-й группы;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 17-й группы.

26.1. Общая характеристика галогенов

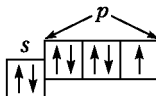
Историческая справка

В 1771 г. К. Шееле впервые получил фтороводород, состав которого установил А. Ампер в 1810 г. В свободном виде фтор получен А. Муассаном в 1886 г. Хлор впервые был обнаружен К. Шееле в 1774 г. Элементарную природу хлора доказал Г. Дэви в 1810 г. Бром в свободном виде выделен А. Ж. Баларом в 1826 г. из золы морских водорослей. Иод в элементарном состоянии получил Б. Куртуа в 1811 г. при изучении продуктов выщелачивания морских водорослей.

Астат — радиоактивный элемент — синтезирован в 1940 г. Д. Корсоном, К. Р. Маккензи и Э. Сегре. Астат получен только искусственным путем. Он радиоактивен, чем и объясняется недостаточная изученность его свойств (период полураспада равен 8,3 ч).

Элементы 17-й группы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At — называются галогенами. Первые четыре элемента в природе встречаются в виде различных соединений.

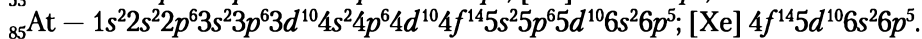
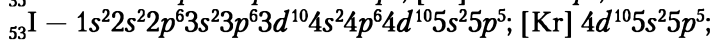
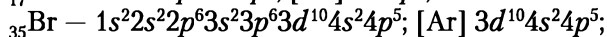
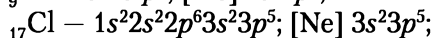
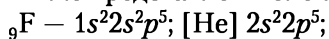
В своей наружной электронной оболочке галогены содержат по семь электронов, имеющих конфигурацию ns^2np^5 :



Предвнешняя оболочка фтора содержит два электрона, хлора — восемь, а брома, иода и астата — по 18 электронов.

Первые два элемента относятся к типическим элементам, а бром, иод и астат объединяются в подгруппу брома.

Ниже представлены электронные конфигурации атомов галогенов:



Наличие одного неспаренного электрона на внешней оболочке указывает на то, что в нормальном, невозбужденном, состоянии галогены имеют ковалентность 1. Внешняя оболочка фтора состоит только из 2s- и 2p-подуровней, у атомов же остальных галогенов внешние оболочки имеют вакантные ячейки d-подуровня. Следовательно, кроме фтора, у остальных элементов при переходе атомов в возбужденное состояние возможно увеличение числа неспаренных электронов до семи.

Важнейшие характеристики галогенов приведены в табл. 26.1.

Таблица 26.1

Физические константы галогенов

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус, нм	Радиус иона Hal ⁻ , нм	Условный радиус иона Hal ⁺ , нм	Сродство к электрону, эВ	Ионизационный потенциал $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	Молекулярный объем, см ₃
F	18,99	0,071	0,133	—	3,60	17,42	34,0
Cl	35,45	0,099	0,181	0,026	3,80	13,01	45,0
Br	79,90	0,114	0,196	0,039	3,54	11,844	54,0
I	126,9	0,133	0,220	0,050	3,29	10,45	68,0
At	[210]	—	0,230	0,062	—	9,2	—

Рассматривая положение галогенов в периодической системе, прежде всего следует обратить внимание на то, что в пределах каждого периода галогены являются наиболее электроотрицательными элементами, обладающими наибольшим сродством к электрону.

При переходе от фтора к йоду у каждого последующего атома увеличивается число электронных оболочек на единицу, причем предвнешние слои завершены. Следовательно, внутри самой группы галогенов переход от фтора к йоду сопровождается увеличением радиуса атома, наибольшее значение которого наблюдается у йода. Все эти особенности в строении атомов галогенов обуславливают их заметное сходство и некоторые общие тенденции в изменении химических свойств. С возрастанием заряда ядра в ряду F — Cl — Br — I — At увеличиваются радиусы нейтральных атомов. Атом хлора по сравнению с фтором характеризуется большими размерами валентных орбиталей и гораздо меньшим значением ионизационного потенциала.

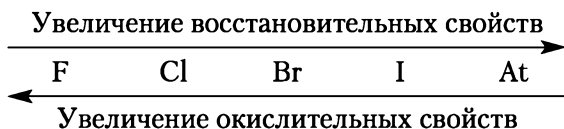
Все элементы данной группы относятся к неметаллическим, однако с увеличением заряда ядра от F к At неметаллические признаки ослабевают, о чем свидетельствует уменьшение ионизационных потенциалов и сродства к электрону. Йод и астат в отличие от остальных галогенов проявляют заметные признаки амфотерности.

Поскольку у галогенов до образования 8-электронной оболочки недостает по одному электрону и они характеризуются наибольшими среди всех

элементов значениями сродства к электрону, следует ожидать, что наиболее типичными для галогенов должны быть соединения, в которых они проявляют степень окисления -1 . Именно этим можно объяснить, что водородные соединения галогенов более устойчивы, чем кислородные. С другой стороны, галогены способны проявлять степень окисления от $+1$ до $+7$ (за исключением фтора) в зависимости от количества образующихся при возбуждении атома неспаренных электронов.

Более устойчивы соединения, в которых положительная степень окисления у галогенов нечетная: $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

Окислительно-восстановительные свойства галогенов и различия в их химическом поведении легко понять, сравнивая эти свойства в зависимости от изменения величины заряда ядра при переходе от фтора к иоду. Так, в ряду $F - Cl - Br - I$ наибольшим радиусом атома (и, следовательно, наименьшим сродством к электрону) обладает иод, поэтому он характеризуется менее выраженными окислительными свойствами, чем бром, хлор и фтор. Следовательно, окислительные свойства в группе галогенов уменьшаются от фтора к иоду, а восстановительные усиливаются:



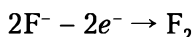
Молекулы простых веществ, образуемых галогенами, состоят из двух атомов, которые связаны ковалентной связью. Энергия связи между атомами галогенов в молекуле из простых веществ значительно ниже, чем у H_2 , O_2 или N_2 . Этим и объясняется тот факт, что молекулы галогенов более реакционноспособны, чем H_2 , O_2 или N_2 .

26.2. Получение галогенов и их свойства

Из галогенов наиболее распространен хлор. Самые распространенные соединения и минералы, содержащие хлор, — каменная соль $NaCl$, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. Вода морей и океанов содержит от 0,8 до 3,5% $NaCl$.

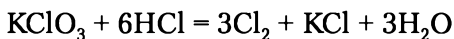
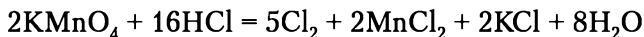
Следующим по распространенности является фтор, который встречается чаще в виде плавикового шпата CaF_2 , в минералах криолите Na_3AlF_6 и фторапатите $Ca_5F(PO_4)_3$. Бромиды всегда сопутствуют соединениям хлора, а также содержатся в морской воде. Иод встречается совместно с хлоридами и бромидами, однако в значительно меньших количествах. Наиболее богаты иодом морские водоросли и воды нефтяных скважин.

Важнейший способ получения фтора — электролиз фторидов, где фтор выделяется на аноде:



В настоящее время в качестве основного источника получения используется гидрофторид KHF_2 . Часто электролиз этого вещества проводят с небольшой добавкой фторида лития LiF в стальных электролизерах, где в качестве анода используются угольные электроды.

Хлор в лабораторных условиях обычно получают нагреванием смеси соляной кислоты с различными окислителями. В качестве окислителей могут быть использованы MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 :

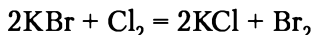


В промышленности хлор получают электролизом поваренной соли NaCl . Газообразный хлор выделяется на аноде, а водород и гидроксид натрия — на катоде. Реакцию электролиза можно представить следующим уравнением:

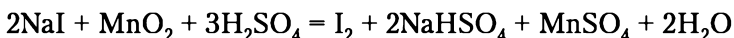


Важной стороной этого процесса является то, что кроме хлора в больших количествах образуются водород и гидроксид натрия.

Для получения брома чаще применяют реакцию замещения его в бромиды. С этой целью через насыщенный раствор бромида пропускают хлор:

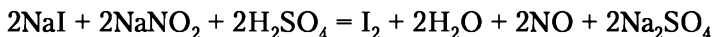


Основные промышленные источники получения иода — это морские водоросли и нефтяные буровые воды. Суть получения иода из водорослей сводится к тому, что вначале водоросли озоляют, после чего на иодиды, содержащиеся в золе, действуют оксидом марганца(IV) и серной кислотой:



Экономически этот метод не вполне выгоден, так как содержание иода в водорослях весьма низкое.

В нашей стране в 1926 г. был разработан метод получения иода из иодонесных буровых вод нефтяных скважин. Сущность этого метода сводится к переводу иода в молекулярный вид из его солей, что достигается взаимодействием их раствора с нитритом натрия в кислой среде:



В лабораторных условиях бром и иод получают одним и тем же способом: действием оксида марганца(IV) на бромиды или иодиды в кислой среде:



Хотя все галогены и обладают многими сходными свойствами, однако они проявляют постепенное изменение этих свойств, связанное с положением в соответствующих периодах. По мере увеличения заряда ядра от фтора к иоду физические свойства закономерно изменяются (табл. 26.2).

С увеличением заряда ядра от фтора к иоду также постепенно возрастают температуры плавления, кипения, электрическая проводимость.

Галогены по-разному растворяются в воде и в органических растворителях. Фтор растворим в жидком водороде. Жидкий фтор легко растворим в жидком кислороде и озоне. Хлор растворяется в воде (хлорная вода),

Физические свойства молекул Hal_2

Галоген	Агрегатное состояние	Цвет	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{дисс}} \text{ Hal}_2, \text{ кДж/моль}$	Межъядерное расстояние, нм
F	Газ	Светло-желтый	-187	-223	159	0,142
Cl	Газ	Зеленовато-желтый	-34,6	-101,6	243	0,200
Br	Жидкость	Красновато-бурый	58,7	-7,3	193	0,229
I	Твердый	Серовато-четный	184	113,5	151	0,267
At	Твердый	—	229	411	117	—

спирте, эфире, тетрахлориде углерода. Бром растворяется в воде (бромная вода) и в большинстве органических растворителей. Иод мало растворим в воде, легко растворим в эфире, хлороформе, спирте.

Галогены, подобно водороду, образуют двухатомные молекулы Hal_2 .

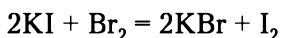
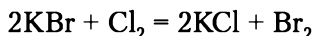
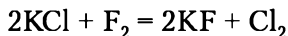
В молекулах Hal_2 на связывающих орбиталях имеется на два электрона больше, чем на разрыхляющих, поэтому порядок связи в этих молекулах равен 1.

Внутри группы галогенов с увеличением заряда ядра в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ увеличивается межъядерное расстояние, а энергия диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}} \text{ Hal}_2$ уменьшается от Cl_2 к At_2 , поскольку уменьшается степень перекрывания связующих орбиталей. В той же последовательности увеличивается поляризуемость молекул, и поэтому способность к межмолекулярному взаимодействию усиливается. Благодаря этому наблюдается изменение агрегатного состояния от газа через жидкое к твердому. По этой же причине в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ возрастают температуры кипения и плавления.

Фтор от хлора отличается значительно более низким значением $\Delta H_{\text{дисс}}$. Распад молекул Cl_2 на атомы начинается с 1000°C . Большую устойчивость Cl_2 по сравнению с F_2 можно объяснить тем, что у F_2 связывающие электроны отталкиваются друг от друга сильнее, чем у Cl_2 .

Такие аномальные свойства F_2 по сравнению с Cl_2 объясняются возникновением в молекуле хлора дативных связей (см. параграф 4.8) между парами s - и p -электронов одного атома и свободными d -орбиталями другого атома, в результате чего прочность связи в молекуле в целом возрастает.

Все галогены — типичные представители неметаллов. Своеобразное строение внешних электронных оболочек говорит об их высокой электроотрицательности, поэтому они легко образуют галогенид-ионы. Чаще всего галогены проявляют окислительные свойства, которые с увеличением заряда ядра понижаются от фтора к иоду. Эта взаимосвязь может быть выражена следующими уравнениями реакций:



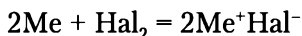
Из этих уравнений реакций ясно, что предыдущий в группе галоген окисляет отрицательный ион каждого последующего галогена.

Фтор может быть только окислителем. Такие свойства фтора вытекают из строения молекулы F_2 .

Галогены, являясь очень активными элементами, вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Наиболее энергично протекает реакция взаимодействия галогенов с металлами. При нагревании фтор реагирует со всеми металлами (в том числе с золотом и платиной). На холоде он реагирует со щелочными металлами, свинцом, железом, а с такими металлами, как медь и никель, реакция на холоде не протекает, ввиду того что на поверхности металла образуется защитный слой фторида, предохраняющий металл от дальнейшего окисления.

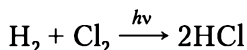
Хлор энергично взаимодействует с расплавленными щелочными металлами, а с медью, железом и оловом реакция протекает при нагревании. Аналогично ведут себя бром и йод.

Взаимодействие галогенов с металлами является экзотермическим процессом и сопровождается образованием галогенид-ионов:



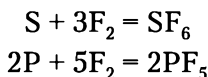
Галогениды металлов относятся к типичным солям. Галогены взаимодействуют и со многими неметаллами. Фтор реагирует с водородом в темноте со взрывом. Взаимодействие хлора с водородом протекает на ярком солнечном свете, а также при нагревании. Реакция брома с водородом происходит только при нагревании, а йод реагирует при сильном нагревании, но не до конца.

Большой интерес представляет реакция взаимодействия хлора с водородом на свету:

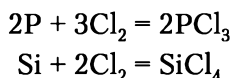


Этот процесс катализируется светом и относится к цепным химическим реакциям.

Фтор взаимодействует с такими неметаллами, как йод, бром, сера, фосфор и кремний, с образованием соответствующих фторидов. Реакции, как правило, экзотермичны:



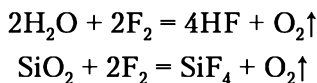
Непосредственно фтор не взаимодействует с гелием, неоном и аргоном. Хлор активно реагирует с неметаллами, за исключением кислорода, азота и благородных газов:



Эти реакции, как и для фтора, являются экзотермическими.

Химическая активность брома и йода по отношению к неметаллам выражена слабее, чем у фтора и хлора.

Окислительные свойства галогенов проявляются и в их взаимодействии со сложными веществами. Наиболее энергичным окислителем является фтор. В его атмосфере окисляются даже такие устойчивые вещества, как вода и SiO_2 :



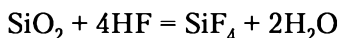
В качестве одного из продуктов реакции образуется кислород, поскольку у фтора окислительные свойства выражены гораздо сильнее.

26.3. Гидриды. Галогениды

Галогены образуют соединения с водородом (HNaI), в которых связующая электронная пара смещена в сторону галогенов. Поэтому в молекулах HNaI ковалентная связь полярна. Поскольку электроотрицательность в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ уменьшается от фтора к йоду, то в молекуле HF электронная пара будет смещена в сторону галогена в наибольшей степени, а у HI — в наименьшей. Поэтому уменьшается и степень перекрывания взаимодействующих орбиталей, что, в свою очередь, приводит к ослаблению связи между водородом и галогеном в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. С уменьшением прочности связи в молекулах HNaI снижается их устойчивость к нагреванию. Так, термическая диссоциация при 1000°C у HI составляет 33%, у $\text{HBr} - 0,5$, у $\text{HCl} - 0,014$, а у HF заметной диссоциации не наблюдается.

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом, легко растворимы в воде. При 0°C в 1 объеме воды растворяется 500 объемов HCl , 600 объемов HBr и 450 объемов HI . Фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. Высокая растворимость соединений галогенов с водородом в воде позволяет получать растворы с высокой концентрацией этих веществ. При растворении в воде галогеноводороды диссоциируют по типу кислот. HF относится к слабо диссоциированным соединениям, что объясняется особо прочной связью в молекуле. Остальные же галогеноводороды относятся к числу сильных кислот. Галогеноводородные кислоты и их соли носят следующие названия: фтороводородная (плавиковая) кислота HF (фториды); хлороводородная (соляная) кислота HCl (хлориды); бромоводородная кислота HBr (бромиды); иодисто-водородная кислота HI (йодиды). Сухие газообразные галогеноводороды не действуют на большинство металлов.

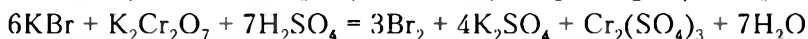
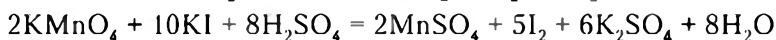
Плавиковая кислота разрушает стекло и силикаты:



поэтому она не может храниться в стеклянной посуде. Кроме платины и золота плавиковая кислота действует на все металлы, окисляя их. В большинстве случаев реакция взаимодействия HF с металлами протекает лишь на поверхности металла. Образующийся фторид предотвращает дальнейшее протекание реакции.

HCl , подобно другим сильным кислотам, энергично взаимодействует со многими металлами, их оксидами и гидроксидами. На металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, HCl не действует. По химическим свойствам HBr и HI очень похожи на HCl : в газообразном состоянии они не действуют на большинство металлов, а в водных растворах проявляют свойства одноосновных кислот.

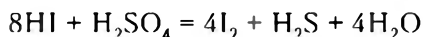
Существенное различие между галогеноводородными кислотами проявляется в их отношении к окислителям. Галогенид-ионы Hal^- , за исключением фторид-иона, — восстановители. Восстановительная способность галогеноводородных кислот и их солей повышается в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$:



Взаимодействие молекул HNaI с H_2SO_4 осуществляется в соответствии с изменением энергии Гиббса. Для уравнения реакции



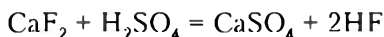
значения ΔG_{298}° (в кДж/моль) равны: 456 для HF , 105 для HCl ; 25 для HBr и -68 для HI . Следовательно, в такое взаимодействие могут вступать только HBr и HI : первый восстанавливает H_2SO_4 до SO_2 , а второй — до H_2S :



Из этого следует, что действием серной кислоты на бромиды и иодиды нельзя получить HBr и HI .

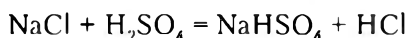
HF и HCl с H_2SO_4 не взаимодействуют.

Фтороводород HF получают действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:

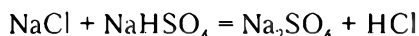


Раствор фтороводорода, содержащий 40% HF , называется плавиковой кислотой.

Хлороводород HCl получают непосредственным взаимодействием водорода с хлором или сульфатным способом, который основан на реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с NaCl . На холоде реакция протекает с образованием HCl и NaHSO_4 :



При нагревании протекает вторая стадия реакции:

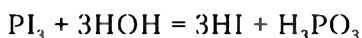
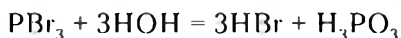


Сульфатный способ получения HCl сопряжен с большими экономическими затратами, связанными в первую очередь со значительными расходами концентрированной серной кислоты. Поэтому в настоящее время основным способом получения HCl является прямой синтез из водорода и хлора.

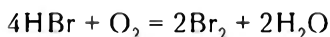
HCl — газ с резким запахом, на воздухе при соприкосновении с парами воды образует капельки тумана (дымит). Водный раствор называется соляной кислотой.

В медицинской практике находит применение разбавленная соляная кислота.

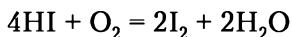
Бромоводород и иодоводород получают гидролизом PBr_3 и PI_3 :



HBr при соприкосновении с кислородом воздуха легко окисляется до свободного брома:



HI легко окисляется кислородом воздуха, образуя свободный иод:



Водный раствор HI является сильным восстановителем.

Ионные галогениды. Большинство галогенидов металлов в состояниях окисления +1, +2 и +3 имеют преимущественно ионный характер. Между галогенидами, которые можно считать чисто ионными, и галогенидами с ковалентным типом связи существует непрерывный ряд соединений со связями промежуточного характера. Галогениды щелочных и щелочно-земельных элементов большинства лантаноидов и некоторые галогениды металлов *d*-семейства и актиноидов можно рассматривать в основном как ионные соединения. Ковалентность усиливается по мере увеличения отношения заряд/радиус для иона металла. Например, в ряду хлоридов KCl, CaCl₂, ScCl₃, TeCl₄ характер связи изменяется от чисто ионной (KCl) к ковалентной (TiCl₄). Аналогично галогениды металлов с переменной степенью окисления в низших состояниях окисления будут ионными, а в высших — ковалентными.

Большинство ионных галогенидов растворимо в воде и дает гидратированные ионы металла и галогенида. Лантаноиды и актиноиды в степенях окисления +3 и +4 образуют нерастворимые в воде фториды. Ограниченно растворимы в воде LiF, CaF₂, SrF₂ и BaF₂. Свинец образует труднорастворимую соль PbClF. Нерастворимы также хлориды, бромиды и иодиды Ag(I), Cu(I), Hg(I) и Pb(II). Растворимость ионных галогенидов для одного и того же элемента в ряду MeF_{*n*} — MeCl_{*n*} — MeBr_{*n*} — MeI_{*n*} увеличивается от фторида к иодиду, поскольку определяющим фактором при этом являются энергии решеток, которые имеют наибольшее значение у фторидов и наименьшее — у иодидов. Такой порядок наблюдается для галогенидов щелочных, щелочно-земельных металлов и лантаноидов.

Ковалентные (молекулярные) галогениды. Большинство электроотрицательных элементов, а также металлы в высших степенях окисления образуют ковалентные галогениды. Эти соединения — либо газообразные, либо жидкие, либо легколетучие твердые вещества, молекулы которых удерживаются вместе благодаря вандерваальсовым силам. Считается, что существует взаимосвязь между увеличением ковалентности связи «металл — галоген» и повышением способности к образованию молекулярных соединений, поэтому их часто называют ковалентными галогенидами.

Важной особенностью строения ковалентных галогенидов является образование галогенидных мостиков между двумя или, реже, тремя другими атомами. Чаще всего между двумя атомами образуются мостики за счет двух атомов галогена, но известны соединения с одним и тремя мостиковыми атомами. Теория МО рассматривает связи во фрагменте Me — Hal — Me как трехцентровые четырехэлектронные (рис. 26.1).

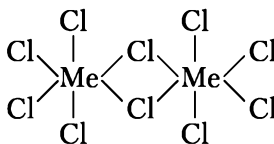
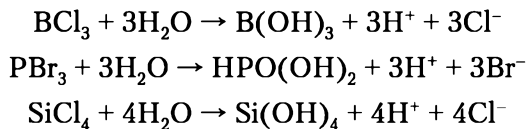


Рис. 26.1. Строение ковалентных галогенидов

Хлор- и бромсодержащие мостики имеют угловую структуру, а F⁻-мостики могут быть изогнутыми и линейными.

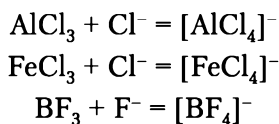
Ионные галогениды, как правило, не подвергаются гидролизу, а ковалентные галогениды гидролизуются очень легко:



Такие галогениды, как SF₆, CCl₄, очень устойчивы к воде и гидролизу не подвергаются. Это следствие влияния кинетических факторов.

При действии окислителей на галогениды наблюдаются те же закономерности, которые характерны для HHal.

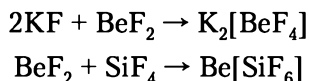
Комплексные галогенид-анионы. Среди комплексных галогенид-анионов наиболее важные — фториды и хлориды. Они образуются при взаимодействии галогенида металла или неметалла, действующего в качестве кислоты Льюиса, с галогенид-ионом, который выступает как основание:



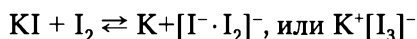
Большинство таких анионов может образоваться в водных растворах.

Комплексные соединения, образованные галогенид-ионами, характеризуются различной устойчивостью. Как правило, устойчивость понижается в ряду F — Cl — Br — I.

Комплексные галогенид-анионы образуются во многих реакциях, в которых принимают участие кислоты Льюиса, в частности AlCl₃ и BF₃. Комплексные фториды весьма разнообразны. Для элементов второго периода координационное число по фтору равно 4, а для элементов остальных периодов оно равно 6. Известны также комплексные фториды, в которых координационное число центрального атома равно 7, 8, 9: K₂[BeF₄], K₃[AlF₆], K₂[NbF₇], K₂[WF₈], K₂[ReF₉]. Комплексные анионы фтора могут быть получены взаимодействием амфотерных фторидов с основными и кислотными фторидами:



Комплексы типа [ЭHal₄]⁻ имеют квадратную форму, что согласно теории МО отвечает двум взаимно перпендикулярным трехцентровым связям Hal — Э — Hal. Отрицательные ионы Br⁻ и I⁻ могут координировать вокруг себя нейтральные атомы галогенов, образуя комплексные ионы типа [Hal⁻ · Hal⁰]_n, получившие название полигалогениды или галогалогениды. Так, молекулярный I₂, растворяясь в растворе KI, образует с ним комплексный диiodоидат-ион:



Координационная связь здесь относительно мало прочная, поэтому K[I₃] распадается на составные компоненты и указанная система находится в состоянии динамического равновесия, в связи с чем раствором I₂ в KI

можно пользоваться как свободным иодом. Известны и более сложные полииодиды калия: $K^+[I^- \cdot I_4]^-$, $K^+[I^- \cdot I_8]^-$.

Биологическая роль галогенов. Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и иод относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

По содержанию в организме человека хлор (0,15%) относится к макроэлементам, в то время как остальные элементы этой группы являются микроэлементами (содержание $\sim 10^{-5}\%$).

В организме все галогены находятся в степени окисления -1 , хлор и бром — в виде гидратированных ионов Cl^- и Br^- , а фтор и иод — главным образом в связанной форме в составе некоторых биоорганических соединений.

Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01% фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторapatита $Ca_5(PO_4)_3F$. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов. Вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается. Возникающее в этом случае заболевание называется флуорозом (фторозом).

Хлорид-ионы играют важную биологическую роль. Они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Бром локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь в гипофизе. Биологическая роль соединений брома в нормальной жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена. Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников. Бромид-ионы способствуют восстановлению нарушенного равновесия между процессами возбуждения и торможения.

Иод относится к числу незаменимых биогенных элементов, и его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ. Имеются данные, что иод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. Щитовидная железа способна концентрировать I^- в 25 раз по сравнению с содержанием его в плазме. Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением ее способности накапливать иодид-ионы, а также с недостатком в пище иода (эндемический зоб).

Галогениды находят широкое применение в медицине и фармации.

Хлорид натрия (натрия хлорид) $NaCl$ (поваренная соль) — см. параграф 13.4.

Хлорид калия KCl (сильвин) применяют в качестве удобрения.

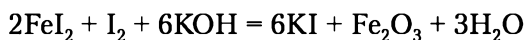
Хлорид кальция (кальция хлорид) $CaCl_2$ при получении кристаллизует в виде гексагидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. При нагревании до $800^\circ C$ переходит в безводную соль, которая широко применяется для сушки различных химических соединений. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ гигроскопичен, на воздухе очень быстро поглощает влагу и расплывается. Хлорид кальция широко применяется в медицине как кровоостанавливающее средство, при аллергических заболеваниях, а также в качестве противоядия при отравлении солями магния.

Хлорид серебра AgCl применяется как светочувствительное вещество при изготовлении фотопленок, что основано на способности AgCl разлагаться под влиянием света с образованием свободного серебра.

Хлорид цинка ZnCl_2 — ядовитое соединение. Применяется как средство, предохраняющее деревянные изделия от гниения, а также в целлюлозно-бумажной промышленности.

Бромид аммония (аммония бромид) NH_4Br применяется, как и NaBr и KBr , при нервных расстройствах в качестве успокаивающего средства.

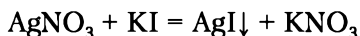
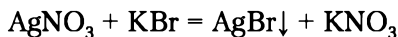
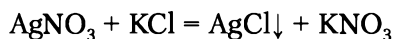
Иодид калия (калия иодид) KI получают взаимодействием FeI_2 с иодом в щелочной среде:



Раствор отделяют от оксида железа(III) и после упаривания кристаллизуют.

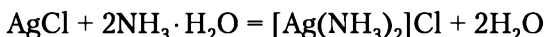
KI применяют для лечения глазных заболеваний — катаракты, глаукомы, при отравлениях солями ртути. В аналитической химии используют для приготовления индикатора — иодкрахмальной бумаги.

Обнаружение галогеноводородных кислот и их солей. Нитрат серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты осаждает из растворов осадки солей серебра с анионами Cl^- , Br^- и I^- по реакциям



AgF в воде растворим.

AgCl — белый творожистый осадок, нерастворимый в воде и азотной кислоте, но растворимый в аммиаке:



При подкислении раствора комплекс разрушается и AgCl снова выпадает в осадок:



AgBr — осадок бледно-желтого цвета, нерастворим в воде и азотной кислоте. Частично растворим в аммиаке.

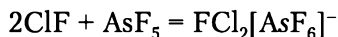
AgI — осадок желтого цвета. Нерастворим в воде, азотной кислоте и аммиаке. Хорошо растворяется в растворах цианида калия и тиосульфата натрия.

Хлорид серебра в отличие от бромида и иодида растворяется в карбонате аммония. Эта реакция позволяет открыть хлорид-ион при совместном присутствии с иодид- и бромид-ионами.

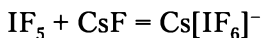
Соединения галогенов друг с другом. Галогены образуют между собой бинарные соединения, которые могут быть нейтральными или ионными, например BrCl , IF_5 , I^+Br_3^- . Реже встречаются и тройные сочетания, например в полигалогенид-ионах типа IBrCl_2^- . Чем дальше галогены отстоят друг от друга в группе, тем легче они образуют между собой соединения. Большинство этих соединений неполярны, хотя некоторые из них имеют слабо выраженный полярный характер, например ICl , ClF_3 .

Галогены, расположенные рядом в группе, образуют соединения, в которых проявляют степень окисления +1 и –1; исключение составляет хлор, образующий с фтором соединение ClF_3 . Бром по отношению к фтору может проявлять степень окисления +3 и +5, а йод — +5 и +7. Йод по отношению к хлору имеет наивысшую степень окисления +3.

Соединения галогенов друг с другом образуют комплексные ионы (интергалогенид-ионы), которые могут быть как катионами, так и анионами. Фториды галогенов взаимодействуют с акцепторами фторид-ионов:



или донорами фторид-ионов:



ICl_3 способен к комплексообразованию, давая комплекс $[\text{ICl}_4]$, например $\text{K}[\text{ICl}_4]$.

26.4. Кислородные соединения галогенов

Галогены образуют ряд соединений с кислородом, которые, как правило, неустойчивы и путем непосредственного взаимодействия галогена с кислородом не получаются. В кислородных соединениях галогенов связь ковалентная.

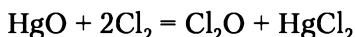
OF_2 может быть получен пропусканием фтора через охлажденный 2%-ный раствор NaOH :



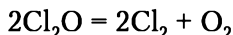
OF_2 следует рассматривать как фторид кислорода, в котором фтор играет роль более электроотрицательного элемента. Используется как сильный окислитель и фторирующий агент.

Оксиды хлора — реакционноспособные, неустойчивые и взрывчатые вещества.

Оксид хлора(I) Cl_2O получают на холоде действием хлора на HgO :



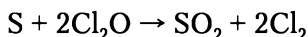
Cl_2O является сильно эндотермическим соединением, крайне неустойчив и легко взрывается при нагревании:



В воде Cl_2O хорошо растворяется с образованием хлорноватистой кислоты HClO :



Cl_2O — сильный окислитель, например:

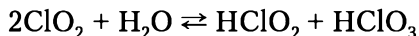


Он способен и к реакциям восстановления, поэтому для него характерны реакции диспропорционирования:



Молекула Cl_2O полярна и характеризуется треугольной структурой.

Оксид хлора(IV) ClO_2 является тоже полярной молекулой с треугольной структурой. В темноте ClO_2 устойчив, но на свету постепенно разлагается. Будучи эндотермическим соединением, ClO_2 взрывается при нагревании. ClO_2 хорошо растворяется в воде:

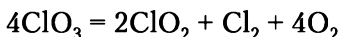


Для получения ClO_2 обычно используется реакция



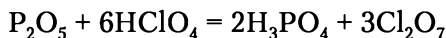
Оксид хлора(V) неизвестен.

Оксид хлора(VI) ClO_3 — нестойкое соединение. Получается действием озона на ClO_2 и представляет собой темно-красное маслянистое вещество. Уже при обычных условиях ClO_3 постепенно разлагается:



Из всех оксидов хлора ClO_3 — наименее летуч и менее взрывоопасен.

Оксид хлора(VII) Cl_2O_7 получают взаимодействием P_2O_3 с хлорной кислотой HClO_4 :



В обычных условиях Cl_2O_7 — бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = +83^\circ\text{C}$. Молекула полярна, и в ней два тетраэдрических фрагмента ClO_3 связаны между собой через атом кислорода: $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$ (рис. 26.2).

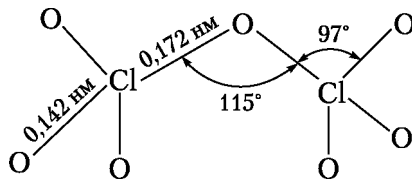


Рис. 26.2. Строение оксида хлора(VII)

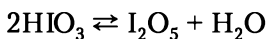
Cl_2O_7 — устойчивое соединение, но при нагревании выше 120°C разлагается со взрывом.

Растворим в воде с образованием хлорной кислоты:

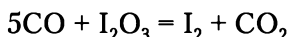


Из оксидов брома и иода известны Br_2O и I_2O (степени окисления галогена +1), BrO_2 (степень окисления +4), BrO_3 (степень окисления +6) и I_2O_5 (степень окисления +5). Оксиды брома и иода со степенью окисления +3 и +7 не получены.

Наибольшее практическое значение имеет оксид иода(V) I_2O_5 , образующийся при длительном нагревании HIO_3 :



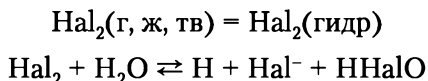
I_2O_5 является окислителем:



В кислородных соединениях галогенов не наблюдается той последовательности в изменениях свойств, которая характерна для водородных соединений.

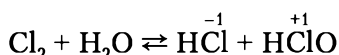
Кислородные кислоты и их соли. Химия этих соединений весьма разнообразна. Растворы кислородных кислот, а также соответствующие им анионы можно получить взаимодействием свободных галогенов с водой или растворами щелочей.

Поскольку все галогены до некоторой степени растворимы в воде, то помимо сольватированных молекул Hal_2 в растворе будут присутствовать и другие частицы, образующиеся в реакции диспропорционирования:



В соответствии с растворимостью Cl_2 , Br_2 и I_2 в воде концентрация кислот HNaO в насыщенных растворах значительна для HClO (0,030 моль/л), для HBrO меньше ($1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а для HIO ничтожно мала ($6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

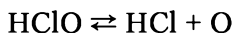
Хлорноватистая кислота HClO получается взаимодействием хлора с водой:



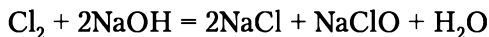
В результате реакции образуются HCl и HClO , которые могут реагировать друг с другом, образуя вновь хлор и воду. Поэтому для связывания HCl хлор обычно пропускает через воду, в которой содержится карбонат кальция во взвешенном состоянии:



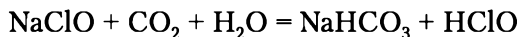
HClO — слабая кислота, в чистом виде не существует, а известна только в разбавленных растворах. Являясь нестойким соединением, HClO разлагается с образованием хлороводорода и атомарного кислорода:



Если к хлорной воде добавить NaOH , то он, нейтрализуя HCl и HClO , сдвигает равновесие вправо и реакция практически идет до конца. Тот же самый эффект можно получить, пропуская хлор через охлажденный раствор щелочи:

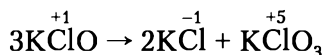


Полученный раствор солей — хлорида и гипохлорита натрия — обладает окислительными свойствами. Это объясняется тем, что гипохлорит натрия легко взаимодействует с водой и CO_2 , находящимся в воздухе. При этом образуется хлорноватистая кислота:

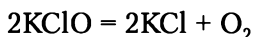


Хлорноватистая кислота далее разлагается с образованием HCl и атомарного кислорода, который и обуславливает окислительные свойства. Благодаря этому соли хлорноватистой кислоты применяют в качестве отбеливающих средств.

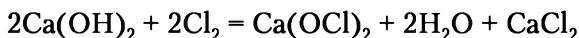
Соли HClO склонны к реакциям диспропорционирования:



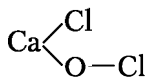
Они легко разлагаются с выделением O_2 :



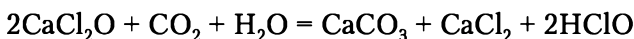
Большое применение находит и **хлорная известь**, которая получается при действии Cl_2 на $Ca(OH)_2$:



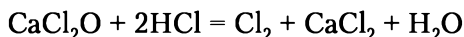
$Ca(OCl)_2$ следует рассматривать как смешанную соль, образованную HCl и $HClO$. Она имеет структурную формулу



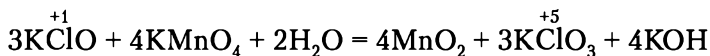
или $1/2CaCl_2 + 1/2Ca(OCl)_2$. Хлорная известь, или гипохлорит кальция, — нестойкое соединение. В присутствии следов влаги и под действием CO_2 воздуха она разлагается:



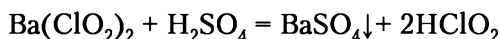
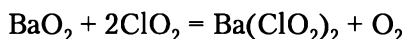
Если на хлорную известь подействовать соляной кислотой, то выделяется хлор:



Для гипохлоритов кроме окислительных реакций возможны и реакции восстановления:



Хлористая кислота $HClO_2$ по сравнению с хлорноватистой кислотой более устойчива и является менее сильным окислителем. Ее можно получить в две стадии из пероксида бария:

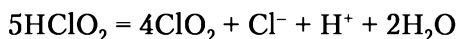


Хлористая кислота неустойчива, и ее нельзя выделить в чистом виде. Уже при обыкновенной температуре она разлагается с образованием хлорноватистой и хлорноватой кислот:

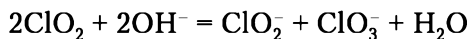


$HClO_2$ в растворе представляет собой кислоту средней силы.

В отличие от гипохлоритов соли хлористой кислоты — **хлориты** — проявляют выраженные окислительные свойства только в кислой среде. В щелочных растворах ион ClO_2^- достаточно устойчив даже при кипячении. В кислых растворах происходит быстрое разложение:



Соли $HClO_2$ получают при взаимодействии ClO_2 с растворами оснований:



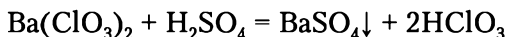
Наиболее важным в практическом отношении является хлорит натрия NaClO_2 , который может использоваться при отбеливании тканей. При нагревании хлориты диспропорционируют:



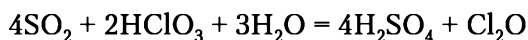
Хлорноватая кислота HClO_3 образуется при пропускании хлора через горячий раствор щелочи. Вместо гипохлорита образуется хлорат-ион ClO_3^- , который соответствует кислоте HClO_3 :



Хлорноватую кислоту получают в виде водного раствора обработкой соли бария строго эквивалентным количеством серной кислоты:

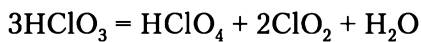


Свободная хлорноватая кислота может существовать только в водном растворе, причем максимальная концентрация соответствует 50%. Хлорноватая кислота — сильно диссоциированное соединение и сильный окислитель:



Однако в сравнении с хлорноватистой кислотой (в равных концентрациях) окислительные свойства HClO_3 выражены слабее.

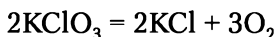
При нагревании хлорноватая кислота подвергается диспропорционированию:



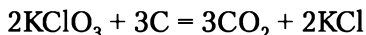
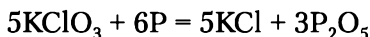
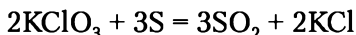
Окислительные свойства хлоратов выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты. При слабом нагревании хлоратов также происходит реакция диспропорционирования, при которой образуется соответствующий **перхлорат** (соль хлорной кислоты):



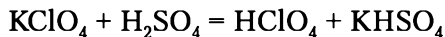
При более сильном нагревании эта реакция идет дальше — с образованием хлорида и выделением кислорода:



Большое практическое значение имеет хлорат калия KClO_3 , который, как и все хлораты, проявляет сильные окислительные свойства. Так, если в расплавленный KClO_3 осторожно внести небольшие количества серы, фосфора или угля, то эти вещества энергично сгорают:



Хлорная кислота HClO_4 — самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора. Ее получают взаимодействием перхлората калия с концентрированной серной кислотой:



Хлорная кислота относится к сильным кислотам. Окислительные свойства ее выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты, а кислотные свойства — сильнее. В разбавленных растворах хлорная кислота не восстанавливается сероводородом и атомарным водородом. Водные растворы HClO_4 устойчивы при хранении, а безводная HClO_4 малоустойчива и взрывается даже при сотрясении.

Большинство солей хлорной кислоты (перхлораты) хорошо растворимы в воде (исключение составляет KClO_4 , растворимость которой в 100 г воды равна 1,3 г).

Сопоставляя свойства кислородных кислот хлора, можно сделать следующие обобщения.

С увеличением степени окисления хлора устойчивость его кислородных кислот в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ растет, а их окислительные свойства ослабевают. Самым сильным окислителем является хлорноватистая кислота HClO . Сила кислородных кислот возрастает с увеличением степени окисления в этом же ряду. Самая слабая кислота — хлорноватистая, самая сильная — хлорная. В ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ с увеличением степени окисления устойчивость анионов также возрастает, что связано с увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании связей, и, следовательно, возрастанием роли π -связывания (рис. 26.3). В этом отношении наибольшей устойчивостью характеризуется ион ClO_4^- , где все валентные электроны хлора принимают участие в образовании связей.

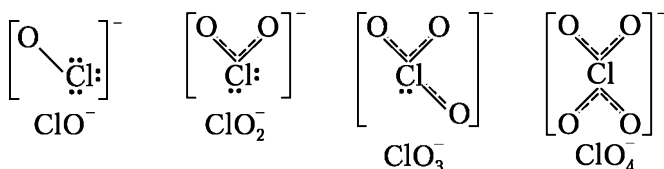


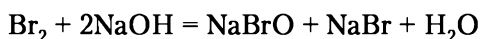
Рис. 26.3. Строение анионов кислородсодержащих кислот хлора

Характерной особенностью этих анионов является то, что при переходе от ClO^- к ClO_4^- число неподеленных пар электронов соответственно уменьшается: у ClO^- — 3; у ClO_2^- — 2; у ClO_3^- — 1 и у ClO_4^- — 0.

Для молекулы HOCl валентный угол считается равным 104° . Ион ClO_2^- имеет треугольную структуру, ClO_3^- — пирамидальную, а ClO_4^- представляет собой тетраэдр с хлором в центре.

Бром в своих кислородных соединениях проявляет степени окисления +1, +3, +5 и +7.

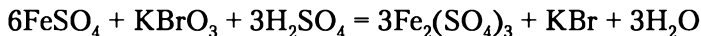
Бромноватистая кислота HBrO может быть получена аналогично HClO и существует только в разбавленных растворах. HBrO является слабой кислотой, обладает окислительными свойствами. Соли этой кислоты — **гипобромиты** — существуют только в растворах, нестойки, но обладают, как и гипохлориты, окислительными свойствами. Гипобромиты могут быть получены при действии растворов щелочей на молекулярный бром:



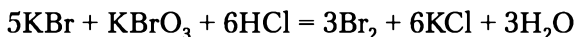
Если эту реакцию проводить при кипячении реакционной смеси, то образуется соль бромноватой кислоты HBrO_3 :



Бромноватая кислота HBrO_3 малоустойчива и существует только в водном растворе. По своим свойствам бромноватая кислота очень близка с хлорноватой кислотой. Соли бромноватой кислоты, подобно хлоратам, в щелочной и нейтральной средах окислительными свойствами не обладают. В кислой среде броматы проявляют окислительные свойства:

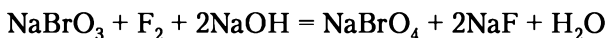


Если в качестве восстановителя использовать, например, бромид калия, то в результате реакции выделяется свободный бром:



Окислительные свойства броматов находят широкое применение в аналитической химии (броматометрия).

Бромная кислота HBrO_4 в свободном состоянии не получена. Известна только в водных растворах. Окислительные свойства выражены сильнее, чем у хлорной кислоты. Соли бромной кислоты (**пербсоматы**) получают окислением броматов в щелочной среде:



В заключение рассмотрим кислородные кислоты иода. Из кислородсодержащих кислот иода наибольшее значение имеют иодноватистая кислота HIO , иодноватая кислота HIO_3 и иодная кислота HIO_4 .

Иодноватистая кислота HIO — одноосновная и очень слабая (еще более слабая, чем HBrO) кислота. Соли ее (**гипоиодиты**) образуются на холоду при действии щелочи на иод:



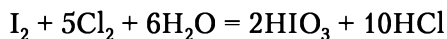
Уже на холоде гипоиодиты подвергаются диспропорционированию с образованием иодата и иодида:



Как и HClO , иодноватистая кислота в ряду кислородсодержащих кислот иода является самым сильным окислителем (но слабее аналогичных HClO и HBrO).

Иодноватая кислота HIO_3 может быть получена несколькими путями:

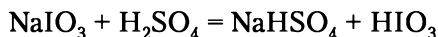
а) окислением иода в водном растворе:



б) окислением иода концентрированной азотной кислотой:



в) действием серной кислоты на иодаты при нагревании:

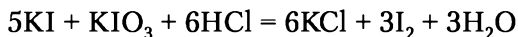


По сравнению с хлорноватой кислотой иодноватая кислота более устойчива, но окислительные свойства выражены слабее.

При нагревании до 200°C иодноватая кислота переходит в I_2O_5 :



Иодаты — соли иодноватой кислоты — более устойчивы, чем хлораты и броматы. Они применяются в качестве окислителей:



Это свойство иодатов находит применение в количественном анализе.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^5$. На p -подуровне наружной оболочки атома фтора имеется один неспаренный электрон и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом фтора одновалентен и характеризуется самой высокой электроотрицательностью, равной 4,0 (по Полингу).

У остальных элементов наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда могут поочередно переходить по одному из спаренных s - и p -электронов, в результате чего на валентной оболочке число неспаренных электронов становится равным 3, 5, 7. Поэтому элементы Cl, Br и I в возбужденных состояниях могут проявлять валентность 3, 5, 7. Кроме фтора, все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +7.

Хлор относится к макроэлементам, а остальные галогены — к микроэлементам.

Вопросы и задания

1. Приведите общую характеристику элементов 17-й группы (электронные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенность фтора).
2. Как изменяется растворимость галогенов в полярных и неполярных растворителях?
3. Перечислите реакции обнаружения галогенид-ионов. Укажите аналитический эффект каждой реакции.
4. Покажите роль кислородных соединений галогенов в фармацевтическом анализе.
5. Какую биологическую роль играют галогены для организма человека? Какие соединения галогенов применяются в медицине и фармации?

Глава 27

ЭЛЕМЕНТЫ 18-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 18-й группы;
- причинно-следственные связи инертности гелия и неона, а также способность аргона и ксенона образовывать ковалентные связи;
- свойства оксидов и фторидов ксенона и их возможное практическое применение;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих свойства аргона и ксенона;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 18-й группы.
-

27.1. Общая характеристика

Элементы гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn составляют 18-ю группу и называются **благородными**. К этой же группе относится 118-й элемент, синтезированный в нашей стране.

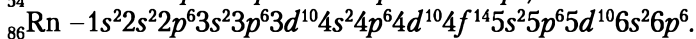
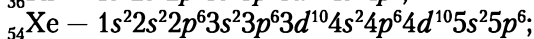
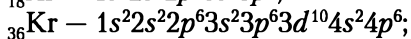
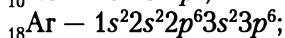
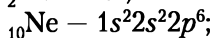
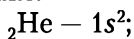
Историческая справка

Гелий был первоначально открыт при исследовании атмосферы Солнца спектральным методом в 1861 г. Спустя 13 лет об открытии гелия в вулканических газах сообщил Л. Пальмиери, однако его сообщение осталось незамеченным. Вторично земной гелий был открыт У. Рамзаем в 1895 г.

В период с 1894 по 1898 г. У. Рамзай и Дж. У. Рэлей совместно описали неон и аргон. Криптон был открыт в 1898 г. Рамзаем, а ксенон — в 1894 г. У. Рамзаем и М. Траверсом.

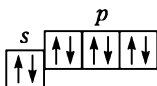
В течение 1900—1904 гг. Э. Резерфорд и А. Оуэнс, У. Рамзай и Ф. Содди, Е. Дорн, Д. Дебьерн почти одновременно и независимо друг от друга открыли и описали различные изотопы ксенона.

Электронные структуры атомов элементов 18-й группы представлены ниже:



Оболочка гелия состоит только из двух электронов. Остальные же элементы на внешних оболочках содержат по восемь электронов. Конфигурация

внешних электронных оболочек неона, аргона, криптона, ксенона и радона выражается формулой ns^2np^6 :



Таким образом, внешние оболочки имеют замкнутые электронные конфигурации. Отсутствие неспаренных электронов указывает на невозможность образования соединений за счет ковалентной связи, поэтому молекулы благородных газов одноатомны.

Некоторые константы благородных газов приведены в табл. 27.1.

Таблица 27.1

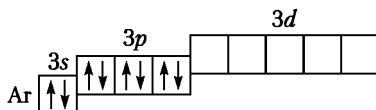
Физические константы элементы 18-й группы

Элемент	Атомная масса	Радиус атома, нм	Ионизационный потенциал $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
He	4,00	0,122	24,58	-272,2	-269
Ne	20,17	0,160	21,60	-248,6	-246
Ar	39,94	0,192	15,76	-189,4	-186
Kr	83,80	0,198	14,00	-156,6	-153
Xe	131,30	0,218	12,13	-111,5	-108
Rn	[222]	0,220	10,75	-71,0	-62

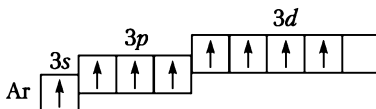
Атом гелия является самым инертным из всех химических элементов. Орбитали его электронов совершенно одинаковы и располагаются на предельно минимальном расстоянии от ядра.

У атома неона замкнутая электронная оболочка: на двух электронных уровнях находятся соответственно два и восемь электронов. Неон расположен во втором периоде и характеризуется исключительно высокой химической инертностью; в этом отношении он может сравниться с гелием.

Аргон, криптон, ксенон и радон располагаются соответственно в третьем, четвертом, пятом и шестом периодах, и, следовательно, на внешних уровнях у этих атомов кроме заполненных s - и p -подуровней появляются вакантные ячейки d -подуровней. В качестве примера рассмотрим аргон:



Исходя из теории образования химической связи можно предположить, что наличие вакантных ячеек в подуровнях одного и того же уровня создает предпосылки для перехода атома из невозбужденного состояния в возбужденное и при этом образуются соответствующие количества неспаренных электронов. Поэтому можно было бы допустить возможность такого перехода для аргона (равно и для Kr, Xe и Rn):



Установлено, однако, что общие затраты энергии для осуществления такого возбуждения и формирования восьми гибридных орбиталей не компенсируются выигрышем энергии при образовании двухэлектронных ковалентных связей (как, например, у HCl, HF).

У криптона, ксенона и радона внешние электроны находятся в тех же состояниях на четвертом, пятом и шестом уровнях соответственно. Так как возбуждение электронов внешних уровней может протекать частично, то и ожидаемая ковалентность по мере образования неспаренных электронов должна расти с 0 до 2, 4, 6 и 8.

В 1932 г. Л. Полингом, развившим представления о валентных связях, было высказано предположение о возможности существования фторидов криптона и ксенона. В пользу этой гипотезы говорит то, что сопоставление величин ионизационных потенциалов для элементов разных периодов указывает на более легкий отрыв электрона от ксенона, чем от атома азота или кислорода. Из приведенных на рис. 27.1 сравнительных данных очевидно, например, что ионизационный потенциал криптона и ксенона ниже, чем у азота.

C 11,26	N 14,53	O 13,618	F 17,42	Ne 21,60
	P 10,484	S 10,360	Cl 12,97	Ar 15,76
		Se 9,752	Br 11,84	Kr 14,00
			I 10,45	Xe 12,13
				Rn 10,75

Рис. 27.1. Сравнительные данные ионизационных потенциалов

Следовательно, от Kr, Xe и Rn возможен отрыв электрона и перевод их в состояние окисления +1.

27.2. Соединения благородных газов

Криптон, ксенон и радон характеризуются меньшими значениями ионизационных потенциалов, чем типические элементы (He, Ne, Ar), поэтому они способны давать соединения обычного типа. Лишь в 1962 г. Н. Барлетту удалось получить первое такое соединение — гексафторплатинат ксенона $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. Вслед за этим были получены фториды криптона, радона и их многочисленные производные. Сведения о некоторых соединениях ксенона приведены в табл. 27.2.

Таблица 27.2

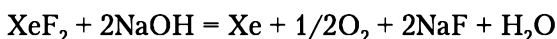
Характеристика соединений ксенона

Степень окисления	Формула соединения	Форма молекулы	Структура	Некоторые свойства
2	XeF_2	Бесцветные кристаллы	Линейная	Гидролиз до XeO_2
4	XeF_4	То же	Квадратная	Устойчив
6	XeF_6	То же	Искаженная октаэдрическая структура	Устойчив

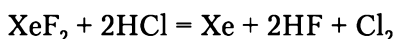
Степень окисления	Формула соединения	Форма молекулы	Структура	Некоторые свойства
	Cs_2XeF_8	Желтое вещество	Асимметричная антипризма	Устойчив к нагреванию до 400°C
	XeOF_4	Бесцветная жидкость	Квадратная пирамида	Устойчив
	XeO_3	Бесцветные кристаллы	Пирамидальная	Взрывчатый, гигроскопичен, устойчив в растворах
	XeO_4	Бесцветный газ	Тетраэдрическая	Взрывчатый
	XeO_6^{4-}	Бесцветные соли	Октаэдрическая	Соответствует H_4XeO_6 , существуют и кислые анионы: XeO_6^{3-} , $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$ и H_3XeO_6^-

Условия получения соединений благородных газов не совсем простые с точки зрения обычных представлений.

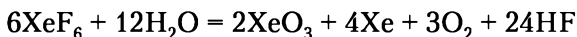
Дифторид ксенона XeF_2 получают при взаимодействии Xe с F_2 при высоком давлении. Вещество растворимо в воде. В присутствии кислот процесс гидролиза протекает медленно, а в присутствии щелочей гидролиз усиливается:



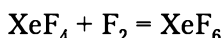
XeF_2 — сильный окислитель, например при взаимодействии с HCl протекает реакция



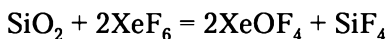
Тетрафторид ксенона XeF_4 образуется при длительном нагревании и высоком давлении (400°C и 607 кПа) из ксенона и фтора в соотношении 1:5. По свойствам тетрафторид ксенона идентичен XeF_2 , но устойчив к гидролизу. Во влажном воздухе подвергается диспропорционированию:



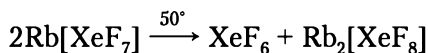
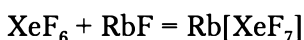
Гексафторид ксенона XeF_6 можно получать из XeF_4 :



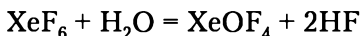
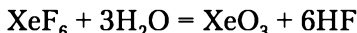
или непосредственно из Xe и F_2 при 250°C и давлении более 5065 кПа. Это соединение обладает высокой реакционной способностью, что видно на примере его взаимодействия с кварцем:



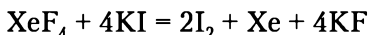
Как кислота Льюиса, XeF_6 легко реагирует с фторидами щелочных металлов (кроме LiF), образуя гептафтор- и октафторксенат-анионы:



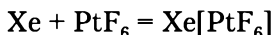
Гидролиз XeF_6 может сопровождаться образованием XeO_3 и соответствующей ему неустойчивой кислоты Льюиса XeOF_4 :



Фториды ксенона являются окислителями:



Гексафторплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ получают взаимодействием PtF_6 и Xe при комнатной температуре, т.е. из двух газообразных веществ образуется твердое вещество оранжево-желтого цвета, устойчивое при обычных условиях:



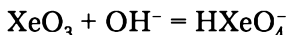
$\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ возгоняется без разложения. При действии воды гидролизуется:



Позднее были получены еще несколько соединений ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония: $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PuF}_6]$.

Оксотетрафторид ксенона XeOF_4 обладает амфотерными признаками, о чем можно судить по соответствующим катионным комплексам, например $[\text{XeOF}_3]^+$, и анионным комплексам, например $[\text{XeOF}]^-$.

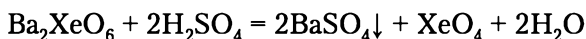
Оксид ксенона(VI) XeO_3 представляет собой белое, нелетучее соединение, образующее устойчивые водные растворы. Молекула XeO_3 имеет структуру тригональной пирамиды. В щелочной среде образует ксенат(VI)-ион:



HXeO_4^- вследствие диспропорционирования постепенно превращается в перксенат(VIII)-ион:



Оксид ксенона(VIII) XeO_4 имеет форму тетраэдра с атомом Xe в центре. Получают XeO_4 из оксоксената бария действием H_2SO_4 :



Перксенат-ион XeO_6^{4-} образует устойчивые соли — перксенаты, среди них $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ устойчивы, в воде плохо растворимы.

Криптон образует соединения, которые по составу, структуре и свойствам молекул идентичны соединениям ксенона. Так, кристаллический дифторид криптона получают под воздействием тихого электрического разряда на реакционную смесь при -183°C и давлении $\sim 2,7$ кПа.

Фторид криптона(II), или дифторид криптона, KrF_2 при комнатной температуре неустойчив, но при -78°C его можно хранить длительное время. KrF_2 — очень сильный окислитель. При действии на HCl он вытесняет хлор, а из воды — кислород. Получены также соединения криптона с переходными металлами: KrFMeF_6 . Аналогичного типа соединения получены и с мышьяком, и сурьмой: $\text{Kr}_2\text{F}_3\text{AsF}_6$, $\text{Kr}_2\text{F}_3\text{SbF}_6$ и $\text{KrFSb}_2\text{F}_{11}$.

В настоящее время описано значительное число соединений ксенона. Также успешно развивается химия соединений криптона. Что касается радона, то вследствие его высокой α -радиоактивности получение и изучение свойств его производных крайне затруднены.

Применение благородных газов. Гелий благодаря таким свойствам, как инертность, легкость, подвижность и высокая теплопроводность, находит широкое применение. Например, передавливание легковоспламеняющихся веществ из одного сосуда в другой безопасно произвести с помощью гелия.

Фундаментальный вклад в изучении свойств жидкого гелия внесли выдающиеся российские физики, лауреаты Нобелевской премии Л. Д. Ландау и П. Л. Капица.

Биологические исследования показали, что гелиевая атмосфера не влияет на генетический аппарат человека, так как не действует на развитие клеток и частоту мутаций. Дыхание гелиевым воздухом (воздух, в котором азот частично или полностью заменен на гелий) усиливает обмен кислорода в легких, предотвращает азотную эмболию (кессонную болезнь).

Неон часто используют в технике вместо гелия. Широко применяют его для изготовления газосветных неоновых ламп.

Аргон более доступен, чем гелий и неон. Этот газ широко используют в металлургии, обычно им пользуются при горячей обработке титана, ниобия, гафния, урана, тория, щелочных металлов, где исключается контакт с кислородом, азотом, водой и оксидом углерода(IV). Широкое внедрение нашел метод дуговой электросварки в среде аргона.

Криптон главным образом используют при производстве электроламп.

Ксенон широко применяют в производстве ксеноновых ламп, характеризующихся правильной цветопередачей. Ксенон является рентгеноконтрастным веществом, широко используемым при рентгеноскопии головного мозга.

В виде фторидов ксенона удобно хранить и транспортировать ксенон и высокоагрессивный фтор, что имеет важное экологическое значение. Оксиды ксенона могут использоваться как взрывчатые вещества или как сильные окислители.

Радон хотя и радиоактивен, но в ультрамикродозах оказывает положительное влияние на центральную нервную систему, поэтому его используют в курортологии и физиотерапии (радоновые ванны).

Резюме

Электронная оболочка гелия (она единственная) имеет конфигурацию $1s^2$, а у остальных элементов наружный энергетический уровень завершен и содержит восемь электронов (конфигурация $...ns^2np^6$), чем объясняется их чрезвычайно низкая активность. Эти элементы объединяют общим термином «благородные газы». Старое название элементов данной группы «инертные газы» применимо фактически только к гелию и неону, поскольку электронное строение их атомов не допускает никакой возможности образования ковалентных соединений, в отличие от остальных, для которых удалось получить химические соединения.

Вопросы и задания

1. Приведите электронные конфигурации благородных газов и исходя из этого объясните, почему благородные газы не образуют двухатомных молекул.
2. Почему гелий и неон не способны к образованию соединений с другими элементами?
3. Каков предполагаемый механизм формирования связей с участием криптона и ксенона?
4. Охарактеризуйте известные вам соединения ксенона.

Понятийный словарь

Актиноиды — совокупное название элементов с порядковыми номерами 90—103 (Th — Lr).

Аллотропия — явление существования химического элемента в виде нескольких простых веществ, отличающихся по строению и свойствам (O_2 и O_3 ; алмаз, графит, карбин).

Алюминотермия — восстановление металла из его оксида с помощью металлического алюминия.

Амальгамы — сплавы металлов со ртутью.

Аммоний NH_4^+ — катион, образующийся путем присоединения иона H^+ к молекуле NH_3 .

Амфотерность гидроксидов — способность соединения проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от природы партнера по реакции в кислотно-основном взаимодействии.

Анион — 1) ион с отрицательным зарядом; 2) частица, образующаяся путем присоединения электрона к нейтральной частице.

Атом — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Атомная единица массы (а.е.м.) — условная единица, представляющая собой $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Атомная масса (относительная) — отношение средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Атомно-молекулярная теория — одно из важнейших учений в химии, базирующееся на представлениях о строении веществ из атомов и молекул.

Атомная орбиталь — полный набор волновых функций электрона, находящегося в поле нуклидов и усредненном поле всех остальных электронов, взаимодействующих с теми же нуклидами. Для каждой заданной волновой функции существует граничная область, в которой сосредоточена определенная доля электронного заряда.

Благородные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон — элементы 18-й группы.

Бромиды — соли бромоводородной кислоты, а также соединения брома с менее электроотрицательными элементами.

Валентность — свойство атомов химического элемента образовывать определенное число связей с атомами других элементов. Ионная валентность равна числу электронов, присоединяемых или отдаваемых атомами при образовании из них ионов. Ковалентность равна числу электронов, предоставляемых атомом при формировании связей путем обобществления электронных пар между ним и другими атомами.

Валентные электроны — электроны, принимающие участие в образовании химической связи.

Валентный угол — угол между направлениями химических связей в молекулах и кристаллах.

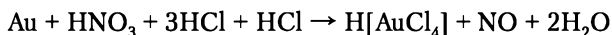
Валентных связей метод — квантово-химический метод расчета электронных волновых функций молекул; представляет собой метод приближенного решения

электронного уравнения Шрёдингера для многоэлектронных молекулярных систем.

Вандерваальсовы силы — силы, определяющие взаимодействие частиц вещества, находящегося в одном из трех агрегатных состояний.

Вещество — 1) вид материи, характеризующийся массой покоя; 2) общее обозначение простых и сложных веществ.

Водка царская — смесь концентрированных растворов хлороводородной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 (об.). Используется, например, для растворения благородных металлов:



Водородная связь — разновидность трехцентровой химической связи типа $\text{X}-\text{H}\dots\text{B}-\text{Y}$, образующейся вследствие невалентного взаимодействия водорода молекулы $\text{X}-\text{H}$ с атомом B в молекуле $\text{B}-\text{Y}$.

Водородный показатель (рН) — отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов.

Водородный электрод — газовый электрод, состоящий из благородного металла (платины), к которому подводится электрохимически активный газ, т.е. H_2 .

Восстановитель — вещество, которое окисляется в химической реакции, будучи причиной восстановления другого вещества.

Восстановление — процесс присоединения электронов нейтральным атомом, молекулой или ионом.

Волновая функция — математическое описание разрешенного энергетического состояния или орбитали для электрона в атоме. Квадрат этой функции определяет относительную вероятность пребывания электрона в любой данной точке пространства.

Выпаривание — концентрирование растворов нелетучих соединений путем частичного испарения растворителя при кипении.

Галогениды неорганические — соединения галогенов с другими, менее электроотрицательными элементами.

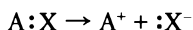
Галогеноводороды — соединения галогенов с водородом.

Галогены — общее название элементов 17-й группы, в которую входят фтор, хлор, бром, иод, астат.

Гель — структурированная коллоидная система с жидкой дисперсионной средой.

Гетерогенный катализ — процесс, в котором реагенты и катализатор находятся в разном фазовом состоянии.

Гетеролитический разрыв связи — такой разрыв ковалентной связи, в результате которого связующая пара электронов остается у более электроотрицательного атома:

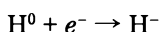


Гибридизация — комбинация атомных орбиталей разных типов, принадлежащих одному атому, вследствие чего образуется набор эквивалентных (равноценных) гибридных орбиталей.

Гигроскопичность — способность некоторых веществ поглощать влагу из воздуха (например, CaCl_2 , H_2SO_4 , глицерин и др.).

Гидраты — соединения, образующиеся путем присоединения воды к молекулам, атомам или ионам.

Гидрид-ион — отрицательно заряженный ион, образующийся путем присоединения одного электрона к атому водорода:



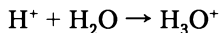
Гидриды — соединения водорода с металлами или другими элементами, электроотрицательность которых меньше водорода.

Гидрозо́ль — золь, в котором дисперсионной средой является вода.

Гидрокарбонаты — кислые соли угольной кислоты; продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле угольной кислоты на атомы металла (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и т.д.).

Гидроксид-анион — анион OH^- , образующийся при гетеролитическом расщеплении связи $\text{X}-\text{OH}$ (где X — H, металл или органический радикал).

Гидроксония катион — гидратированная форма катиона водорода H^+ :



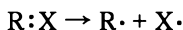
Гидролиз соли — взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и, следовательно, изменению реакции среды, т.е. pH.

Гидрофильность и **гидрофобность** — свойства веществ, характеризующие их способность к межмолекулярному взаимодействию с водной средой. Если вещество, находящееся в водной среде, легко образует H-связи с молекулами воды, то используется термин **гидрофильность**; при слабом же взаимодействии вещество характеризуется как **гидрофобное**.

Главное квантовое число n — параметр, характеризующий размер электронного облака и энергию электрона на данной оболочке.

Гомогенный катализ — процесс, в котором катализатор и реагенты находятся в одинаковом фазовом состоянии.

Гомолитический разрыв связи — расщепление ковалентной связи, в результате которого у каждой из образующихся частиц остается по одному неспаренному электрону:



Горение — окислительный процесс, характеризующийся высокой скоростью и сопровождающийся выделением тепловой энергии и света.

Группа элементов (в периодической системе) — вертикальный ряд элементов, объединенных по признаку одинаковой степени окисления в высших оксидах.

Гунда правило — наиболее устойчивой конфигурацией среди нескольких возможных с одинаковой орбитальной энергией является та, которая содержит наибольшее число неспаренных электронов.

Давление (символ — p , единица — Па) — отношение силы, действующей на поверхность, к площади этой поверхности.

Дегидратация — отщепление воды от неорганических или органических соединений под влиянием термического или химического воздействия.

Дегидрирование — процесс, обратный гидрированию.

Делокализация — состояние системы, в которой связывающие электроны не локализируются между двумя соседними атомами, а равномерно распределены между несколькими атомами.

Дентатность — количественная характеристика донорно-акцепторной способности лиганда, измеряемая числом координационных мест, занимаемых одним лигандом во внутренней сфере комплекса. Лиганды, занимающие одно координационное место у центрального атома, называются монодентатными (NH_3 , H_2O и т.д.). Полидентатные лиганды (например, этилендиамин) занимают два места, так как на образование координационной связи предоставляют более одной пары электронов.

Деструкция — расщепление, разрушение структуры.

Десублимация — фазовый переход первого рода из газообразного состояния непосредственно в твердое, минуя жидкое состояние.

Дисперсность — характеристика размеров частиц дисперсионной фазы в дисперсной системе.

Дисперсные системы — гетерогенные системы из двух (или более) фаз, характеризующихся сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Диспропорционирование (дисмутация) — окислительно-восстановительная реакция, в которой участвует один и тот же элемент в данной степени окисления, и в результате образуются два вещества, в одном из которых исходный элемент находится в состоянии более высокого окисления, во втором — более низкого окисления.

Диссоциация — распад молекулы, иона, радикала на несколько частиц, имеющих меньшую молярную массу.

Диффузия — 1) перенос вещества, обусловленный самопроизвольным выравниванием его концентрации в первоначально неоднородной системе; 2) проникновение вещества в пространство, занятое другим веществом. Например, кислород может диффундировать в атмосферу азота.

Длина связи — расстояние между ядрами связанных друг с другом атомов.

Донорно-акцепторная ковалентная связь — связь, формирующаяся за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной орбитали другого атома.

Жесткость воды — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Закон Авогадро — в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Закон аддитивности теплот реакции (закон Гесса) — теплоту, выделяемую в каком-либо процессе, можно представить в виде суммы теплот нескольких процессов, суммирование которых дает рассматриваемый процесс.

Закон Генри — масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости при постоянной температуре, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Закон действующих масс — закон, учитывающий соотношение между скоростью химической реакции и концентрацией реагентов: при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Закон кратных отношений — если два элемента соединяются между собой, образуя несколько соединений, то количества этих элементов находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу.

Закон периодичности — периодическое изменение строения электронной оболочки определяет периодичность изменения свойств элементов.

Закон постоянства состава — любое вещество независимо от способа получения имеет свой постоянный качественный и количественный состав.

Закон разбавления Оствальда — выражение закона действующих масс, отражающее взаимосвязь между степенью диссоциации электролита и его концентрацией для процесса электролитической диссоциации:

$$K = c\alpha^2/(1 - \alpha),$$

где c — молярная концентрация электролита.

Закон Рауля — относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p_0 - p)/p_0 = x.$$

Закон сохранения массы — при химических реакциях масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Заместители — атом или группа атомов, которые в ходе химической реакции замещают атомы или группы атомов в молекуле исходного соединения.

Замещение — реакция, при которой атом или группа атомов замещает атом или группу атомов в другой молекуле.

Зарождение цепи — начальная стадия в последовательных элементарных актах, совокупность которых обеспечивает протекание цепной реакции.

Изобары — атомы химических элементов, характеризующиеся различным зарядом ядер, но одинаковым значением массовых чисел.

Изомерия — явление существования двух и более веществ, одинаковых по составу и относительной молекулярной массе, но отличающихся по строению и свойствам.

Изотопы (атомы-близнецы) — атомы, имеющие одинаковый заряд ядер, но различные массовые числа.

Инактивация — частичная или полная потеря веществом своих свойств.

Ингибитор — вещество, способное замедлять или предотвращать протекание химических процессов.

Индикаторы — вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации одного из компонентов в растворе.

Ионизационный потенциал — количество энергии (кДж/моль), затрачиваемое на полное удаление электрона от атома.

Ионизация — процесс образования ионов из нейтральных частиц (атомов, радикалов, молекул).

Ионная связь — разновидность химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие ионов.

Ионное произведение воды $K(\text{H}_2\text{O})$ — произведение концентрации гидратированного протона и гидроксидных ионов.

Ионы — электрически заряженные атомы (простые ионы) или группы атомов (комплексные или многоатомные ионы). Положительно заряженные ионы (катионы) формируются при потере электронов атомами; отрицательно заряженные ионы (анионы) образуются присоединением электронов к атомам. Формальный заряд ионов — целое число, которое указывают справа надстрочным индексом у символа иона: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cl^- .

Испарение — фазовый переход, в результате которого вещество из жидкого состояния переходит в газообразное (пар).

Истинный раствор — раствор, в котором распределенное вещество имеет размер частиц не менее 10^{-7} см.

ИЮПАК — аббревиатура английского названия *International union of pure applied chemistry* — Международный союз теоретической и прикладной химии.

Карбиды — соединения углерода с металлами, а также кремнием и бором.

Карбонилы металлов — комплексы металлов с оксидом углерода(II), которые по природе связи металл — L близки к π -комплексам. Атомы металла, будучи в нулевой степени окисления, ковалентно связаны с атомом углерода лиганда. В одноядерных карбонилах, содержащих один атом металла, все атомы — металл, углерод и кислород — располагаются на одной прямой. В полиядерных карбонилах CO может быть концевым, или терминальным, а также одновременно связанным с двумя атомами металла (мостиковые группы CO).

Катализатор — вещество, изменяющее скорость химической реакции, но в конечном итоге остающееся неизменным качественно и количественно.

Квант ($h\nu$) — минимальная порция лучистой энергии, которая поглощается или испускается любым телом.

Квантовые числа — натуральные числа, характеризующие физическое состояние квантовой системы. Для описания состояния электрона в атоме используют главное, орбитальное, магнитное и спиновое квантовые числа.

Кислота по Аррениусу — это электролит, при диссоциации высвобождающий ион H^+ ; по Бренстеду — Лоури — любое вещество, являющееся источником ионов H^+ ; по Льюису — вещество, способное быть акцептором электронной пары.

Ковалентная связь — связь атомов посредством электронных пар.

Ковалентность атома — число ковалентных связей, образуемых данным атомом. По методу валентных связей, в котором все ковалентные связи рассматриваются как двухцентровые, ковалентность атома — это число общих электронных пар, образуемых данным атомом.

Когезия — притяжение между частицами (атомами, ионами, молекулами), приводящее к их объединению в объеме одной фазы.

Коллоидный раствор — промежуточный между истинными растворами и взвесями. Размеры распределенных частиц лежат в интервале 10^{-5} — 10^{-7} см.

Колчеданы — минералы, содержащие серу, железо, а также медь, свинец и мышьяк.

Комплекс высокоспиновой — комплекс с таким же числом неспаренных электронов, каким характеризуется изолированный ион металла.

Комплекс низкоспиновой — комплекс, характеризующийся меньшим по сравнению с изолированным ионом металла числом неспаренных электронов.

Комплексный ион металла — система, состоящая из иона металла и определенной группы ионов или нейтральных молекул, связанных с ионом металла льюисовым кислотно-основным взаимодействием.

Конденсация — переход вещества из газообразного (парообразного) состояния в жидкое или твердое (фазовый переход первого порядка).

Константа скорости — скорость реакции при концентрации реагентов, равной 1.

Концентрация — доля вещества (выраженная его массой, объемом или числом) в массе, объеме или молярном количестве смеси.

Координационная сфера — пространство, в котором располагается центральный ион (или атом) — комплексообразователь с окружающими его лигандами.

Координационное число — число соседних атомов или атомных групп, с которыми непосредственно связан центральный атом, т.е. комплексообразователь. В комплексных соединениях, содержащих монодентатные лиганды, координационное число комплексообразователя равно числу лигандов. В целом значения координационного числа находятся в интервале 1—12, но чаще всего встречаются 4 и 6.

Коррозия — разрушение металла вследствие физико-химического воздействия окружающей среды.

Кристаллизация — процесс образования кристаллов в растворе кристаллического вещества, а также из любой некристаллической или другой кристаллической фазы.

Купоросы — техническое название сульфатов некоторых тяжелых металлов ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Лантаноиды — совокупное название элементов с порядковыми номерами 58—71 (Ce — Lu).

Лиония- и лиата-ионы — сольватированные молекулами растворителя ионы водорода называются ионами лиония, а анионы, образующиеся при ионизации растворителя, — ионами лиата.

Лиотропное действие — влияние ионов на свойства растворителя, а также на скорость химических реакций и физико-химических процессов.

Лиотропные ряды — ряды ионов, располагающиеся последовательно по их способности влиять на свойства растворителя (например, влияние, заключающееся в усилении или ослаблении таких свойств, как вязкость, поверхностное натяжение, растворяющая способность), а также на скорость и полноту протекания химических реакций. Например, в ряду Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Pb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , Be^+ , Mg^+ , Cd^+ , Cr^+ , Ba^+ . Последовательность катионов соответствует уменьшению энергии гидратации.

Лиофильность и лиофобность — понятия, с помощью которых характеризуют способность веществ взаимодействовать с жидкой средой. Лиофильные вещества интенсивно взаимодействуют (растворяются) с данной жидкостью. Лиофильность по отношению к водной среде называется гидрофильностью. Лиофобные вещества плохо или вовсе не взаимодействуют с данной жидкостью (не набухают и не смачиваются).

Магнитное (ориентационное) квантовое число m — параметр, характеризующий ориентацию орбитали в пространстве.

Макроэлементы — химические элементы, которые в больших количествах необходимы для нормальной жизнедеятельности растений. К макроэлементам относятся азот, фосфор, сера, калий, магний, кальций, а также углерод, кислород и водород.

Масса (символ — m , единица — кг) — физическая величина, являющаяся мерой инерционных и гравитационных свойств вещества. Данное понятие используется во всех тех случаях, когда имеется в виду свойство вещества, характеризующее его инертность и способность создавать гравитационное поле. Массу определяют взвешиванием, поэтому результат взвешивания следует называть массой вещества, а не весом вещества.

Массовая доля растворенного вещества — безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора; выражается в % или в долях.

Массовое число — сумма протонов и нейтронов в ядре данного атома.

Межмолекулярное взаимодействие — 1) совокупность сил, обуславливающих взаимодействие между частицами, которые являются структурными единицами жидкого и твердого веществ. Благодаря межмолекулярному взаимодействию осуществляется переход веществ из газовой фазы в жидкую и т.д.; 2) взаимодействие одной электрически нейтральной молекулы с другой, обусловленное электромагнитными силами притяжения и отталкивания электронов и ядер первой молекулы с электронами и ядрами второй молекулы.

Металлическая связь — химическая связь, основанная на обобществлении валентных электронов, принадлежащих не двум, а практически всем атомам металла в кристалле.

Металлотермия — процесс восстановления одних металлов из их соединений другими более активными металлами.

Металлы — химические элементы, которые не относятся к неметаллам.

Микроэлементы — химические элементы, постоянно присутствующие в тканях и необходимые организму лишь в следовых количествах. Описано свыше 60 микроэлементов, из которых наиболее изучена роль меди, марганца, цинка, кобальта, железа, йода и лития.

Молекулярность реакции — общее число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте химической реакции. По этому признаку различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех практически не встречаются. В простых реакциях молекулярность совпадает с порядком реакции, но в сложных реакциях — не совпадает.

Моль — количество вещества, содержащее такое же число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.), какое содержится в 0,012 кг атома ^{12}C , т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$.

Молярная масса — величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества (г/моль). Численно совпадает с относительной молекулярной массой.

Молекулярная масса (относительная) — отношение средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Направленность связи — свойство ковалентной связи, обуславливающее пространственную структуру (геометрию) молекул.

Насыщенный раствор — система, в которой концентрация растворенного вещества равна максимально возможной в условиях динамического равновесия между раствором и избытком растворенного вещества.

Насыщаемость связи — способность атомов образовывать строго определенное число ковалентных связей.

Нейтрон — электронейтральная элементарная частица с массой, несколько превышающей (на 0,14 %) массу протона. Является составной частью атомных ядер.

Неметаллы — благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), галогены (F, Cl, Br, I, At), халькогены (O, S, Se, Te), а также H, B, C, Si, N, P, As.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном.

Нитраты неорганические — соли азотной кислоты.

Нитриды — соединения азота с менее электроотрицательными элементами.

Нуклеофил — любой атом или группа атомов, которые могут быть донорами электронной пары.

Нуклид — вид атомных ядер, отвечающих определенным числам протонов и нейтронов.

Нуклоны — общее название протонов и нейтронов.

Окисление — процесс отдачи электронов.

Окислитель — вещество, принимая электрон, восстанавливается в химической реакции, будучи причиной окисления другого вещества.

Оксиды — соединения, состоящие из атомов двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Оксиды амфотерные — оксиды, проявляющие свойства как основных, так и кислотных оксидов.

Оксиды кислотные — оксиды, которым соответствуют кислоты.

Оксиды основные — оксиды, которым соответствуют основания.

Октет электронный — внешняя электронная оболочка благородного газа, соответствующая конфигурации ns^2np^6 .

Олеумы — растворы SO_3 в безводной серной кислоте.

Орбиталь — см. Атомная орбиталь.

Орбитальное квантовое число l — параметр, определяющий форму атомной орбитали. Может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$.

Основание по Аррениусу — это электролит, при диссоциации высвобождающий ионы OH^- ; по Бренстеду — Лоури — любое вещество, способное быть акцептором ионов H^+ ; по Льюису — вещество, являющееся донором электронной пары.

Парамагнитное вещество — вещество, молекулы которых содержат неспаренные электроны и поэтому способны намагничиваться во внешнем магнитном поле так, что собственные магнитные моменты их атомов (ионов) ориентируются преимущественно в направлении поля.

Период — горизонтальный ряд элементов в периодической системе, в котором имеет место закономерное изменение свойств элементов от типично металлических до типично неметаллических.

Периодическая система элементов — графическое выражение периодического закона; естественная классификация химических элементов, основанная на закономерных изменениях свойств элементов от величины заряда их атомов.

Периодический закон — свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра.

Пирометаллургия — восстановление металлов при высоких температурах.

Подоболочка — совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел.

Подуровни энергии — энергия электронов, относящихся к данной подоболочке.

Полидентатный лиганд — лиганд, координированный через два или несколько донорных центров. Например, у бидентатного лиганда число координационных центров равно двум.

Полиморфизм — свойство простых и сложных веществ существовать в нескольких кристаллических формах.

Поляризуемость связи — перераспределение электронной плотности в молекуле под влиянием внешнего воздействия.

Полярность связи — несимметричное распределение электронной плотности между атомами в молекуле.

Порядок реакции (символы — ν , α , β , безразмерная величина) — сумма показателей степеней концентрации веществ в уравнении действующих масс. Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации и может иметь нулевое, дробное и целочисленное значения. Если при многостадийном процессе уравнение реакции отражает лишь исходное и конечное состояния системы, не раскрывая механизма процесса, то порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью.

Принцип Ле Шателье — если на систему в состоянии равновесия оказывается воздействие, то положение равновесия смещается в том направлении, которое сводит к минимуму влияние внешнего воздействия.

Принцип Паули (запрет Паули) — утверждение, что в атоме не может быть двух электронов, состояние которых определяется одинаковой комбинацией всех четырех квантовых чисел. Из этого следует, что на любой орбитали не может быть более двух электронов: при одинаковых значениях n , l и m_l спинные квантовые числа их всегда будут разные ($s_1 = +1/2$; $s_2 = -1/2$).

Протон — положительно заряженная элементарная частица, образующаяся при отрыве электрона от атома водорода, т.е. представляющая собой ядро самого легкого элемента — водорода — и являющаяся составной частью всех атомных ядер. Число протонов в ядрах атомов равно порядковому номеру данного элемента.

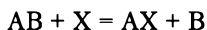
Равновесие — состояние системы, при котором ее параметры неизменны во времени.

Радикал — частица с нечетным числом электронов.

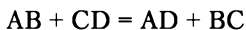
Раствор — однородная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов.

Растворимость — способность вещества растворяться в данном растворителе с образованием насыщенного при данной температуре раствора.

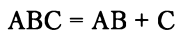
Реакция замещения — атом одного элемента замещает атом другого в молекуле сложного вещества, что в общем виде можно представить как



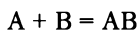
Реакция обмена — реагирующие молекулы обмениваются составными компонентами:



Реакция разложения — из одного сложного вещества образуется несколько менее сложных:



Реакция соединения — из нескольких простых веществ образуется одно сложное:



Исходные вещества могут быть не только простые, но и сложные. В этом случае образуется более сложное вещество по сравнению с исходным. Пример:



Связь химическая — совокупность сил и различных видов взаимодействия между атомами, благодаря чему становится возможным существование двух и многоатомных молекул, ионов, радикалов и др.: **пи-связь** (π -связь) — ковалентная связь, формирующаяся при боковом перекрывании негибридизованных p -орбиталей по обе стороны от линии, связывающей центры соединяющихся атомов; **сигма-**

связь (σ-связь) — ковалентная связь, образующаяся при перекрывании орбиталей вдоль линии, связывающей центры соединяющихся атомов.

Семейство элементов — совокупность элементов, в атомах которых заселение орбиталей наружных электронных оболочек осуществляется по одинаковому принципу. В соответствии с этим различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-семейства элементов.

Соли — продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл (или ОН-групп в основании на кислотный остаток).

Спиновое квантовое число s — параметр, характеризующий угловой момент импульса электрона.

Сплав — система, образующаяся при кристаллизации расплавленной смеси металлов.

Сродство к электрону — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к изолированному атому (или иону).

Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^\circ$ — изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, каждое из которых также находится в стандартном состоянии.

Стандартная энтропия S_{298}° — энтропия вещества, отнесенная к стандартным условиям.

Степень окисления (состояние окисления) — условный электрический заряд, приписываемый атому в молекуле или ионе на основании совокупности формальных правил, условно допускающих, что молекулы состоят только из ионов.

Стехиометрия реакции — соотношение между количествами вступивших в реакцию реагентов и образующихся продуктов.

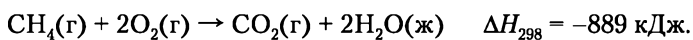
Сублимация — фазовый переход вещества из твердого состояния в газообразное минуя жидкое состояние. Обратный процесс — конденсация вещества из газообразного состояния непосредственно в твердое — называется десублимацией.

Тепловой эффект процесса — теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней процесса, при условии что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура остается постоянной. При постоянном объеме тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы ΔU , при постоянном давлении — изменению энтальпии ΔH . В термодинамической системе знаков тепловой эффект может принимать значения $-\Delta H$ и $+\Delta H$ при выделении теплоты или ее поглощении соответственно.

Термодинамическая система — произвольно выбранная часть пространства, содержащая одно или несколько веществ. От окружающей (внешней) среды система отделена реальной или воображаемой оболочкой (поверхностью раздела).

Термодинамическое равновесие — состояние термодинамической системы, которое не изменяется во времени и не предполагает внесения в данную систему другого вещества или изменения ее энергии.

Термодинамическое уравнение — уравнение химической реакции между целым числом молей реагентов, где указаны состояния реагентов, температура изменения и тепловой эффект:



Условия нормальные — состояние газообразного вещества при давлении в 1 атм (101 325 Па) и температуре 273,15 К, или 0°С. В этом случае 1 моль идеального газа будет занимать объем 22,414 л.

Устойчивость комплекса в растворе — способность внутренней координационной сферы противодействовать распаду под влиянием молекул растворителя, кислот, оснований, лигандов и других реагентов. Различают кинетическую и термодинамическую устойчивость в растворе.

Физическое превращение — фазовое превращение, происходящее без изменения качественного и количественного состава вещества (например, плавление, кипение, кристаллизация и т.д.).

Формула — совокупность символов, отражающая точное общее определение какого-либо правила, состав, отношение, закон и т.п., приложимая к определенных условиях ко всем частным случаям.

Формульная единица — реально существующие частицы — атомы, молекулы, кристаллические соединения (KCl , $NaNO_3$ и т.д.), из которых состоит данное вещество.

Формульная масса — совокупность масс всех атомов, перечисленных в конкретной химической формуле. Например, формульная масса H_2SO_4 — 98 а.е.м. — это сумма масс двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Формульная масса совпадает с молекулярной массой, если формула вещества является его молекулярной формулой.

Халькогены — совокупное название элементов 16-й группы, в которую входят кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Химическая коррозия — взаимодействие металла с химически активными веществами, содержащимися в природных и технологических средах.

Химическое равновесие — состояние системы, в которой скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Цепные реакции — цепь последовательных превращений исходных веществ, когда в каждом элементарном акте возникает активная частица (например, радикал), способствующая образованию следующей аналогичной частицы во втором акте процесса и т.д., что приводит к продуктам реакции.

Щелочи — гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Щелочные металлы — общее название элементов 1-й группы, в которую входят литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций.

Экзотермические реакции — химические реакции, протекающие с выделением теплоты.

Электролиз — совокупность реакций, происходящих в растворах или расплавах электролитов при прохождении через них электрического тока.

Электролит — вещество, проводящее в водных растворах или расплавах электрический ток.

Электрометаллургия — катодное восстановление металлов из растворов или расплавов их солей.

Электрон — элементарная отрицательно заряженная частица, характеризующаяся зарядом $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и массой $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, что составляет $1/1835,5$ массы самого легкого элемента — водорода.

Электронная конфигурация — распределение электронов по орбиталям.

Электроотрицательность — относительная способность атомов элемента притягивать электроны, участвующие в образовании химической связи.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла под воздействием водных растворов химически активных соединений.

Электрофил — любая частица (или фрагмент молекулы), характеризующаяся наличием свободной орбитали (или пониженной электронной плотностью) и способная акцептировать электронную пару атома-партнера для образования ковалентной связи.

Элиминирование — процесс, в ходе которого от исходной молекулы отщепляется группа атомов.

Эндотермические реакции — реакции, протекающие с поглощением теплоты.

Энергия связи — энергия, необходимая для разрыва химической связи.

Ядро — положительно заряженная частица, в которой практически сосредоточена вся масса атома. Заряд ядра атома элемента равен его порядковому номеру.

Рекомендуемая литература

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — 6-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2005. — 743 с.
2. *Беликов, В. Г.* Фармацевтическая химия / В. Г. Беликов. — Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2003. — 720 с.
3. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность : в 2 т. Т. 1 : пер. с англ. / И. Бертини [и др.]. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 456 с.
4. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практич. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Юрайт, 2015. — 236 с.
5. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учебник для академического бакалавриата : в 2 т. / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Юрайт, 2016. — Т. 1. — 364 с. ; Т. 2. — 380 с.
6. Неорганическая химия = Inorganic Chemistry : в 2 т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. М. Г. Розовой [и др.] ; под ред. В. П. Зломанова. — М. : Мир, 2009. — 679 с.
7. Неорганическая химия = Inorganic Chemistry : в 2 т. Т. 2 / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. А. И. Жирова [и др.] ; под ред. В. П. Зломанова. — М. : Мир, 2009. — 486 с.
8. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М. : Юрайт, 2014. — 560 с.
9. *Скальный, А. В.* Биозлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. — М. : ОНИКС 21 век ; Мир, 2004. — 272 с.
10. *Слесарев, В. И.* Химия. Основы химии живого : учебник для вузов / В. И. Слесарев. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Химиздат, 2001. — 768 с.
11. *Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2000. — 527с.
12. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. — М. : Высшая школа, 2001. — 615 с.
13. *Nelson, P. G.* Introduction to inorganic chemistry. Key ideas and their experimental basis / P. G. Nelson. — 2011. — 437 p.
14. Журнал «Неорганические материалы».
15. European Journal of Inorganic Chemistry.
16. Journal of Inorganic Chemistry.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Оганесян Эдуард Тоникович,
Попков Владимир Андреевич,
Щербакова Лариса Ивановна,
Брель Анатолий Кузьмич**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для вузов

Под редакцией Э. Т. Оганесяна

Формат 70×100 ¹/₁₆.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 34,68

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru