

**ВЫСШЕЕ  
ОБРАЗОВАНИЕ**

Д. А. Князев,  
С. Н. Смарыгин

# Неорганическая химия для аграриев

## Часть 2

### Химия элементов

Учебник  
5-е издание



**УМО ВО**  
РЕКОМЕНДУЕТ

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

<http://chemistry-chemists.com>

**Д. А. Князев, С. Н. Смари́гин**

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ АГРАРИЕВ ЧАСТЬ 2 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

**УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ**

**5-е издание, переработанное и дополненное**

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

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации  
по агрономическому образованию в качестве учебника для подготовки бакалавров  
по направлениям «Агрохимия и агропочвоведение», «Агрономия», «Садоводство»,  
«Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции»*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва • Юрайт • 2022**

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

К54

**Авторы:**

**Князев Дмитрий Анатольевич**, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации. До 2013 года занимал должность профессора кафедры неорганической и аналитической химии на факультете почвоведения, агрохимии и экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева;

**Смарыгин Сергей Николаевич**, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии факультета почвоведения, агрохимии и экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева.

**Князев, Д. А.**

К54 Неорганическая химия для аграриев. В 2 частях. Ч. 2. Химия элементов : учебник для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 359 с. : [2] с. цв. вкл. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-11761-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-11762-2

Все достижения современной неорганической химии и смежных с ней дисциплин нашли отражение в пятом издании учебника «Неорганическая химия».

В начале каждой главы приводятся ключевые темы, которые должны сориентировать студентов, помочь выбрать наиболее важный материал. Все главы завершаются контрольными вопросами и упражнениями, при помощи которых студенты могут самостоятельно проверить и оценить уровень усвоения проработанного ими материала.

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-5-534-11761-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-11762-2

© Князев Д. А., Смарыгин С. Н., 2012

© Князев Д. А., Смарыгин С. Н., 2016,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

# Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>7</b>
<b>Предисловие .....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 14. Водород.....</b>	<b>9</b>
14.1. Важнейшие свойства водорода .....	9
14.2. Молекулярный водород .....	12
14.3. Бинарные соединения.....	15
14.4. Водородная связь.....	19
14.5. Вода.....	21
14.6. Значение водорода и воды в природе и сельском хозяйстве.....	27
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>30</i>
<b>Глава 15. Элементы 1-й группы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций .....</b>	<b>31</b>
15.1. Общие свойства натрия, калия и других элементов 1-й группы...31	
15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения .....	34
15.3. Гидроксиды, соли и их растворы.....	39
15.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен.....	42
15.5. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве .....	47
15.6. Литий, рубидий, цезий и франций .....	51
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>52</i>
<b>Глава 16. Элементы 2-й группы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий .....</b>	<b>54</b>
16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов 2-й группы .....	54
16.2. Бериллий .....	58
16.3. Магний и кальций .....	61
16.4. Гидротированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен.....	68
16.5. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве .....	70
16.6. Стронций, барий и радий.....	75
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>77</i>
<b>Глава 17. Элементы 13-й группы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий .....</b>	<b>78</b>
17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов 13-й группы .....	78



17.2. Бор.....	81
17.3. Алюминий .....	89
17.4. Галлий, индий, таллий .....	100
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>101</i>
<b>Глава 18. Элементы 14-й группы: углерод, кремний, германий, олово, свинец.....</b>	<b>102</b>
18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов 14-й группы .....	102
18.2. Углерод.....	106
18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве.....	124
18.4. Кремний .....	133
18.5. Значение соединений кремния в природе и сельском хозяйстве.....	144
18.6. Германий, олово, свинец.....	148
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>151</i>
<b>Глава 19. Элементы 15-й группы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут .....</b>	<b>152</b>
19.1 Общие свойства азота, фосфора и других элементов 15-й группы .....	152
19.2. Азот.....	156
19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве .....	185
19.4. Фосфор.....	197
19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве.....	212
19.6. Мышьяк, сурьма, висмут.....	221
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>225</i>
<b>Глава 20. Элементы 16-й группы: кислород, сера, селен, теллур, полоний, ливерморий .....</b>	<b>226</b>
20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов 16-й группы .....	226
20.2. Кислород.....	229
20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве.....	241
20.4. Сера.....	246
20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве.....	259
20.6. Селен, теллур, полоний и ливерморий.....	262
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>265</i>
<b>Глава 21. Элементы 17-й группы: фтор, хлор, бром, иод, астат.....</b>	<b>267</b>
21.1. Общие свойства элементов 17-й группы.....	267
21.2. Фтор .....	270
21.3. Хлор.....	275
21.4. Бром и иод.....	283
21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве .....	284
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>287</i>

<b>Глава 22. Элементы 18-й группы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон .....</b>	<b>288</b>
22.1. Общие свойства элементов 18-й группы.....	288
22.2. Соединения благородных газов.....	290
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>292</i>
<b>Глава 23. Переходные металлы .....</b>	<b>293</b>
23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов .....	293
23.2. Ванадий .....	311
23.3. Хром и молибден.....	313
23.4. Марганец.....	321
23.5. Железо .....	325
23.6. Кобальт .....	332
23.7. Никель .....	335
23.8. Медь.....	337
23.9. Цинк, кадмий, ртуть.....	342
23.10. Особенности лантаноидов и актиноидов.....	352
23.11. Экология и токсикология металлов .....	354
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>357</i>
<b>Литература .....</b>	<b>359</b>



## Предисловие

Данный учебник соответствует Федеральным государственным образовательным стандартам высшего образования и примерным программам по неорганической химии для студентов, обучающихся по направлениям агрономического образования.

Со времени выхода в свет первого издания (1990) учебника были получены новые соединения, само существование которых раньше казалось маловероятным. Изменились технологии синтеза некоторых веществ. Благодаря внедрению новых методов исследования и более совершенных приборов стало возможным с большей точностью определять характеристики веществ. Возросшее понимание важности защиты окружающей среды стало причиной более пристального изучения химии биогенных и токсичных элементов, в том числе их поведения в почвах, растительных и животных организмах, в организме человека. Все эти достижения современной неорганической химии и смежных с ней дисциплин нашли отражение в пятом издании учебника.

С учетом рекомендаций ИЮПАК переработаны периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева и глава «Периодический закон Д. И. Менделеева». В периодическую таблицу включены сведения об элементах, названия которых утверждены ИЮПАК в 2012 г., внесены уточненные атомные массы, для десяти элементов, атомные массы которых не являются постоянными, а зависят от происхождения образцов, в квадратных скобках приведены интервалы (нижний и верхний пределы) относительной атомной массы.

В соответствии с ФГОС ВО в результате освоения дисциплины студент должен:

**знать**

- основные химические понятия и законы;
- химические элементы и их соединения;
- сведения о свойствах неорганических соединений;

### **уметь**

- использовать свойства химических веществ в лабораторной и производственной практике;

### **владеть**

- навыками расчетов с использованием основных химических понятий и законов.

В результате освоения дисциплины студент должен приобрести следующие **компетенции**:

- способность представить современную картину мира на основе естественнонаучных знаний;
- способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования.

Учебник состоит из двух частей. В первой части изложены основы общей химии с элементами физико-химических сведений. Представленная вторая часть посвящена рассмотрению свойств простых веществ и соединений химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, начиная с водорода и щелочных металлов.

В начале каждой главы перечислены ее ключевые темы, которые студент должен знать в результате успешного освоения материала этой главы. После этого указано, что студент должен уметь и какими навыками и представлениями он должен овладеть. Этот перечень должен помочь студентам выбрать наиболее важный материал. Все главы завершаются контрольными вопросами и упражнениями, при помощи которых студенты могут самостоятельно проверить и оценить уровень усвоения проработанного ими материала.

Данный учебник является главной составной частью учебно-методического комплекса дисциплины «Неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлениям агрономического образования. Наряду с учебником в этот учебно-методический комплекс входит и учебное пособие «Неорганическая химия. Практикум» С. Н. Смарыгина, Н. Л. Багнавец и И. В. Дайдаковой, предназначенное для организации и контроля самостоятельной работы студентов, которой уделяется большое внимание в ФГОС ВО.

# Глава 14

## ВОДОРОД

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- особенности строения атома водорода, физических и химических свойств этого элемента;
- химические свойства бинарных соединений водорода;
- природу водородной связи и ее значение в природе;
- строение и свойства молекулы воды, структуру льда и жидкой воды, химические свойства воды;

**уметь**

- составлять уравнения реакций с участием важнейших соединений водорода;

**владеть**

- представлениями о значении водорода как наиболее распространенного элемента Вселенной; о роли водорода в биосфере Земли; о роли воды и гидросферы в формировании климата Земли и в миграции химических элементов.
- 

### 14.1. Важнейшие свойства водорода

Водород — важнейший биогенный элемент, его физические и химические свойства уникальны. Особую роль в формировании климата Земли, в разрушении первичных минералов и возникновении вторичных, в миграции биогенных элементов, в обмене веществ у растений и животных играет самое распространенное соединение водорода — вода. Поэтому водороду и его соединениям посвящена отдельная глава.

**Водород в природе.** Водород — самый распространенный элемент Вселенной. Больше половины массы многих космических объектов (газовых облаков, звезд, в том числе Солнца) приходится на долю водорода.

Распространенность же водорода на Земле, включая атмосферу, гидросферу и литосферу, составляет только 0,88% (по массе). Но атомная масса водорода очень мала, и это ка-



жущееся небольшим содержанием означает, что из каждых 100 атомов на Земле 17 являются атомами водорода.

В свободном состоянии вблизи поверхности Земли водород встречается крайне редко. В смеси с другими газами он выделяется при извержении вулканов, в небольших количествах присутствует в продуктах разложения органических остатков и в виде включений в калийных рудах.

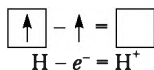
Большая часть водорода в обычных условиях находится в виде соединений: это свободная вода, кристаллизационная вода минералов, метан и углеводороды нефти, разнообразные гидроксиды, образующие многие минералы, органические вещества биомассы растений и животных, органическое вещество почвы.

**Своеобразие химических свойств водорода.** В основном, невозбужденном, состоянии электронная конфигурация атома водорода изображается электронно-структурной формулой:



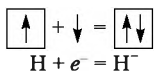
Ядром атома водорода является нуклон — протон, а электронная оболочка образована одним-единственным электроном. Между ядром и валентным электроном нет ослабляющих их взаимодействия (экранирующих) электронных оболочек, радиус атома H невелик, поэтому для отрыва электрона от атома водорода нужна значительная затрата энергии. Энергия ионизации водорода равна 1310 кДж/моль. Она намного больше первых энергий ионизации атомов щелочных металлов (для лития 529 кДж/моль) и близка к первым энергиям ионизации атомов галогенов (для фтора 1682 кДж/моль, для хлора 1255 кДж/моль).

Теряя электрон, атом водорода превращается в катион водорода  $H^+$ , который имеет вакантную 1s-орбиталь:



Катион водорода представляет собой не что иное, как нуклон — протон. Малые размеры протона и его сильное электростатическое поле являются причинами того, что катион  $H^+$  очень активно взаимодействует с электронными облаками окружающих его атомов. Поэтому *в веществе катион  $H^+$  в свободном виде не существует*, он всегда связан с другими атомами или молекулами.

Для достройки наружного электронного слоя до конфигурации благородного газа гелия ( $1s^2$ ) атому водорода не хватает одного электрона. При присоединении этого электрона образуется отрицательно заряженный гидрид-ион  $H^-$ :



Выделяющаяся при этом энергия сродства к электрону не слишком велика (67,4 кДж/моль).

Таким образом, *энергия ионизации атома H велика, а сродство к электрону мало*. Поэтому электроотрицательность водорода имеет значение 2,2, среднее между электроотрицательностями галогенов и щелочных металлов (см. табл. 10.2). Сочетание этих свойств атома водорода порождает особенности его связей и химического поведения его соединений.

Для водорода наиболее характерны ковалентные соединения с обобществленной электронной парой и  $\sigma$ -связью. Преимущественно ковалентные  $\sigma$ -связи водород образует со всеми  $p$ -элементами, в том числе с важнейшими биогенными элементами. Эти связи характеризуются значительной прочностью и заметной полярностью, которая может быть различной по значению и даже знаку в зависимости от электроотрицательности элемента, образующего связь с водородом:

Связь	H—H	C—H	N—H	O—H	F—H	Si—H	P—H	S—H	Cl—H
Энергия связи, кДж/моль	436	413	391	463	563	323	322	339	432
Заряд атома H	0	+0,065	+0,15	+0,33	+0,42	−0,01	+0,05	+0,10	+0,18

В целом можно сказать, что водород образует связи следующих типов: почти неполярные ковалентные (Si—H, C—H, P—H), полярные с положительным зарядом атома водорода (F—H, O—H, N—H), ионные с участием аниона  $H^-$ , водородные связи, мостиковые трехцентровые связи (например, в соединении  $B_2H_6$ , см. рис. 11.20).

**Изотопы водорода.** В природе наряду с описанным уже атомом H, ядро которого представляет собой протон, встречаются стабильный изотоп  $^2H$  и радиоактивный изотоп  $^3H$  (табл. 14.1). В атомном ядре изотопа  $^2H$  наряду с протоном имеется еще один нуклон — нейтрон. Масса ядра этого изотопа водорода в два раза больше массы ядра обычного атома

## Природные изотопы водорода

Изотоп	Число протонов в ядре	Число нейтронов в ядре	Атомная масса, а. е. м.	Содержание в природной смеси, %
Протий ${}^1\text{H}$	1	0	1,007826	99,9844
Дейтерий ${}^2\text{H}$ или D	1	1	2,014083	0,0156
Тритий ${}^3\text{H}$ или T	1	2	3,016026	10

водорода. Такой большой разницы в массах ядер изотопов нет больше ни у одного элемента периодической системы. Учитывая такую значительную разницу в атомных массах, изотопам водорода присвоили собственные наименования и химические символы: легкий изотоп  ${}^1\text{H}$  называется *протий*, в два раза более тяжелый  ${}^2\text{H}$  — *дейтерий*, его химический символ D. Радиоактивный изотоп водорода  ${}^3\text{H}$  — *тритий*, его химический символ T.

Изотопы водорода образуют двухатомные молекулы:  $\text{H}_2$ , HD, HT,  $\text{D}_2$ , DT и  $\text{T}_2$ . Вещества, состоящие из молекул изотопов водорода, в нормальных условиях практически не отличаются от обычного водорода по химическим свойствам, но имеют несколько иные физические и химические свойства при низких температурах. Например, температуры кипения имеют для них следующие значения:

Молекулы	$\text{H}_2$	HD	HT	$\text{D}_2$	DT	$\text{T}_2$
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	20,39	22,14	22,92	23,67	24,38	25,04

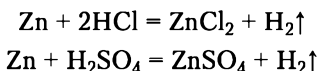
Важнейшие соединения дейтерия — *тяжелая вода*  $\text{D}_2\text{O}$  и *дейтерид лития*  ${}^6\text{LiD}$ . Тяжелая вода применяется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Дейтерид лития — основной компонент заряда водородных бомб. Дейтерий и тритий используют в качестве меченых атомов в научных исследованиях в химии, биологии, физиологии растений и животных, агрохимии и медицине.

## 14.2. Молекулярный водород

Водород — бесцветный газ без вкуса и запаха. Ввиду малой молекулярной массы это самый легкий, самый подвижный и самый теплопроводный из газов. Вследствие полной насыщенности связи  $\text{H}-\text{H}$  взаимодействие между молекулами  $\text{H}_2$  осуществляется только за счет слабых дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. По этой причине водород имеет очень

низкие температуры кипения:  $-253^{\circ}\text{C}$  (20 K) и плавления  $-259^{\circ}\text{C}$  (14 K).

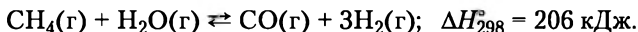
**Получение.** В лабораторных условиях молекулярный водород чаще всего получают растворением металлического цинка в хлороводородной или разбавленной серной кислоте:



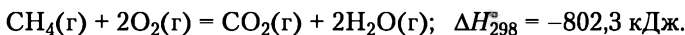
Иногда для этого используют взаимодействие алюминия с гидроксидом натрия или другими сильными основаниями:



В промышленности водород в больших количествах получают из природного газа, состоящего в основном из метана. При взаимодействии  $\text{CH}_4$  с водяным паром при высокой температуре ( $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ) в присутствии катализатора идет реакция

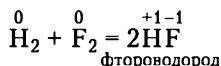


Необходимую для протекания этой реакции теплоту можно получить в результате сжигания части метана:



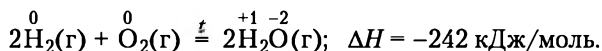
Чистый водород получают электролизом водного раствора гидроксида калия. При этом на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород.

**Химические свойства.** Молекула водорода довольно прочна (энергия разрыва связи  $\text{H}-\text{H}$  равна 436 кДж/моль). Этим объясняется небольшая реакционная способность молекулярного водорода. При обычных условиях он самопроизвольно взаимодействует только с фтором:



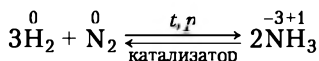
Реакции с другими неметаллами происходят либо при повышенных температурах, либо в присутствии катализаторов, либо при активировании реакционной смеси излучением. Например, при нагревании водород реагирует с хлором, бромом и йодом, образуя соответственно хлороводород  $\text{HCl}$ , бромоводород  $\text{HBr}$  и йодоводород  $\text{HI}$ . Протекающая обратимо реакция синтеза йодоводорода подробно рассмотрена в гл. 3 и 4. При высоких температурах водород взаимодействует также с кислородом, серой, селеном и теллуром с образованием соответственно воды  $\text{H}_2\text{O}$ , сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , селеноводорода  $\text{H}_2\text{Se}$  и теллуридоводорода  $\text{H}_2\text{Te}$ . Реакция с кислородом

протекает практически необратимо с выделением большого количества теплоты:



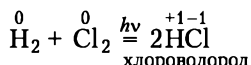
Газовая смесь, состоящая из двух объемов водорода и одного объема кислорода, взрывается при поджигании, поэтому ее называют *гремучим газом*. Безопасное сжигание водорода в кислороде, осуществляемое в сварочных горелках, используют для газовой сварки металлов. При 1200°C начинается взаимодействие водорода с углеродом (графит), в результате которого образуется смесь углеводородов.

В присутствии катализатора при высоких температуре и давлении водород взаимодействует с азотом с образованием аммиака



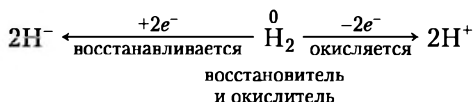
Эта реакция играет огромную роль в производстве азотных удобрений.

При слабом освещении водород даже без нагревания при комнатной температуре реагирует с хлором:

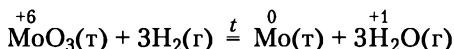


В темноте при комнатной температуре эта реакция не происходит, при сильном освещении она протекает мгновенно и сопровождается взрывом.

Молекулярный водород может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:

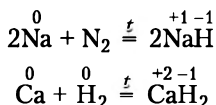


однако преобладают у него свойства восстановителя. Водород служит восстановителем, в частности, в приведенных выше четырех реакциях с более электроотрицательными, чем водород, элементами. Он восстанавливает также многие металлы из их оксидов и галогенидов. В промышленности восстановлением из оксидов получают такие ценные металлы, как молибден Мо и вольфрам W:



В образующихся в результате этих реакций соединениях водород имеет степень окисления +1. Однако следует помнить, что все эти соединения ковалентные и эффективный заряд водорода в них намного меньше единицы.

Окислительные свойства водорода проявляет только в реакциях с электроположительными металлами, в результате которых образуются ионные гидриды:



### 14.3. Бинарные соединения

**Типы соединений водорода.** В табл. 14.2 приведены химические формулы бинарных соединений<sup>1</sup> водорода с *s*- и *p*-элементами. Если воспользоваться числовыми значениями электроотрицательностей (см. табл. 10.2), то можно заметить, что известны соединения водорода как с более электроотрицательными, чем водород, так и с менее электроотрицательными.

Таблица 14.2

**Соединения водорода с *s*- и *p*-элементами и их значения  $\Delta G_{f,298}^\circ$  (кДж/моль)**

1	2	13	14	15	16	17
LiH -68,5	<b>(BeH<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b> +115,7	<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> +89,6	CH <sub>4</sub> -50,8	NH <sub>3</sub> -16,7	H <sub>2</sub> O -237,2	HF -272,8
NaH -38,0	<b>(MgH<sub>2</sub>)<sub>n</sub></b> -36,7	<b>(AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b> +46,4	SiH <sub>4</sub> +57,2	PH <sub>3</sub> +13,4	H <sub>2</sub> S -33,8	HCl -94,8
KH -34,0	CaH <sub>2</sub> -149,8	<b>Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> > 0	GeH <sub>4</sub> +113,2	AsH <sub>3</sub> +68,9	H <sub>2</sub> Se + 19,7	HBr -51,2
RbH -33,9	SrH <sub>2</sub> -141,2	InH +189,6	SnH <sub>4</sub> +188	SbH <sub>3</sub> +147,6	H <sub>2</sub> Te +85,2	HI +1,8
CsH -30,5	BaH <sub>2</sub> -130	TlH +180,2	<b>PbH<sub>4</sub></b> +267,8 ( $\Delta H_f^\circ$ )	<b>BiH<sub>3</sub></b> > 0	<b>PoH<sub>2</sub></b> > 0	
Ионные гидриды		Молекулярные соединения				

*Примечание.* Полужирным шрифтом выделены термодинамически неустойчивые соединения водорода, которые нельзя получить синтезом из простых веществ. Серым цветом обозначены высокомолекулярные гидриды.

<sup>1</sup> Соединения, состоящие из атомов двух элементов, вне зависимости от числа каждого из них называются бинарными.



ми элементами. Соединения водорода с металлами и менее электроотрицательными, чем водород, неметаллами называют *гидридами*.

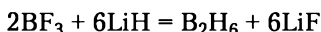
Учитывая сходства в физических и химических свойствах, соединения водорода с *s*- и *p*-элементами можно разделить на три типа:

1) кристаллические ионные гидриды с ионными связями между гидрид-ионами  $\text{H}^-$  и катионами щелочных и щелочно-земельных металлов;

2) газообразные и жидкие молекулярные соединения с ковалентными связями между атомами водорода и элементов групп с 14-й по 17-ю, а также бора;

3) твердые высокомолекулярные гидриды, занимающие по свойствам и типу химической связи промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями водорода.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, а также соединения с водородом наиболее электроотрицательных элементов можно синтезировать непосредственно из простых веществ. Как очевидно из табл. 14.2, для всех этих веществ энергии Гиббса образования  $\Delta G_{f,298}^\circ$  отрицательны. Соединения, формулы которых выделены полужирным шрифтом, получают косвенным путем, например простейший из гидридов бора — диборан — можно получить при взаимодействии фторида бора с гидридом лития в неводной среде:

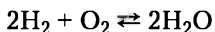


Большинство бинарных соединений водорода не обладает высокой температурной устойчивостью и разлагается при нагревании. Самые термически устойчивые соединения водорода — это  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ , так как именно связи  $\text{H}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\text{O}$  и  $\text{H}-\text{Cl}$  отличаются наибольшей прочностью.

С ростом температуры значения изменения энтропии  $\Delta S$  для всех реакций образования гидридов становятся отрицательными и в соответствии с формулой

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

энтропийный вклад вызывает увеличение  $\Delta G$  образования всех соединений водорода. В результате константа равновесия реакции

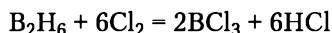
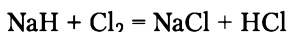


с повышением температуры уменьшается, т.е. равновесие смещается влево. При  $1700^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении доля молекул воды, распавшихся на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , приближается к 0,01%.

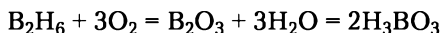
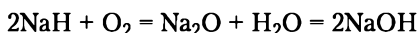
Все остальные бинарные соединения водорода разлагаются при гораздо более низких температурах.

Можно выделить следующие общие химические свойства бинарных соединений водорода.

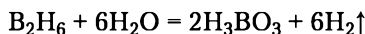
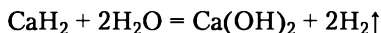
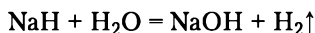
Все бинарные соединения водорода с *s*- и *p*-элементами 1-й, 2-й, а также 13–16-й групп реагируют с галогенами:



и (за исключением воды) с кислородом:

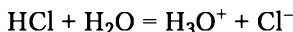
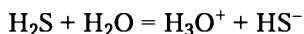


Соединения водорода с элементами 1-й, 2-й и 3-й групп взаимодействуют с водой с выделением газообразного водорода:



Водородные соединения элементов 15-й группы (за исключением аммиака  $\text{NH}_3$ ) с водой не реагируют. Раствор аммиака в воде проявляет свойства слабого основания.

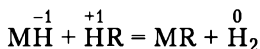
Соединения водорода с элементами 16-й и 17-й групп диссоциируют в водных растворах с образованием катиона оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , т.е. проявляют свойства кислот:



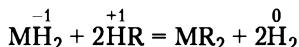
**Ионные и высокомолекулярные твердые гидриды.** При нагревании щелочных и щелочноземельных металлов в атмосфере водорода образуются бесцветные кристаллические ионные гидриды. При этом атом водорода приобретает электрон и превращается в гидрид-ион  $\text{H}^-$ , подобный галогенид-ионам ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Он имеет радиус 208 пм, близкий к радиусу фторид-иона, который равен 206 пм. Кристаллические решетки гидридов аналогичны по структуре кристаллическим решеткам галогенидов.

*Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — сильные восстановители.* Они обладают высокой реакционной способностью по отношению к соединениям, способным от-

щеплять протон. При взаимодействии с такими веществами происходят реакции компропорционирования:

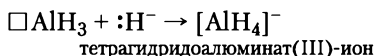


или



где MH — гидрид щелочного металла; MH<sub>2</sub> — гидрид щелочноземельного металла; R = OH, SH, F, Cl и т.д.

Гидрид-ион имеет неподеленную электронную пару и может проявлять донорные свойства при образовании комплексных соединений. Подобно галогенид-ионам, он присоединяется к молекулам, имеющим вакантные орбитали, и образует комплексные анионы, например:



Высокомолекулярные гидриды (BeH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (MgH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и (AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> рассматриваются в гл. 16 и 17.

**Ковалентные молекулярные соединения водорода.** За исключением воды и гидрида полония PoH<sub>2</sub> все соединения с водородом элементов 14–17-й групп, формулы которых приведены в табл. 14.2, при обычных условиях находятся в газообразном состоянии. Вода и PoH<sub>2</sub> — жидкости. При образовании ковалентных связей с водородом в атомах этих элементов происходит достраивание наружных электронных слоев до устойчивой конфигурации  $s^2p^6$ . В молекулах метана CH<sub>4</sub>, гидрида кремния (силана) SiH<sub>4</sub>, гидрида германия (германа) GeH<sub>4</sub> и гидрида олова (станнана) SnH<sub>4</sub> у центральных атомов имеют связывающие гибридные  $sp^3$ -орбитали, а сами молекулы имеют тетраэдрическую форму. Этот же тип гибридизации проявляется в молекулах аммиака NH<sub>3</sub> и воды H<sub>2</sub>O. Однако из-за наличия несвязывающих электронных пар молекула NH<sub>3</sub> имеет форму тригональной пирамиды, а молекула H<sub>2</sub>O — угловую форму. Орбитали атомов элементов 15–17-й групп, относящихся к третьему и последующим периодам, в молекулах водородных соединений не гибридизованы (см. рис. 11.8).

Наряду с соединениями водорода, формулы которых приведены в табл. 14.2, у бора, углерода, кремния, германия, азота, фосфора, мышьяка, кислорода и серы имеются более сложные соединения с водородом.

## 14.4. Водородная связь

Водородная связь — это особый вид связи, свойственный только водороду. Она возникает как вторая, дополнительная связь в тех случаях, когда водород соединен ковалентной связью с наиболее электроотрицательными элементами, прежде всего с фтором, кислородом и азотом. Рассмотрим образование водородной связи на примере фтороводорода. Атом водорода имеет единственный электрон, благодаря которому он может образовывать с атомами электроотрицательных элементов только одну ковалентную связь. При образовании молекулы фтороводорода возникает связь H—F, осуществляемая общей электронной парой, которая смещена к атому более электроотрицательного элемента — фтора, что очевидно из профиля (рис. 14.1, а) и контурной диаграммы (рис. 14.1, б) электронной плотности. В результате такого распределения электронной плотности молекула фтороводорода представляет из себя диполь, положительный полюс которого — это атом водорода:  $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{F}}$ . Из-за того что связывающая электронная пара смещается к атому фтора, ядро атома водорода частично обнажается и частично освобождается 1s-орбиталь этого атома. У любого другого атома положительный заряд ядра даже после удаления валентных электронов экранируется внутренними электронными оболочками, которые обеспечивают отталкивание от электронных оболочек других молекул. У водорода же таких оболочек нет, а ядро представляет собой чрезвычайно малую положительно заряженную субатомную частицу — протон. Напряженность электрического поля вблизи частично оголенного протона настолько велика, что он может очень интенсивно притягивать к себе отрицательный полюс соседней полярной молекулы. Поскольку этот отрицательный полюс не что иное, как атом фтора, имеющий три несвязывающие электронные пары, а 1s-орбиталь атома водорода частично вакантна, то между атомом водорода одной молекулы и атомом фтора другой, соседней, молекулы возникает донорно-акцепторное взаимодействие. В результате такого взаимодействия возникает дополнительная, вторая, связь с участием атома водорода. Это и есть *водородная связь*. Ее обычно обозначают точками: F—H...F. Образующаяся за счет водородной связи система из трех атомов, как правило, линейна.

Водородная связь отличается от ковалентной по энергии и длине. Она более длинная и менее прочная, чем ковалент-

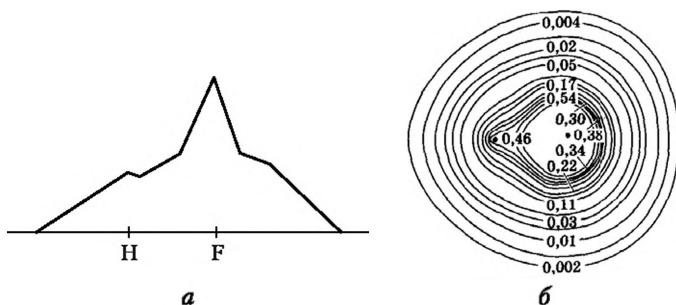
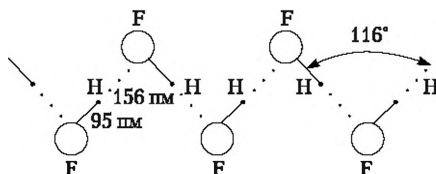


Рис. 14.1. Электронная плотность в молекуле фтороводорода:

*a* — профиль; *б* — контурная диаграмма

ная. Так, в твердом фтороводороде длина ковалентной связи F—H равна 95 пм, в то время как водородная связь H...F имеет длину 156 пм. Благодаря водородным связям между молекулами HF кристаллы твердого фтороводорода состоят из бесконечных плоских зигзагообразных цепей.

Водородные связи между молекулами HF частично сохраняются и в жидком, и даже в газообразном фтороводороде.



Водородные связи образуют также молекулы, в которых имеются связи O—H (например, вода, хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , карбоновые кислоты, фенолы, спирты) и N—H (например, аммиак, тиоциановая кислота  $\text{HNCS}$ , органические амиды и амины).

Вещества, молекулы которых соединены водородными связями, отличаются по своим свойствам от веществ, аналогичных им по строению молекул, но не образующих водородные связи. Температуры плавления и кипения соединений с водородом элементов 14-й группы, в которых нет водородных связей, плавно понижаются с уменьшением номера периода (рис. 14.2). У соединений с водородом элементов 15–17-й групп наблюдается нарушение этой зависимости. Три вещества, молекулы которых соединены водородными связями (аммиак  $\text{NH}_3$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$  и фтороводород  $\text{HF}$ ), имеют гораздо более высокие температуры кипения и плавления, чем

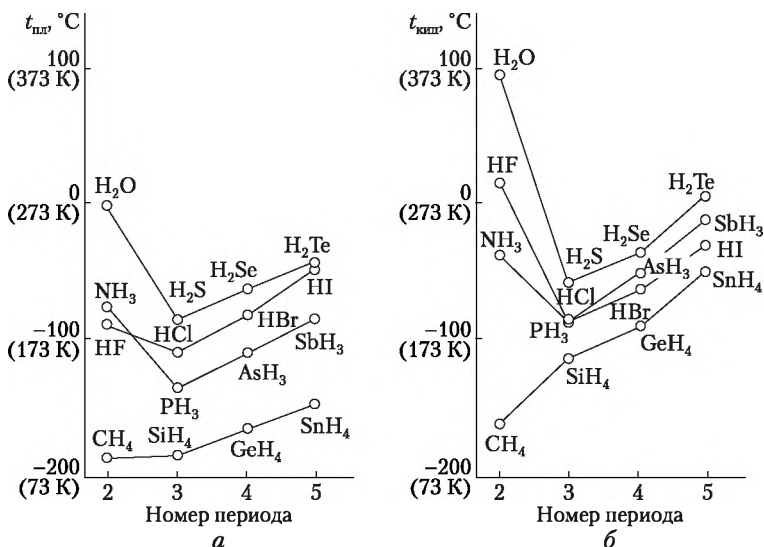


Рис. 14.2. Характеристики бинарных соединений элементов 14–17-й групп с водородом:

*а* — температуры плавления; *б* — температуры кипения

их аналоги. Кроме того, у этих веществ более широкие температурные интервалы существования в жидком состоянии, более высокие теплоты плавления и испарения.

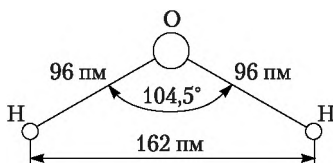
Водородная связь может возникать не только между молекулами (*межмолекулярная водородная связь*), как это имеет место во всех рассмотренных выше примерах, но и между атомами одной и той же молекулы (*внутримолекулярная водородная связь*). Например, благодаря внутримолекулярным водородным связям между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода карбонильных групп возникают спиральные полипептидные цепи, образующие молекулы белков.

## 14.5. Вода

Огромную роль водородные связи играют в процессах репликации и биосинтеза белка. Две нити двойной спирали ДНК удерживаются вместе водородными связями. В процессе репликации эти связи разрываются. При транскрипции синтез РНК с использованием ДНК в качестве матрицы происходит также благодаря возникновению водородных связей. Оба процесса возможны потому, что водородные связи легко образуются и легко разрываются.



**Молекула воды.** Изолированная молекула воды в парах имеет угловую конфигурацию:



В вершине угла находится ядро атома кислорода, на равных расстояниях от него симметрично располагаются ядра двух атомов водорода. Валентный угол НОН равен  $104,5^\circ$ . Он существенно больше угла между негибридизованными  $p$ -орбиталями ( $90^\circ$ ) и в то же время мало отличается от  $109,5^\circ$ , т.е. угла между гибридными  $sp^3$ -орбиталями. Это свидетельствует об  $sp^3$ -гибридизации электронных орбиталей атома кислорода в молекуле воды. Небольшое отличие валентного угла НОН от значения, типичного для  $sp^3$ -гибридизации, объясняется влиянием двух несвязывающих электронных пар атома кислорода.

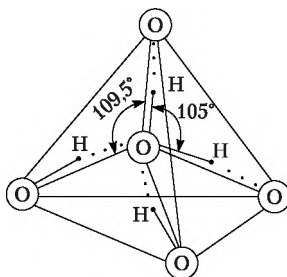
Электронная плотность валентных электронов в молекуле воды распределена неравномерно: связывающие электронные пары смещены к атому кислорода вследствие того, что он более электроотрицателен, чем атомы водорода. Кроме того, кислород имеет еще две неподеленные электронные пары (см. рис. 11.13, в). В результате атом кислорода имеет отрицательный заряд ( $-0,66$  элементарного заряда), атомы водорода — положительный заряд ( $+0,33$  каждый), а молекула воды в целом представляет собой диполь. Ее электрический дипольный момент равен  $6,17 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Это один из самых больших электрических дипольных моментов молекул с небольшим числом атомов (см. табл. 11.1). Характеристики молекулы воды изменяются в жидкой и твердой фазах при взаимодействии с ионами и молекулами, в том числе с другими молекулами воды.

Особенности строения молекулы  $H_2O$  имеют очень важные следствия:

- большой электрический дипольный момент молекулы воды является причиной возникновения диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий в водных растворах;
- молекула воды образует водородные связи с электроотрицательными атомами других молекул, в том числе других молекул воды;

- неподеленные электронные пары позволяют молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  образовывать комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму с катионами металлов.

**Лед.** Молекулы воды располагаются в структуре льда таким образом, что каждый из атомов кислорода находится в окружении четырех атомов водорода:



Два атома водорода в молекуле соединены с атомом кислорода обычными ковалентными связями. Еще с двумя атомами водорода, принадлежащими двум соседним молекулам воды, атом кислорода соединен водородными связями. Каждый из четырех атомов водорода, входящих в ближайшее окружение атома кислорода, образует по одной водородной связи.

Таким образом, каждый из атомов кислорода в кристаллической решетке льда оказывается связанным с четырьмя атомами кислорода соседних молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью четырех водородных связей. Эти четыре атома кислорода соседних молекул располагаются в вершинах тетраэдра, в центре которого находится атом кислорода центральной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Углы  $\text{O-O-O}$  близки к  $109,5^\circ$ , но атомы водорода располагаются немного в стороне от линий, соединяющих ядра атомов кислорода, так что углы  $\text{H-O-H}$  равны примерно  $105^\circ$ .

Кристаллическая структура льда (рис. 14.3) не обеспечивает максимально плотную упаковку молекул воды. Между молекулами воды, находящимися в узлах кристаллической решетки, существуют полости, размеры которых превышают размеры молекул воды, поэтому плотность льда равна  $0,92 \text{ г/см}^3$ .

**Жидкая вода.** Структура жидкой воды подобна структуре льда, но расположение молекул в ней менее упорядочено. При таянии льда происходят два процесса, вызывающих противоположные эффекты:

- усиливается искривление водородных связей и происходит их разрыв, в результате чего молекулы воды могут входить в полости кристаллической структуры и располагаться

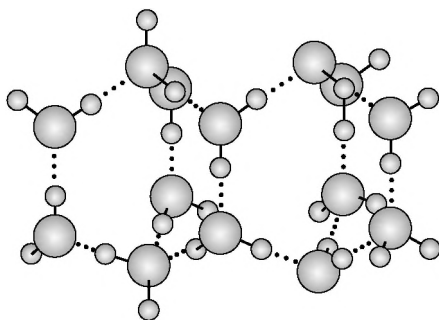


Рис. 14.3. Структура льда

плотнее, чем в кристаллах льда. Это приводит к увеличению плотности воды;

- происходит термическое расширение, сопровождающееся увеличением средней длины водородных связей. В результате этого плотность воды уменьшается.

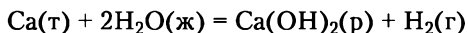
Одновременное протекание двух этих процессов объясняет наличие максимума плотности воды при  $3,98^{\circ}\text{C}$ . Только при этой температуре плотность воды равна  $1,000\text{ г/см}^3$ . При других температурах плотность воды меньше, но тем не менее она превышает плотность льда.

Таяние льда и повышение температуры до  $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$  приводят к тому, что каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой воде обладает уже не четырьмя водородными связями; в среднем на каждую молекулу в этих условиях приходится 3,4 водородной связи. При увеличении температуры до  $100^{\circ}\text{C}$  среднее число водородных связей уменьшается до 3,0, но даже после испарения часть связей между молекулами воды сохраняется. В парах воды при температуре кипения и атмосферном давлении около 1% молекул соединены водородными связями в димеры  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

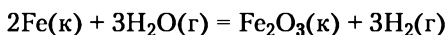
Среднее время существования каждой водородной связи в жидкой воде очень мало и составляет менее  $10^{-9}\text{ с}$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , проникая в полости ажурной структуры микрофрагментов льда, быстро встраиваются в структуру, а другие молекулы эту структуру покидают. В результате такого равновесного процесса обмена при температуре выше  $0^{\circ}\text{C}$  вода приобретает подвижность, т.е. малую вязкость, становится текучей, жидкой, в полном смысле слова водой.

**Химические свойства.** Кислотно-основные свойства воды обусловлены ее способностью к самоионизации, которая была рассмотрена в гл. 8.

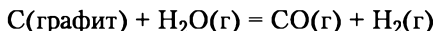
В процессах, происходящих с изменением степени окисления, вода может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Она окисляет металлы, находящиеся в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3) выше олова. В результате таких реакций выделяется газообразный водород и образуется гидроксид соответствующего металла. С щелочными и щелочноземельными металлами вода реагирует даже при комнатной температуре:



С менее активными металлами реакция происходит только при повышенных температурах, т.е. в реакцию вступают пары воды:



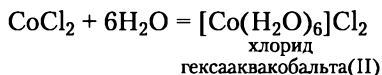
Свойства окислителя вода проявляет также при пропускании водяного пара через раскаленный уголь:



при этом образуется так называемый *водяной газ*.

Свойства восстановителя вода проявляет в реакциях с фтором. При взаимодействии с фтором образуются фтороводород HF и смесь продуктов окисления, например атомы кислорода O, молекулярный кислород O<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>, пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и фторид кислорода F<sub>2</sub>O. Взаимодействие с остальными галогенами при комнатной температуре приводит к образованию смеси кислот HΓ и HΓO, где Γ = Cl, Br, I.

Молекулы воды могут играть роль лигандов при образовании комплексных соединений — аквакатионов:



При взаимодействии воды с ионами и молекулами могут происходить реакции обмена, которые называют *гидролизом* (см. гл. 8).

**Катион оксония.** При самоионизации воды и при диссоциации в ней кислот образуется *катион оксония* H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Образование этого катиона объясняется возникновением донорно-акцепторной связи между протоном, имеющим вакантную 1s-орбиталь, и молекулой воды, имеющей две несвязывающие электронные пары:



Катион  $\text{H}_3\text{O}^+$  имеет форму тригональной пирамиды подобно молекуле аммиака  $\text{NH}_3$ . Однако угол между связями НОН в катионе  $\text{H}_3\text{O}^+$  больше, чем угол ННН в молекуле аммиака (угол НОН равен  $115^\circ$ , угол ННН равен  $107^\circ$ ).

Энергия гидратации протона велика. Она складывается из энергии образования катиона оксония и энергии последующей его гидратации. Полная энтальпия гидратации свободного протона составляет  $-1108,8$  кДж/моль, а катиона оксония  $-460,2$  кДж/моль. Большой выигрыш в энергии в результате образования гидратированного катиона оксония обуславливает кислотные свойства многих водородсодержащих соединений.

**Вода как растворитель.** Уникальные свойства воды как растворителя определяются малыми размерами, полярностью ее молекул и наличием у них двух неподеленных электронных пар. Диполи молекул воды активно взаимодействуют с ионами, находящимися в кристаллических решетках ионных кристаллов, и с полярными молекулами, образующими молекулярные кристаллы. В тех случаях, когда энергия гидратации ионов или полярных молекул превышает энергии кристаллических решеток, происходит растворение кристаллических веществ в воде (см. гл. 7).

Большая диэлектрическая проницаемость воды обуславливает существенное ослабление сил электростатического взаимодействия ионов и полярных молекул в растворе, способствует их разобщению, тем самым достигается большая растворимость многих веществ в воде.

Со многими ионами молекулы воды взаимодействуют специфически. Кроме сил обычного для полярных растворителей ион-дипольного взаимодействия имеют место донорно-акцепторные взаимодействия за счет неподеленных электронных пар воды и водородные связи.

Продукты присоединения молекул воды к многозарядным катионам (например,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ) и небольшим однозарядным катионам ( $\text{Li}^+$ ) представляют собой комплексные аквакатионы, в которых молекулы воды играют роли лигандов. Число молекул воды, непосредственно взаимодействующих с катионами (координационное число), изменяется от 4 (для  $\text{Be}^{2+}$ ) до 8–9 (для  $\text{La}^{3+}$  и катионов лантаноидов). С некоторыми анионами гидратирующие молекулы воды соединены водородными связями.

Вода растворяет и неполярные вещества, например  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и т.п. Но слабость дисперсионных сил взаимодействия таких молекул с молекулами воды приводит к малой растворимости этих веществ.

## 14.6. Значение водорода и воды в природе и сельском хозяйстве

**Термоядерный источник энергии.** Реакция термоядерного синтеза — соединения четырех ядер водорода в ядро гелия, происходящая в глубине Солнца, является неисчерпаемым и единственным источником энергии для большинства природных процессов. Энергия Солнца согревает Землю, движет воздушные массы атмосферы и водные массы рек, океанов и морей, обеспечивает процесс фотосинтеза в зеленых растениях и в конечном счете является главным условием существования жизни.

**Гидросфера и климат.** Вода — одно из самых распространенных химических соединений на Земле. Общая масса воды на поверхности Земли превышает  $10^{18}$  т. Вода покрывает 71% земной поверхности и образует особую земную оболочку — *гидросферу*. Наличие гидросферы радикально отличает нашу планету от других планет Солнечной системы.

Гидросфера играет важную роль в формировании климата на Земле. Благодаря высоким значениям теплоемкости воды [ $C_p^\circ = 75,3$  Дж/(моль · К) при  $20^\circ\text{C}$ ], ее теплот плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 5,99$  кДж/моль), испарения и конденсации ( $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = 44,2$  кДж/моль при  $20^\circ\text{C}$ ) океаны, моря, озера и крупные водохранилища служат аккумуляторами теплоты в теплые периоды и источниками теплоты в холодные. Мировой океан, таким образом, уменьшает сезонные разности температур и смягчает климат Земли в целом. Сглаживание сезонных температур сильнее проявляется в приморских районах. Микроклимат существует даже вблизи малых водоемов.

**Круговорот воды в природе.** Несмотря на то что общая масса воды на Земле огромна, доля пресной воды составляет всего лишь 2%. Причем основная масса пресных вод (80%) недоступна, поскольку она сосредоточена в ледниках. Доступной для использования вода становится благодаря круговороту воды в природе, который заключается в испарении воды с поверхности Мирового океана ( $4,3 \cdot 10^{14}$  т) и суши ( $7 \cdot 10^{13}$  т), переносе водяного пара в атмосфере, его конденсации, выпадении осадков на моря ( $3,9 \cdot 10^{14}$  т) и на сушу



( $1,1 \cdot 10^{14}$  т), инфильтрации части воды под землю, поверхностном и подземном стоке воды в моря и океаны. Человечество может использовать, главным образом, только ту пресную воду, которая стекает в моря и океаны (поверхностный сток). Масса поверхностного стока оценивается в  $4 \cdot 10^{13}$  т.

**Роль воды в миграции химических элементов.** Вода участвует как в процессах концентрации, так и в процессах рассеяния химических элементов. Реки вызывают эрозию горных пород и минералов. Потоки воды (ручьи, реки, морские течения) переносят огромные массы неорганических и органических веществ. Атмосферные осадки смывают продукты эрозии почв, удобрения, органические вещества почвы. Грунтовые и подземные воды переносят большие количества растворимых солей. Из глубинных горячих вод (гидротерм) образовались промышленные залежи полезных ископаемых. С атмосферными осадками на сушу выпадают минеральные соли и пыль, перенесенные ветрами с огромных расстояний.

Вода — один из главных факторов метаморфизма, изменения минеральных и почвенных покровов земли. Вода, которая содержит катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ , образующиеся при диссоциации угольной и других кислот, участвует в превращении первичных изверженных пород литосферы во вторичные, в частности в глинистые, почвообразующие.

**Природные воды.** В природе вода всегда содержит растворенные соли и газы, коллоидные частицы и микроорганизмы. Главными ионами природных вод являются катионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , магния  $\text{Mg}^{2+}$ , натрия  $\text{Na}^+$ , калия  $\text{K}^+$ , хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$ , сульфат-ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и гидрокарбонат-ионы  $\text{HCO}_3^-$ . Сульфат-ионы, катионы кальция и магния сообщают воде горький вкус, хлорид-ионы — соленый. Вода считается пресной, если суммарное содержание солей (минерализация) не превышает 1 г/л.

Содержание того или иного иона в природных водах отличается в разных водоемах. Ионный состав природных вод зависит главным образом от трех факторов: химического состава атмосферных осадков, природы окружающих данный водоем горных пород и деятельности человека. Атмосферные осадки, сформированные над морями и океанами, могут переносить в водоемы мельчайшие капли соленой морской воды, содержащей в основном хлорид-ионы и катионы натрия. Просочившиеся под землю воды, содержащие растворенный углекислый газ, взаимодействуют с карбонатными горными породами (известняк, доломит), обогащаются гидрокарбона-

тами кальция и магния, а затем приносят их в реки и озера. Для борьбы с гололедицей проезжую часть дорог обрабатывают хлоридами натрия и кальция, эти соли также попадают в природные воды.

Чтобы природные воды можно было использовать в качестве технической и питьевой воды, их подвергают специальной обработке, которую называют *водоподготовкой*. В зависимости от требований потребителя водоподготовка может включать в себя удаление крупных частиц и примесей, обуславливающих ее цветность (осветление), уничтожение болезнетворных микробов и вирусов (обеззараживание), удаление из воды катионов кальция и магния (умягчение), удаление растворенных в воде газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ), которые могут быть причиной повышенной коррозионной активности технической воды (дегазация).

**Водопотребление.** При использовании воды различают многократное (с возвращением забранной воды в источник) и безвозвратное водопотребление. В мире за год безвозвратно расходуется примерно  $3 \cdot 10^{12}$  т (в странах СНГ около  $1,5 \cdot 10^{11}$  т). На долю сельского хозяйства приходится 82%, на долю промышленности — 8% и на потребление в бытовых целях — 10% безвозвратно расходуемой пресной воды. В сельском хозяйстве вода используется в основном для ирригации. Воду, расходуемую в промышленности, называют технической. Свыше 85% технической воды используют в процессах охлаждения как хладагент, при этом вода лишь нагревается и практически не загрязняется. Остальная часть расходуется для мойки, гидротранспорта, промывки газов и в качестве растворителя.

Наша страна располагает богатейшими водными ресурсами. Одно только озеро Байкал содержит 20% мирового запаса пресных вод. Однако распределение источников пресной воды по территории страны очень неравномерно. В хозяйственно освоенных регионах водные ресурсы ограничены, что делает необходимым их рачительное и бережное использование.

**Водород и вода в биосфере.** Биосфера — огромный резервуар химически связанного водорода. Водород входит в состав всех биологически активных веществ: белков, жиров, углеводов. Способность к образованию водородной связи обуславливает такие важные свойства живого вещества, как структура белков и полисахаридов, активность ферментов, природа генетического кода, сокращение мышц, вкусовые ощущения.

**Содержание воды в растительных и животных организмах**

Растение или животное	Содержание воды, %	Растение или животное	Содержание воды, %
Медуза	97–99	Грибы	92
Огурцы, салат	96	Рыба	82
		Картофель	76
Помидоры	95	Человек	65–70

Живое вещество биосферы в значительной степени состоит из воды (табл. 14.3).

Биосфера — самый активный химический фактор на поверхности Земли. Эта роль принадлежит ей, в частности, благодаря исключительной реакционной способности водородсодержащих биологически активных соединений в воде. Вода, являясь внутриклеточной средой, обеспечивает быстрое протекание биохимических реакций в растворах. Недостаток или избыток воды во многом определяет условия существования естественных и сельскохозяйственных биоценозов. Регионы с обильными и скудными выпадениями атмосферных осадков различаются климатическими условиями для пастбищного скотоводства, возделывания сельскохозяйственных культур. Поэтому большую роль играют работы по орошению засушливых земель и осушению избыточно увлажненных земель. Правильное землепользование предполагает оптимальное обеспечение водой не только сельскохозяйственных угодий, но и лесов, заболоченных мест, ручьев, рек.

С индустриализацией сельского хозяйства в этой отрасли производства возникает проблема сточных вод. Решение ее возможно только при комплексном и рациональном использовании всех продуктов аграрного сектора экономики.

**Вопросы и задания для самоконтроля**

1. **Ж**акие химические свойства водорода позволяют относить его к 1-й, и к 17-й группам периодической системы?

2. **П**ользуясь представлениями методов валентных связей и молекулярных орбиталей, объясните, почему молекула водорода состоит из двух атомов, а не из трех.

3. **Ж**акие физические и химические свойства воды делают возможным существование рыб и водорослей?

4. **В**ычислите pH растворов хлороводородной и уксусной кислот, концентрации которых равны 0,1 моль/л.

## Глава 15

# ЭЛЕМЕНТЫ 1-Й ГРУППЫ: ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства щелочных металлов и их важнейших соединений (оксидов, гидроксидов, солей);
- определение понятия «ионный обмен»;
- калийные удобрения;

**уметь**

- вычислять массовую долю оксидов щелочных металлов в соединениях;
- вычислять pH растворов гидроксидов и гидролизующихся солей щелочных металлов;

**владеть**

- представлениями о катионах щелочных металлов как важнейшей химической форме их существования в природе, об ионном обмене; о роли катионов натрия и калия в живой клетке и межклеточных растворах, о роли натрия и калия в почве.
- 

### 15.1. Общие свойства натрия, калия и других элементов 1-й группы

Элементы 1-й группы — *литий* Li, *натрий* Na, *калий* K, *рубидий* Rb, *цезий* Cs и *франций* Fr — выделяются большим сходством физических и химических свойств. Их объединяют под общим названием *щелочные металлы*, так как их гидроксиды — сильные, хорошо растворимые основания — *щелочи*.

**Распространение в природе.** Натрий и калий входят в число самых распространенных элементов. Литий, рубидий и цезий имеют малые кларки (табл. 15.1). Франций — радиоак-

**Распространенность и типы природных соединений элементов  
1-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Сподумен $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	$\text{Li}^+$ необходим для нормальной жизнедеятельности животных. При повышенных концентрациях умеренно токсичен
Na	2,64	Галит $\text{NaCl}$ , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+$ активирует ферменты, компонент плазмы крови, участвует в передаче нервного импульса
L	2,41	Сильвин $\text{KCl}$	$\text{K}^+$ — важнейший элемент питания растений, компонент цитоплазмы, необходим для нервной и сердечной деятельности
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	Не известны
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Поллуцит $(\text{Cs}, \text{Na})(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—//—

тивный, самопроизвольно распадающийся элемент. Его содержание в земной коре ничтожно мало.

Вследствие высокой химической активности щелочные металлы в свободном состоянии в природе не встречаются. Благодаря сходству химических свойств все щелочные металлы имеют аналогичные формы существования в литосфере, гидросфере и биосфере.

В литосфере и в почвах наиболее распространенными минералами, содержащими калий и натрий, являются алюмосиликаты, в первую очередь полевые шпаты и слюды. Однако для производства минеральных удобрений используют агрохимические руды, содержащие водорастворимые калиевые минералы: *сильвин*  $\text{KCl}$ , *карналлит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *лангбейнит*  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ , *каинит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *шениит*  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а в качестве сырья для химической промышленности — водорастворимые натриевые минералы: *галит* (каменная соль)  $\text{NaCl}$ , *мирабилит* (глауберова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Литий и цезий образуют собственные минералы, а рубидий входит в виде примеси в состав минералов калия и цезия.

В почвенных растворах, грунтовых водах, водах рек, морей и океанов щелочные металлы находятся в виде гидратированных катионов. В растительных и животных организмах ионы щелочных металлов присутствуют также в основном в гидратированном состоянии.

**Свойства атомов.** Атомы всех щелочных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне единственный электрон. Общая электронная конфигурация их валентных подуровней  $ns^1$ , поэтому щелочные металлы называют также  $s^1$ -металлами.

Валентный электрон эффективно экранирован от зарядов ядер электронами внутренних оболочек, которые имеют конфигурации благородных газов (табл. 15.2). Поэтому первые энергии ионизации  $I_1$  у атомов щелочных металлов в 2,5—3 раза меньше, чем у атома водорода, а энергии сродства к электрону ( $E$ ) у них почти такие же небольшие.

Следствием малых значений энергий ионизации и энергий сродства к электрону являются низкие электроотрицательности щелочных металлов, которые поэтому часто называют электроположительными. Другое следствие эффективного экранирования валентных электронов — большие атомные и ионные радиусы металлов.

Вторые энергии ионизации у атомов  $s^1$ -металлов очень велики, и отщепления второго электрона никогда не происхо-

Таблица 15.2

### Характеристики свойств элементов 1-й группы

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Энергии ионизации, кДж/моль:					
$I_1$	520	496	419	403	376
$I_2$	7298	4564	3070	2650	2420
Электроотрицательность	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Ионный радиус катиона $M^+$ , пм	90	116	152	166	181
Металлический радиус, пм	156	186	233	243	262
Тип кристаллической решетки металла	Кубическая объемноцентрированная				
Температура плавления, °C	186	97,5	62,3	38,5	28,5
Температура кипения, °C	1336	880	760	700	670
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87

дит, так как такие затраты энергии не могут быть компенсированы образованием химических связей. Однозарядные катионы щелочных металлов имеют электронную конфигурацию благородных газов и очень устойчивы.

## 15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения

**Металлическое состояние.** Элементы 1-й группы — типичные металлы. Им присущи все специфические признаки металлов: высокие электрическая проводимость и теплопроводность, характерный блеск чистой поверхности, пластичность.

Поскольку все щелочные металлы образуют одинаковую кристаллическую структуру, закономерности изменения физических свойств этих элементов внутри группы можно объяснить, основываясь на различиях размеров атомов и масс ядер. В 1-й группе при движении сверху вниз (от Li к Cs) увеличиваются размеры атомов и межъядерные расстояния в кристаллических структурах. Так как химическая связь большей длины является менее прочной, по мере роста межъядерного расстояния уменьшается прочность кристаллических структур. Это уменьшение прочности металлической связи находит выражение в снижении температур плавления и кипения (рис. 15.1).

В этом же направлении (от Li к Cs) уменьшается и твердость щелочных металлов. Самым твердым из них является литий, хотя он и мягче талька — первого минерала шкалы твердости. Наименьшую твердость имеет цезий, напоминающий по своей консистенции воск.

**Получение.** Из-за высокой химической активности получение щелочных металлов связано с определенными трудно-

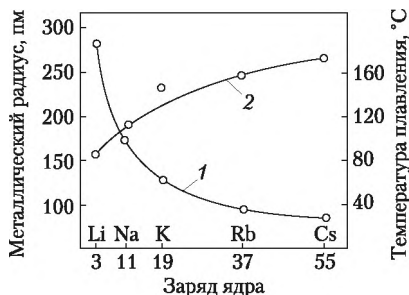
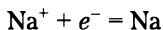
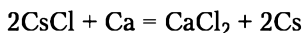


Рис. 15.1. Уменьшение температур плавления (кривая 1) с ростом металлического радиуса (кривая 2) щелочных металлов

стями. Их нельзя получать восстановлением оксидом углерода(II) подобно железу или электролизом водного раствора соли подобно никелю. Натрий и литий получают электролизом расплавов солей. При этом на катоде происходит процесс восстановления:

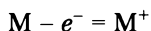


Калий получают при взаимодействии жидкого натрия с гидроксидом калия (при 400°C) или паров натрия с хлоридом калия (при 800°C) в атмосфере азота. Рубидий и цезий получают восстановлением галогенидов этих металлов магнием или кальцием при высоких температурах и пониженном давлении:



Все щелочные металлы пожароопасны и вызывают сильные ожоги кожи. Для их длительного хранения применяют герметичную упаковку. В лаборатории натрий и калий хранят под слоем керосина.

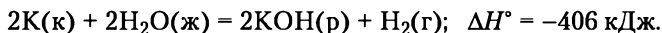
**Химические свойства.** *Щелочные металлы — сильные восстановители.* Все химические реакции с их участием сводятся к окислению атомов, сопровождающемуся потерей единственного валентного электрона и образованием однозарядного катиона:



Для химического поведения соединений щелочных металлов характерно следующее:

- основные изменения происходят не с катионами щелочных металлов, а с анионами, природа которых и определяет продукты реакций;
- катионы же щелочных металлов, не изменяясь, переходят либо из одной кристаллической структуры в другую, либо из кристаллической структуры в раствор и при этом подвергаются гидратации.

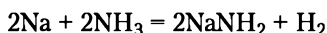
Все щелочные металлы энергично реагируют с водой при комнатной температуре. В результате реакций образуются газообразный водород и гидроксид соответствующего металла:



Реакции с водой сильно экзотермичны. Интенсивность взаимодействия с водой увеличивается при движении по группе от лития к цезию. Литий реагирует с водой относительно медленно, без плавления и вспышки. Натрий плавится и плавает

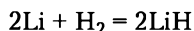


по поверхности воды. Калий, рубидий и цезий реагируют со взрывом. С кислотами все щелочные металлы реагируют со взрывом. При взаимодействии с аммиаком образуются ионные *амиды*:



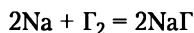
**Бинарные соединения.** Большинство бинарных соединений щелочных металлов можно получить прямым синтезом из простых веществ, о чем свидетельствуют значения  $\Delta G_{f, 298}^\circ$  (табл. 15.3).

**Гидриды.** При высоких температурах щелочные металлы взаимодействуют с водородом с образованием ионных гидридов:



Свойства гидридов рассмотрены в гл. 13.

**Галогениды.** Все щелочные металлы взаимодействуют с галогенами с образованием ионных галогенидов (фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов):



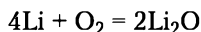
где Г = F, Cl, Br, I.

Таблица 15.3

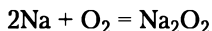
**Бинарные соединения лития, натрия, калия и их значения  $\Delta G_{f, 298}^\circ$  (кДж/моль)**

			LiH(к) -68
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (к) -56	Li <sub>3</sub> N(к) -155	Li <sub>2</sub> O(к) -562	LiF(к) -588
Li <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> (к) < 0	Li <sub>3</sub> P(к) -273	Li <sub>2</sub> S(к) -339	LiCl(к) -384
			NaH -38
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (к) -18	Na <sub>3</sub> N(к) -4	Na <sub>2</sub> O(к) -379	NaF(к) -547
NaSi(к) < 0	Na <sub>3</sub> P(к) -92	Na <sub>2</sub> S(к) -355	NaCl(к) -384
			KH(к) -34
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (к) ≈ 0	K <sub>3</sub> N(к) 20	K <sub>2</sub> O(к) -322	KF(к) -539
KSi(к) 0	K <sub>3</sub> P(к) 0	K <sub>2</sub> S(к) -404	KCl(к) -408

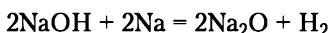
**Оксиды.** При сжигании на воздухе только литий образует нормальный *оксид лития*:



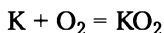
При горении натрия на воздухе образуется преимущественно *пероксид натрия*:



В качестве примеси он всегда содержит *оксид натрия*  $\text{Na}_2\text{O}$ . Чистый оксид натрия можно получить, например, при нагревании гидроксида натрия с металлическим натрием:



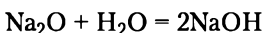
При горении калия наряду с оксидом  $\text{K}_2\text{O}$  и пероксидом  $\text{K}_2\text{O}_2$  образуется *надпероксид калия*:



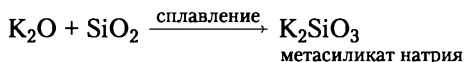
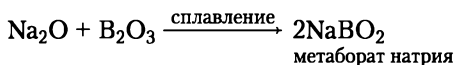
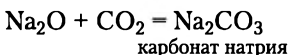
Рубидий и цезий на воздухе мгновенно воспламеняются, окисляясь до надпероксидов  $\text{RbO}_2$  и  $\text{CsO}_2$ , содержащих примеси пероксидов  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ .

Для всех щелочных металлов, за исключением лития, известны также *озониды*  $\text{MO}_3$  — ярко-красные гигроскопичные твердые вещества. Строение анионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$  и свойства пероксидов, надпероксидов и озонидов будут рассмотрены в гл. 20.

*Оксиды щелочных металлов — основные оксиды.* Они реагируют с водой с образованием растворов щелочей:

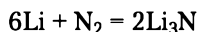


При взаимодействии с кислотными оксидами они образуют соли:

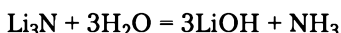


**Сульфиды, селениды, теллуриды.** Щелочные металлы взаимодействуют с серой, селеном и теллуром, образуя соответственно сульфиды  $\text{M}_2\text{S}$ , селениды  $\text{M}_2\text{Se}$  и теллуриды  $\text{M}_2\text{Te}$ , а также полисульфиды  $\text{M}_2\text{S}_n$  (максимальные значения  $n$  равны 2 для лития, 5 для натрия и 6 для калия, рубидия и цезия).

**Нитриды.** С молекулярным азотом при нормальных условиях взаимодействует только литий с образованием *нитрида лития*:

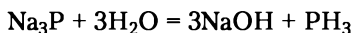


При комнатной температуре эта реакция происходит только во влажном воздухе, в сухом воздухе она идет при нагревании. Другие щелочные металлы соединяются с азотом только в электрическом разряде с образованием нитридов  $\text{M}_3\text{N}$ . При взаимодействии с водой они подвергаются гидролизу с выделением аммиака:



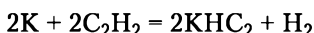
Кроме нитридов, содержащих анион  $\text{N}^{3-}$ , известны также *азиды*  $\text{MN}_3$ .

**Фосфиды.** При взаимодействии с фосфором образуются фосфиды. Фосфиды щелочных металлов сгорают в кислороде с образованием оксида соответствующего металла и оксида фосфора. При взаимодействии с водой они гидролизуются с выделением фосфина:

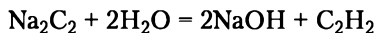


Наряду с фосфидами состава  $\text{M}_3\text{P}$ , содержащими анион  $\text{P}^{3-}$ , известны *полифосфиды*, например  $\text{M}_4\text{P}_6$ ,  $\text{M}_3\text{P}_7$ ,  $\text{M}_3\text{P}_{11}$ .

**Карбиды.** Литий и натрий при нагревании реагируют с углеродом с образованием карбидов состава  $\text{M}_2\text{C}_2$ , которые называют этинидами (*ацетиленидами*). При нагревании калия, рубидия и цезия с графитом получают нестехиометрические карбиды. Этиниды всех щелочных металлов можно получить при взаимодействии металлов с этином (ацетиленом):



При взаимодействии с водой они разлагаются с образованием этина:



**Силициды.** С кремнием литий образует ряд силицидов, например  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}$  и др. Остальные щелочные металлы образуют *моносилициды*  $\text{MSi}$ , в которых атомы кремния образуют тетраэдры  $\text{Si}_4$ , и *полисилициды*  $\text{MSi}_6$  и  $\text{MSi}_8$ . Силициды легко окисляются, под действием воды разлагаются с образованием силанов.

**Бориды.** При высоких температурах щелочные металлы реагируют с бором с образованием *боридов*.

### 15.3. Гидроксиды, соли и их растворы

**Гидроксиды.** Гидроксиды металлов 1-й группы представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Это сильные, хорошо растворимые в воде основания (табл. 15.4). Их сила возрастает от LiOH к CsOH с увеличением радиуса катиона. За исключением LiOH, гидроксиды щелочных металлов термически устойчивы до температур выше 1000°C. Гидроксид лития при температуре 925°C испаряется и частично разлагается:

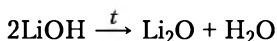


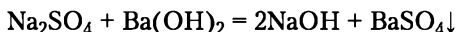
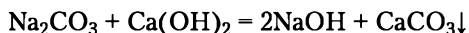
Таблица 15.4

**Растворимость гидроксидов щелочных металлов  
(моль/1000 г H<sub>2</sub>O) при 25°C**

Гидроксид	Растворимость	Гидроксид	Растворимость
LiOH	5,39	RbOH	17,47
NaOH	28,75	CsOH	25,72
KOH	21,01		

Кристаллические гидроксиды поглощают из воздуха воду и могут расплываться при длительном контакте с воздухом. Кроме того, они поглощают из воздуха оксиды углерода(IV) и серы(IV), а также сероводород. Водные растворы гидроксидов разъедают стекло.

Получают гидроксиды щелочных металлов электролизом водных растворов хлоридов или при помощи реакций обмена:



Гидроксиды щелочных металлов вызывают тяжелые ожоги кожи, слизистых оболочек и особенно глаз.

**Соли.** Соли щелочных металлов, как правило, бесцветны. Исключение составляют только те соединения, цветность которых обусловлена анионами ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Соли щелочных металлов образуют разнообразные ионные кристаллы. Так как строение и свойства катионов всех щелочных металлов достаточно близки, то разнообразие свойств их ионных соединений обусловлено главным образом анионами. Щелочные металлы образуют ионные кристаллы с одноатомными анионами ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), с многоатомными анионами ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), а также с анионами,

число атомов которых бесконечно велико (это трехмерные каркасные анионы полевых шпатов и двухмерные слоистые анионы слюд). Химические свойства анионов и связанные с ними свойства соответствующих ионных соединений рассматриваются в главах, посвященных элементам, образующим эти анионы. Здесь же будут рассмотрены только те особенности и закономерности, которые обусловлены наличием в ионных кристаллах катионов щелочных металлов.

**Растворимость солей.** Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимо в воде. Исключение составляют перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ , некоторые соли лития, а также алюмосиликаты. Можно отметить некоторые закономерности изменения растворимости солей щелочных металлов, которые определяются разностью энергий кристаллической решетки и энергий гидратации катионов щелочных металлов. Известно, что растворение солей происходит в том случае, если энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки соли, компенсируется энергией гидратации образующихся при растворении катионов и анионов. Энергии решеток солей щелочных металлов определяются главным образом электростатическим взаимодействием катионов и анионов. В солях с одинаковым анионом энергия кристаллической решетки убывает по абсолютному значению по мере роста ионного радиуса катиона; другими словами, энергия кристаллической решетки максимальна для одноименных солей лития и минимальна для солей цезия. В этом же направлении (от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ ) уменьшаются и абсолютные значения  $\Delta G$  гидратации катионов. Уменьшение или увеличение растворимости при переходе от солей лития к солям цезия определяется тем, какая из величин (энергия решетки или  $\Delta G$  гидратации) изменяется при этом быстрее.

В общем, растворимость солей, содержащих сравнительно крупные анионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) с зарядом  $-1$ , уменьшается от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , а растворимость солей, в которых анионы имеют большое отношение заряда к радиусу ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), увеличивается. Эти неточные, дающие только общую ориентацию правила иллюстрируются табл. 15.5, в которой представлены растворимости важнейших солей натрия и калия.

Из табл. 15.5 очевидны большие различия растворимостей некоторых солей натрия и калия, а также существование «сверхконцентрированных» растворов:  $\text{KF}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . В сверхконцентрированных растворах на каждый ион (катион и анион) нередко приходится всего одна-две моле-

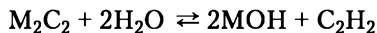
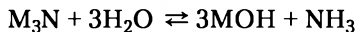
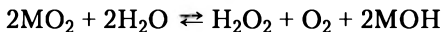
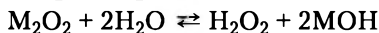
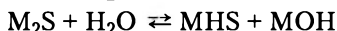
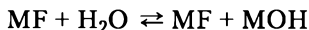
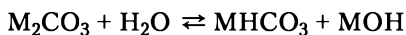
Таблица 15.5

**Растворимость некоторых солей натрия и калия  
(моль/1000 г Н<sub>2</sub>О) при 25°С**

Соли	Растворимость солей		Соли	Растворимость солей	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Фториды MF	10,34	17,48	Гидрокарбонаты МНСО <sub>3</sub>	1,23	3,65
Хлориды MCl	6,18	4,83	Карбонаты М <sub>2</sub> СО <sub>3</sub>	2,77	8,12
Бромиды MBr	9,19	5,76	Гидросульфаты МНСО <sub>4</sub>	2,38	3,80
Иодиды MI	12,77	8,95	Сульфаты М <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,96	0,69
Нитраты МNO <sub>3</sub>	10,79	3,94	Дигидрофосфаты МН <sub>2</sub> РО <sub>4</sub>	6,06	1,84
Перхлораты МСlО <sub>4</sub>	17,23	0,18	Гидрофосфаты М <sub>2</sub> НРО <sub>4</sub>	0,34	9,67
			Фосфаты М <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	0,84	4,99

кулы воды. Очевидно, что в таких растворах ажурная структура льда не существует и активность частично дегидратированных катионов должна быть очень высокой (см. гл. 7).

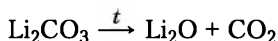
**Гидролиз солей.** Так как гидроксиды щелочных металлов — сильные основания, гидролизу подвергаются только соли слабых кислот и солеобразные соединения, анионы которых взаимодействуют с водой:



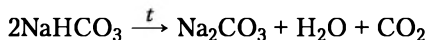
Соли сильных кислот (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, перхлораты) гидролизу не подвергаются.

**Кислые соли.** Для щелочных металлов характерно образование кислых солей (гидрокарбонатов МНСО<sub>3</sub>, гидросульфитов МНСО<sub>3</sub>, гидросульфатов МНСО<sub>4</sub>, гидрофосфатов М<sub>2</sub>НРО<sub>4</sub>, дигидрофосфатов МН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, гидросульфидов МНС и т.д.).

**Термическая устойчивость.** Не содержащие кристаллизационной воды сульфаты, галогениды и ортофосфаты  $M_3PO_4$  всех щелочных металлов устойчивы при повышении температуры. Кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду или плавятся в ней при довольно невысоких температурах. Гидрофосфаты и дигидрофосфаты при нагревании подвергаются химическим превращениям, которые будут рассмотрены в гл. 19. Из карбонатов при прокаливании разлагаются только карбонаты лития и цезия с образованием оксида соответствующего металла и оксида углерода(IV):

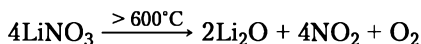


Все твердые гидрокарбонаты щелочных металлов разлагаются при температурах выше  $100^\circ C$ :

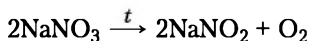


Гидрокарбонат лития существует только в растворе.

Нитрат лития разлагается на оксид лития, оксид азота(IV) и кислород:



Нитраты остальных металлов 1-й группы разлагаются при температурах выше температур плавления с образованием нитритов и кислорода:



## 15.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен

**Гидратированные катионы.** Важнейшей формой существования щелочных металлов в природе являются гидратированные катионы. Именно в виде гидратированных катионов щелочные металлы присутствуют в гидросфере и биосфере и участвуют в большом количестве химических реакций.

Катионы щелочных металлов имеют электронную конфигурацию благородных газов. Их внешние электронные оболочки создают плотное электронное облако, которое слабо поляризуется внешним электрическим полем. Эта особенность электронного строения катионов элементов 1-й группы позволяет рассматривать их при образовании химических связей в виде идеальных сфер — шаров.

Заряд катионов щелочных металлов мал (+1), а размеры велики: в каждом периоде самый крупный катион — это катион щелочного металла. Вследствие этого ион-дипольное взаимодействие катионов щелочных металлов с полярными молекулами воды не приводит к образованию прочных первичных гидратных оболочек. Ближайшее окружение катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  состоит из различного числа молекул воды, находящихся в непосредственном контакте с катионом. Это число зависит и от размеров катиона, и от активности свободной воды в растворе. Размеры гидратной оболочки характеризуются радиусом гидратированного катиона. Он уменьшается от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , т.е. самый маленький катион  $\text{Li}^+$  имеет самую крупную гидратную оболочку и самые большие энтальпию и свободную энергию гидратации (табл. 15.6).

Молекулы воды гидратных оболочек слабо удерживаются катионами щелочных металлов. Абсолютное значение  $\Delta H^\circ$ , приходящееся на ион-дипольное взаимодействие с одной молекулой воды, мало и составляет у самого маленького катиона  $\text{Li}^+$  примерно  $-147$  кДж/моль. Поэтому молекулы воды гидратных оболочек катионов щелочных металлов очень быстро меняются местами со свободными молекулами воды из объема раствора.

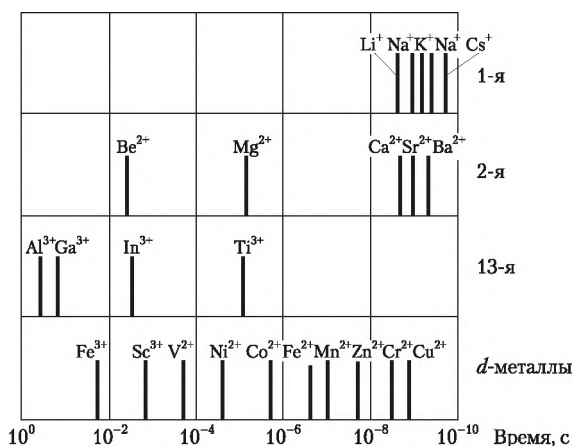
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке составляет миллиардные доли секунды (см. табл. 15.6) и уменьшается с ростом радиуса негидратированного катиона (рис. 15.2).

Таблица 15.6

#### Характеристики гидратированных катионов щелочных металлов

Свойства	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
Ионный радиус, пм	90	116	152	166	181
Число молекул воды, находящихся в контакте с катионом, пм	4; 6	6	6; 8	8	8
Радиус гидратированного катиона, нм	340	276	232	228	228
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке катиона, с	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$ , кДж/моль	-587	-473	-389	-364	-340
$\Delta G_{\text{гидратации}}$ , кДж/моль	-548	-447	-371	-348	-329





**Рис. 15.2. Среднее время жизни молекул воды в первичной гидратной оболочке катионов**

При увеличении концентрации раствора уменьшается число молекул воды, находящихся в контакте с катионом; в насыщенном растворе КОН (21,01 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) на каждый катион  $\text{K}^+$  приходится около двух молекул воды, а в насыщенном растворе NaOH (28,25 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) на каждый катион  $\text{Na}^+$  — около двух молекул воды.

Таким образом, гидратированные катионы щелочных металлов имеют лабильные (неустойчивые) гидратные оболочки с ион-дипольной природой взаимодействия и переменным составом.

**Кристаллогидраты.** Малая прочность гидратных оболочек приводит к тому, что при кристаллизации из растворов катионы щелочных металлов могут терять гидратные молекулы воды. Склонность к образованию кристаллогидратов уменьшается от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ . Это обусловлено уменьшением энергии ион-дипольного взаимодействия с молекулами воды по мере роста радиуса катиона.

Практически важными кристаллогидратами являются  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Большое число молекул кристаллизационной воды в орто- и гидрофосфатах натрия сильно увеличивает массу этих солей и затрудняет их использование. В противоположность солям натрия практически все соли калия, в том числе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , кристаллизационной воды не содержат. Это создает существенное удобство их применения как удобрений и реагентов.

**Комплексные соединения.** Катионы щелочных металлов имеют малые заряды и большие радиусы, поэтому комплексные соединения, которые они образуют с неорганическими лигандами, неустойчивы в водных растворах. Более прочные комплексы образуют катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с хелатообразующими и макроциклическими лигандами (табл. 15.7).

Среди макроциклических лигандов выделяют *лиганды-ионофоры*, которые способны переносить катионы через биологические мембраны. *Ионофоры обладают избирательным действием (селективностью)*. Например, антибиотик валиномицин образует прочные комплексы только с катионами калия.

Селективность ионофоров играет большую роль в жизнедеятельности клетки. Наличие в клеточной мембране ионофора, образующего комплексные соединения преимущественно с одним из катионов, является условием проникновения этого катиона внутрь клетки. В результате концентрация этого катиона в клетке может соответствовать ее физиологическим потребностям.

**Ионный обмен.** Это один из важнейших процессов, определяющих поведение катионов щелочных металлов в клетках, тканях животных и растений, а также в почвах.

*Ионный обмен* — это обратимая химическая реакция обмена ионами между твердым веществом — ионообменником (ионитом) и раствором электролита.

Таблица 15.7

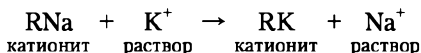
**Значение  $\lg K_{\text{уст}}$  комплексных соединений щелочных металлов при 25°C**

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{\text{уст}}$ для		
		$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
Сульфат-ион $\text{SO}_4^{2-}$	1 или 2 донорных атома О	0,64	0,71	0,96
Пирофосфат-ион $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	2 или 3 донорных атома О	3,1	2,3	1,5
Цитрат-ион $\text{НОС}(\text{CH}_2)_2(\text{COO}^-)_3^{3-}$	3 донорных атома О, 2 хелатных цикла	0,83	0,70	0,59
Этилендиаминтетра- ацетат-ион	4 донорных атома О, 2 донорных атома N, 5 хелатных циклов	2,85	1,79	0,96
18-Краун-6	6 донорных атомов О, 6 хелатных циклов	—	0,30	2,06
Валиномидин (в метаноле)	Сложная координация	1,28	0,67	4,90

Иониты состоят из органического или неорганического каркаса (матрицы), несущего положительный или отрицательный заряд, и подвижных ионов противоположного знака (противоионов). Сумма зарядов противоионов равна заряду каркаса, поэтому ионит в целом всегда электронейтрален. Противоионы ионита подвижны, они могут замещаться ионами из раствора электролита. Если обменивающиеся ионы — катионы, то ионит называют *катионитом*. Каркас катионита несет отрицательный заряд. Если обменивающиеся ионы — анионы, то ионит называют *анионитом*. Каркас анионита несет положительный заряд.

Различают природные иониты (цеолиты, многие глинистые минералы, целлюлоза, древесина, органическое вещество почвы, торф) и синтетические иониты (ионообменные смолы, синтетические цеолиты).

*Ионный обмен является эквивалентным.* Если, например,  $n$  моль эквивалентов катиона  $\text{Na}^+$  переходит из ионита  $\text{RNa}$  в раствор, то  $n$  моль эквивалента катиона  $\text{K}^+$  переходит из раствора в ионит:



Равновесие ионного обмена описывается законом действующих масс:

$$K = \frac{[\text{K}^+]_{\text{катионит}}[\text{Na}^+]_{\text{раствор}}}{[\text{K}^+]_{\text{раствор}}[\text{Na}^+]_{\text{катионит}}}.$$

С помощью константы равновесия  $K$  легко определить, в какую сторону смещено равновесие ионного обмена, т.е. определить, какой из ионов ( $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) предпочтительно удерживается катионитом. Установлено, что большинство природных и синтетических катионитов предпочтительно поглощают катионы с наибольшим ионным радиусом и большим зарядом. Другими словами, в ряду



сродство катиона к каркасу катионита возрастает. Прочнее всех катиониты удерживают катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и слабее других — катионы  $\text{Li}^+$ .

Ионный обмен широко используют в технике, например для очистки лекарственных препаратов, сахара, для выделения ценных металлов, рекуперации сточных вод, получения деионизированной воды, не содержащей минеральных примесей, и т.п.

Особенно велика роль ионного обмена в процессах минерального питания растений.

### **15.5. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве**

**Натрий и калий в живой клетке.** Несмотря на большое сходство химических свойств натрия и калия, их биологические функции различны. В плазме клеток велико содержание катионов  $K^+$ , но относительно мало катионов  $Na^+$ , и наоборот, во внеклеточном растворе много  $Na^+$ , но мало  $K^+$ . Концентрация калия внутри клетки превышает концентрацию вне клеток в 10 раз и более. Катион калия связан с внутриклеточной активностью, а катион натрия участвует в процессах на внешней поверхности клетки и эти два катиона не могут заменить друг друга. Катион  $K^+$  является важным активатором более чем 60 ферментов внутри клетки. Катион  $Na^+$  не действует на  $K^+$ -зависимые ферменты. Катион  $Na^+$  также активирует несколько ферментов, а  $K^+$  не способен их активировать.

Содержащийся в клетке калий играет большую роль в стабилизации рибонуклеиновых кислот и контролируемых ими синтетических систем клетки. Определенная концентрация калия в клетках растений необходима для активизации синтеза углеводов, усвоения нитратов и синтеза белков, регулирования устьичного аппарата и водного режима растений.

Разность концентраций калия и натрия внутри и вне клетки возникает в результате избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к катионам  $K^+$  и  $Na^+$ . Перенос ионов через мембрану осуществляется двумя способами: 1) облегченной диффузией; 2) активным транспортом.

*Облегченная диффузия* — это движение ионов из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Облегченная диффузия ионов сквозь клеточную мембрану происходит через образованные ионфорами каналы, которые пронизывают мембрану насквозь. Эти каналы снабжены молекулярными затворными механизмами, способными различать катионы и контролировать их вход.

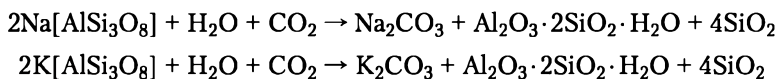
*Активный транспорт* ионов осуществляется из области с меньшей концентрацией ионов в область, где их концентрация выше, за счет энергии гидролиза аденозинтрифосфата (см. гл. 18). Клетка расходует на активный транспорт калия внутрь и транспорт натрия из нее значительную часть своей

энергии. Активный транспорт осуществляет так называемый *натриевый насос*. Это специальный молекулярный механизм, работа которого упрощенно состоит в следующем. На внутренней поверхности клеточной мембраны этот механизм образует комплекс с натрием, затем он переориентируется так, что его фрагмент с комплексом натрия оказывается на внешней поверхности мембраны. Здесь этот комплекс диссоциирует, катионы  $\text{Na}^+$  уходят в межклеточный раствор, и образуется комплекс с катионом  $\text{K}^+$ . После этого механизм вновь переориентируется и переносит катион  $\text{K}^+$  в цитоплазму, где вновь образует комплекс с катионом  $\text{Na}^+$ . Далее цикл встречного переноса катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  продолжает повторяться.

Одновременное действие облегченной диффузии и активного транспорта катионов позволяет поддерживать постоянный состав внутриклеточного раствора. Организм человека содержит 0,2% калия (около 140 г) и 0,14% натрия (около 100 г). Суточная потребность человеческого организма в калии восполняется за счет сельскохозяйственных продуктов растительного и животного происхождения, а потребность в натрии удовлетворяется за счет поваренной соли — хлорида натрия.

**Ресурсы и круговороты натрия и калия в природе.** Первичными источниками натрия и калия в природе служат минералы группы алюмосиликатов, к числу которых принадлежат *калиевый полевой шпат* (ортоклаз)  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , *натриевый полевой шпат* (альбит)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , различные *слюды* и ряд других минералов.

Связи между катионами щелочных металлов и трехмерным алюмосиликатным каркасом полевых шпатов, представляющим собой полимерный анион, имеют ионную природу. Существует принципиальная возможность ионного обмена между этими минералами и почвенными растворами, но катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  не могут переходить в почвенные растворы и усваиваться растениями до тех пор, пока трехмерная структура полевых шпатов или других алюмосиликатов не будет разрушена. Под воздействием воды, углекислого газа, микроорганизмов, температурных перепадов горные породы, например первичные полевые шпаты гранитов, подвергаются процессам деструкции, в частности, по следующим реакциям:



глина

В ходе этих процессов калий и натрий выделяются в виде растворимых карбонатов и переходят в состав почвенного раствора. Другой важный результат процессов деструкции — образование мелких частиц глинистых минералов и  $\text{SiO}_2$ , которые составляют минеральную основу всех видов почв.

Способность почвы поглощать катионы натрия, калия, магния, кальция и других связана с наличием в ней *почвенного поглощающего комплекса*. Почвенный поглощающий комплекс включает в себя как минеральные, так и органические компоненты почвы, способные к ионному обмену и комплексообразованию.

Натрий и калий присутствуют в почвах в трех основных формах: *необменной, обменной и водорастворимой*. В большинстве почв основная масса (более 99%) щелочных металлов содержится в необменной форме, причем содержание натрия и калия в необменной форме примерно одинаково. В обменной форме содержание калия обычно существенно превышает содержание натрия, так как калий прочнее удерживается почвенными ионообменниками. Натрий входит в значительных количествах в состав почвенного поглощающего комплекса только в солонцах и в засоленных почвах. В составе почвенных растворов натрий обычно преобладает над калием.

Миграционная подвижность катиона  $\text{Na}^+$  проявляется в круговороте натрия. Речной годовой сток натрия с континентов составляет около  $10^8$  т. Это соизмеримо с его годовым усвоением биомассой Земли. Катионы  $\text{Na}^+$ , которые слабо удерживаются почвами, мигрируют на далекие расстояния. Они накапливаются в океанах, морях, соленых озерах. Поток натрия из океана и морей на сушу определяется брызгоуносом. Брызгоунос при бурях над морями и океанами очень велик, и ветры переносят частицы  $\text{NaCl}$  на огромные расстояния. В засушливом климате натрий мигрирует слабо. Накапливаясь в почвах, водорастворимые соли натрия ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) могут вызывать их засоление. Если доля катионов натрия достигает 10% и более от общего числа обменных катионов почвы, то такая почва становится солонцеватой, ухудшается ее структура, она теряет гумус, в результате чего страдают растения. Солонцеватые почвы нуждаются в химической мелиорации.

В круговороте натрия все возрастающую роль играет хозяйственная деятельность человека. Техногенный поток натрия только на порядок меньше природного. Водорастворимые соли натрия извлекаются из недр и используются в питании человека и животных, в химической и других отраслях промышленности.

Круговорот калия отличается от круговорота натрия из-за того, что калий гораздо сильнее поглощается почвой. Его сток в Мировой океан в десятки раз меньше, чем сток натрия. Калий, извлеченный растениями, в основном возвращается в почву в результате вымывания из растений осадками, в виде пожнивных остатков, отмершей биомассы, навоза.

**Калийные удобрения.** Хотя содержание калия в почве гораздо больше, чем содержание азота и фосфора, он присутствует в основном в составе практически нерастворимых силикатов. В растворимом и обменном состояниях, которые доступны для растений, находится малая доля всего калия. Для восполнения потерь калия с отчуждаемой сельскохозяйственной продукцией, предотвращения истощения почв и повышения урожайности необходимо внесение калийных удобрений.

Все калийные удобрения представляют собой растворимые соли калия: хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты. Сырьем для их производства служат руды, содержащие водорастворимые минералы.

Содержание калия в удобрениях и минералах принято выражать в пересчете на  $K_2O$ . Некоторые характеристики наиболее распространенных калийных удобрений, выпускаемых промышленностью, приведены в табл. 15.8.

Самое распространенное калийное удобрение — хлорид калия (техническое название — хлористый калий). Минеральным сырьем для получения  $KCl$  служит сильвинит  $KCl \cdot NaCl$ .

*Смешанная калийная соль*, полученная смешением тонко размолотых хлорида калия и сильвинита, используется для удобрения сахарной свеклы и овощных культур семейства капустных, для которых наряду с калием питательным элементом служит и натрий.

*Сульфат калия* — самое дорогое из калийных удобрений, так как все методы его получения связаны с большими затра-

Таблица 15.8

**Некоторые свойства калийных удобрений**

Удобрения	Основные компоненты	Содержание $K_2O$ , %
Хлорид калия	$KCl$	50–62
Калийная соль смешанная	Сильвинит + $KCl$	40
Сульфат калия	$K_2SO_4$	45–52
Калимагнезия	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	28–30
Сложные удобрения	$KNO_3$	15–24

тами. Его используют для культур, которые не переносят избытка хлоридов.

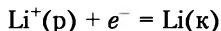
*Калимагнезию* получают переработкой руд, содержащих лангбейнит  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  и каинит  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ . Наряду с калием полезным элементом является магний.

*Сложные минеральные удобрения* содержат калий чаще всего в виде нитрата калия  $KNO_3$ . Например, *аммофоска*  $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$ , которая содержит 15–24%  $K_2O$ , *нитроаммофоска*  $NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$  (17–18,5%  $K_2O$ ), *карбоаммофоска*  $CO(NH_2)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$  (18–20%  $K_2O$ ), а также *нитрофоски*.

## 15.6. Литий, рубидий, цезий и франций

**Литий.** Этот элемент отличается от других щелочных металлов наименьшими размерами атома и иона. Наружный электронный слой катиона имеет два электрона (структура [He]), а не восемь, как другие щелочные металлы. Поэтому литий проявляет некоторые отличия в своих свойствах от других щелочных металлов. Он реагирует с азотом, образуя нитрид  $Li_3N$ , и графитом, образуя этинид  $Li_2C_2$ . При горении на воздухе образует оксид  $Li_2O$ , в то время как другие щелочные металлы образуют пероксиды и надпероксиды. Растворимость литиевых солей заметно отличается от растворимости солей других элементов 1-й группы. Так как катион  $Li^+$  прочнее других катионов щелочных металлов удерживает молекулы воды, он образует с  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  кристаллогидраты, в которых на каждый катион соли приходится три молекулы воды. По всем этим свойствам литий напоминает магний.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для электродной полуреакции



равен –3,045 В. Это самый большой отрицательный потенциал среди металлов, поэтому металлический литий используют в химических источниках тока. Он находит применение также как теплоноситель в ядерных реакторах и как компонент ряда сплавов с особыми свойствами.

Карбонат лития используют в фармакологии как антидепрессант.

**Рубидий и цезий.** Металлические Rb и Cs по химическим свойствам очень похожи на калий, но проявляют большую



химическую активность. На высокой химической активности основано их использование в качестве геттеров (газопоглотителей) в вакуумных электронных приборах. Атомы рубидия и цезия настолько непрочны удерживают валентные электроны, что их могут выбить кванты света. На этом основано использование этих металлов для получения фототока в фотоэлементах. Высокая пластичность рубидия и цезия нашла применение в смазочных композициях для космической техники. Цезий используют в атомных стандартах времени — «атомных часах», а также как теплоноситель в ядерных реакторах. Радиоактивный изотоп  $^{137}\text{Cs}$  применяют в медицине. Соединения рубидия используют как снотворные и болеутоляющие средства.

**Франций.** Известно 27 изотопов франция с атомными массами от 203 до 229. Все они неустойчивые. Из-за отсутствия долгоживущих изотопов химические свойства изучены только с микроконцентрациями. Франций — самый электроположительный металл, химический аналог цезия. Наиболее долгоживущий изотоп франция  $^{223}\text{Fr}$  имеет период полураспада 21,8 мин. Его используют в биологических исследованиях.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1.f. Напишите уравнения реакций диссоциации солей калия, используемых в качестве минеральных удобрений (см. табл. 15.8). Какими электролитами (сильными или слабыми) являются эти соли? Опишите состояние катиона  $\text{K}^+$  в водных растворах калийных удобрений, используя данные табл. 15.6.

2.f. Соленость воды ощущается на вкус, если массовая доля солей равна или превышает 2,5%. Повышение массовой доли солей делает воду непригодной для питья. Основная роль при этом принадлежит  $\text{NaCl}$ , хотя кларки натрия и калия в земной коре практически одинаковы. Почему в соленых водах калия намного меньше, чем натрия? Почему соленые воды нельзя пить ни людям, ни животным?

3.f. При передаче нервного импульса происходит изменение потенциала мембраны нервного волокна (аксона). Мембранный потенциал аксона в состоянии покоя описывается уравнением, которое можно получить из уравнения Нернста (12.2):

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{K}^+]_{\text{наруж}} P_{\text{K}^+} + [\text{Na}^+]_{\text{наруж}} P_{\text{Na}^+}}{[\text{K}^+]_{\text{внутр}} P_{\text{K}^+} + [\text{Na}^+]_{\text{внутр}} P_{\text{Na}^+}} =$$

$$= \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{100[\text{K}^+]_{\text{наруж}} + [\text{Na}^+]_{\text{наруж}}}{100[\text{K}^+]_{\text{внутр}} + [\text{Na}^+]_{\text{внутр}}},$$

где  $P_{K^+}$  и  $P_{Na^+}$  — относительные проницаемости мембран для катионов  $K^+$  и  $Na^+$  ( $P_{K^+} = 100P_{Na^+}$ ). Вычислите потенциал мембраны нервного волокна в состоянии покоя, которое характеризуется следующими концентрациями ионов (в ммоль/л): внутри клетки  $[K^+] = 400$ ,  $[Na^+] = 50$ , снаружи клетки  $[K^+] = 20$ ,  $[Na^+] = 440$ .

4. Один из способов получения KCl из сильвинита основан на том, что растворимости NaCl и KCl по-разному зависят от температуры (см. рис. 7.3). Рассчитайте, сколько килограммов KCl и NaCl выпадает из 1 т насыщенного раствора при охлаждении его от 323 до 293 К, пользуясь следующими данными:

Соль	KCl	NaCl
Растворимость, % (293 К)	25,4	26,4
Растворимость, % (323 К)	29,9	26,8

## Глава 16

# ЭЛЕМЕНТЫ 2-Й ГРУППЫ: БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ, РАДИЙ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства бериллия, магния, кальция и их важнейших соединений (оксидов, гидроксидов, солей магния и кальция);
- определение понятия «жесткость воды»;

**уметь**

- производить вычисления с использованием понятия «жесткость воды»;
- вычислять массовую долю оксидов щелочноземельных металлов в соединениях;

**владеть**

- представлениями о катионах магния и кальция как важнейшей химической форме их существования в природе, об отличиях в строении их первичных и вторичных гидратных оболочек, о различиях в растворимости солей магния, кальция и щелочных металлов; о комплексных соединениях магния и кальция и роли магния в хлорофилле; о роли катионов магния и кальция в живой клетке, о роли магния и кальция в почве, об известковании и гипсовании почв.
- 

### 16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов 2-й группы

Все элементы 2-й группы: *бериллий* Be, *магний* Mg, *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba и *радий* Ra — металлы. Наибольшие отличия в химических свойствах от остальных элементов подгруппы проявляет элемент второго периода — бериллий. Для бериллия характерно образование соединений с ковалентными связями, тогда как другие элементы 2-й группы образуют соединения с преобладанием ионного характера

связи. Магний также отличается по химическим свойствам от остальных элементов подгруппы, но эти отличия значительно меньше, чем отличия бериллия. Кальций, стронций, барий и радий часто объединяют под общим названием *щелочноземельные металлы*. Их называли так потому, что оксиды этих металлов по химическим свойствам занимают промежуточное положение между оксидами щелочных металлов и оксидами, которые раньше называли землями, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Распространение в природе.** Как и щелочные металлы, все элементы 2-й группы встречаются в природе только в виде соединений.

Бериллий — редкий, но не рассеянный элемент. Он образует более 50 собственных минералов. Наибольшее значение из них имеет берилл (табл. 16.1). Разновидности берилла — драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор.

Кальций и магний относятся к числу элементов с большими кларками.

Самые распространенные минералы литосферы, содержащие кальций и магний, — различные *силикаты*, например

Таблица 16.1

**Распространенность и типы природных соединений элементов 2-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
Be	$6 \cdot 10^{-4}$	Берилл $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$	Все соединения очень токсичны, ингибируют ферменты
Mg	2,35	Оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Хлорофилл, магний-белковые комплексы, $\text{Mg}^{2+}$ . Фотосинтез, активация ферментов, стабилизация синтетических систем клетки
Ca	3,38	Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , кальций-белковые комплексы. Структурный компонент стенок клеток, костей и раковин
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Целестин $\text{SrSO}_4$ , стронцианит $\text{SrCO}_3$	$\text{Sr}^{2+}$ накапливается в костях, избыток вреден
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Барит $\text{BaSO}_4$ , виверит $\text{BaCO}_3$	$\text{Ba}^{2+}$ замещает $\text{K}^+$ , мускульный яд

оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ , серпентин  $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , диопсид  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , волластонит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , и алюмосиликаты, например анортит  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . Оба элемента образуют карбонатные минералы: кальцит  $\text{CaCO}_3$ , магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Из кальцита состоят такие горные породы, как известняк, мел и мрамор, образующие огромные залежи. Существуют меловые холмы и горы, состоящие из известняка. Многие карбонатные горные породы являются биогенными. Они возникли из мелких кальцитовых кристаллов, входивших в состав скелетов и панцирей живших десятки миллионов лет назад животных и микроскопических водорослей. Крупные залежи образуют также такие содержащие магний минералы, как бишофит  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , эпсомит  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и каинит  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Из кальцийсодержащих минералов промышленное значение имеют также фосфорит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , апатиты  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и флюорит  $\text{CaF}_2$ .

Продукты выветривания минералов кальция и магния всегда присутствуют в почве и природных водах. В отличие от щелочных металлов кальций и магний осаждаются в виде нерастворимых карбонатов, поэтому морская вода содержит в среднем 2,9% хлоридов щелочных металлов и лишь 0,62% солей щелочноземельных металлов.

Стронций и барий значительно менее распространены, чем кальций и магний. В природе они встречаются в основном в виде карбонатов ( $\text{SrCO}_3$  — стронцианит и  $\text{BaCO}_3$  — витерит) и сульфатов ( $\text{SrSO}_4$  — целестин и  $\text{BaSO}_4$  — барит).

Радий очень редкий и рассеянный радиоактивный элемент. Самый долгоживущий из изотопов радия  $^{226}\text{Ra}$  имеет период полураспада 1622 года. Кларк радия в земной коре  $1 \cdot 10^{-10}\%$ . Радий присутствует во всех урановых минералах. На 1 т урана в минералах приходится не более 0,34 г радия.

**Свойства атомов.** Общая электронная конфигурация валентных подуровней элементов 2-й группы соответствует формуле  $ns^2$  (табл. 16.2). Атомы  $s^2$ -металлов сильнее удерживают валентные электроны, чем атомы щелочных металлов, так как их экранирующие электронные оболочки одинаковы, а заряды ядер на единицу больше. Это отражается в гораздо более высоких значениях первой и второй энергий ионизации и существенно меньших радиусах атомов.

Атомы элементов 2-й группы, превращаясь в катионы, теряют сразу два валентных электрона. Это объясняется близостью значений первой и второй энергий ионизации ( $I_2$  не

Таблица 16.2

## Характеристики свойств элементов 2-й группы

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>
Энергии ионизации, кДж/моль:					
$I_1$	900	738	590	550	503
$I_2$	1757	1451	1145	1064	965
$I_3$	14 844	7730	4941	4210	3600
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,0	0,95	0,89
Ионный радиус катиона M <sup>2+</sup> , пм	59	86	114	132	149
Основные типы гибридизации	sp, sp <sup>3</sup>		sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>		
Основные геометрические формы комплексных соединений	Тетраэдр		Октаэдр		
Металлический радиус, пм	111	160	197	215	221
Тип кристаллической решетки металла	Гексагональная плотнейшая упаковка		Кубическая гранецентрированная		Кубическая объемноцентрированная
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,816	1,74	1,54	2,63	3,78
Температура плавления, °C	1287	650	842	768	727
Температура кипения, °C	2471	1105	1495	1390	1637

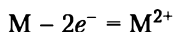
превышает  $I_1$  более чем в два раза). Третья энергия ионизации у всех s<sup>2</sup>-металлов значительно больше второй (у бериллия — в 8,4 раза, у бария — в 3,7 раза). Затраты энергии на удаление третьего электрона не могут компенсироваться образованием химической связи, поэтому трехзарядных катионов у s<sup>2</sup>-металлов в химических соединениях не бывает.

Катионы бериллия, магния и щелочноземельных металлов имеют электронные оболочки благородных газов и очень устойчивы. Они значительно меньше однозарядных катионов щелочных металлов.

*Щелочноземельные металлы — электроположительные элементы.* По электроотрицательности они мало отличаются от щелочных металлов. Бериллий имеет такую же электроотрицательность, как и алюминий.

**Металлическое состояние.** В образовании металлической связи у  $s^2$ -металлов участвуют по два валентных электрона от каждого атома, а не по одному, как это имеет место у щелочных металлов. Вследствие этого  $s^2$ -металлы имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения, а также плотность и твердость. По твердости бериллий не отличается от стали, а барий — от свинца. В отличие от щелочных металлов элементы 2-й группы имеют кристаллические решетки разных типов, поэтому у них нет такой однозначной зависимости физических свойств от размеров атомов (металлических радиусов) и зарядов ядер, которая характерна для щелочных металлов.

**Химические свойства.** *Элементы 2-й группы — сильные восстановители.* При окислении их атомы теряют по два электрона и превращаются в двухзарядные катионы:



Окисляясь, металлы 2-й группы, за исключением бериллия, образуют соединения с преобладанием ионной природы связи. Бериллий же образует соединения с существенным вкладом ковалентного характера связи даже с наиболее электроотрицательными элементами. Степень ионности химических связей закономерно возрастает в группе при движении от бериллия к радю.

Химические свойства соединений элементов 2-й группы различаются в большей степени, чем у щелочных металлов, поэтому они рассматриваются по отдельности для бериллия, магния и кальция и остальных элементов группы.

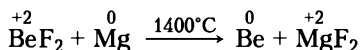
## 16.2. Бериллий

**Металлическое состояние.** Бериллий — хрупкий твердый металл светло-серого цвета. При хранении на воздухе он покрывается плотной оксидной пленкой, предотвращающей дальнейшее окисление и взаимодействие с водой (даже горячей).

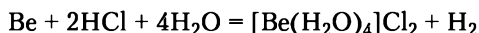
**Получение.** Исходным сырьем для получения металлического бериллия служит минерал берилл. В результате химической обработки из берилла получают хлорид или фторид бериллия.  $\text{BeCl}_2$  подвергают электролизу в расплавленном состоянии:



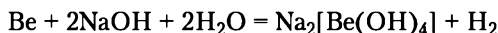
Из  $\text{BeF}_2$  бериллий получают в результате магнийтермического восстановления:



**Химические свойства.** Бериллий — амфотерный элемент. Он реагирует не только с кислотами, но и с сильными основаниями. При этом в кислых растворах образуется комплексный катион тетрааквабериллия(II)  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ :

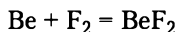


а в щелочных растворах — комплексный тетрагидроксобериллат(II)-ион  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ :



Эти комплексные ионы имеют форму тетраэдров вследствие  $sp^3$ -гибридизации электронных орбиталей атома бериллия.

**Бинарные соединения.** При комнатной температуре бериллий взаимодействует с фтором, образуя фторид бериллия:



При нагревании он реагирует с остальными галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и бором, образуя соответствующие бинарные соединения (табл. 16.3). В отличие от остальных элементов 2-й группы бериллий не реагирует с водородом и кремнием.

**Гидрид.** Гидрид бериллия — полимер с трехцентровыми связями  $\text{Be}-\text{H}-\text{Be}$ , аналогичными связям в диборане (см. рис. 11.20). В полимерном  $(\text{BeH}_2)_n$  каждый атом бериллия связан с четырьмя атомами водорода. При взаимодействии с водой гидрид бериллия разлагается с выделением водорода:

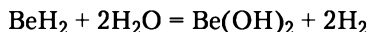


Таблица 16.3

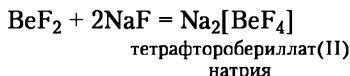
**Бинарные соединения бериллия и их значения  $\Delta G_f^\circ$ , 298 (кДж/моль)**

				$(\text{BeH}_2)_n(\text{ам})^*$ +116
$\text{BeB}_2(\text{к})$ -65	$\text{Be}_2\text{C}(\text{к})$ -88,3	$\text{Be}_3\text{N}_2(\text{к})$ -538	$\text{BeO}(\text{к})$ -578	$(\text{BeF}_2)_n(\text{к})$ -987
—	—	$\text{Be}_3\text{P}_2(\text{к})$ < 0	$\text{BeS}(\text{к})$ -233	$(\text{BeCl}_2)_n(\text{к})$ -446

\* Гидрид бериллия — аморфное вещество.



**Галогениды.** Известны соединения бериллия со всеми галогенами. Энергия связи Be—Г (где Г = F, Cl, Br, I) уменьшается при переходе от фторида к иодиду. В газообразном состоянии молекулы BeF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub> имеют линейное строение (см. рис. 11.11) вследствие *sp*-гибридизации электронных орбиталей атома бериллия. Структура твердого фторида бериллия состоит из тетраэдров BeF<sub>4</sub>, связанных через вершины. При сплавлении с фторидами щелочных металлов BeF<sub>2</sub> образует комплексные соединения:



Фторид бериллия хорошо растворим в воде. Гидролизу подвергается только при нагревании раствора или при добавлении в него щелочи.

Хлорид бериллия в твердом состоянии образует цепочечную структуру, в которой каждый атом Be связан с четырьмя атомами хлора (рис. 16.1). При растворении в воде BeCl<sub>2</sub>, BeBr<sub>2</sub> и BeI<sub>2</sub> подвергаются гидролизу по катиону.

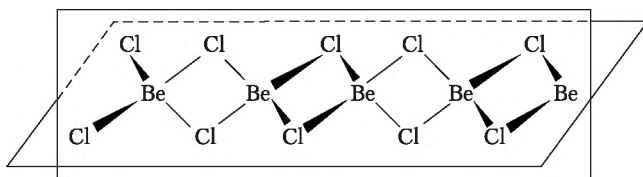
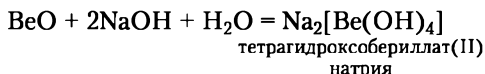
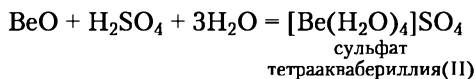


Рис. 16.1. Структура полимерного BeCl<sub>2</sub>

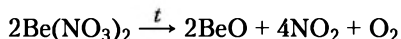
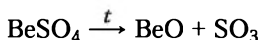
**Оксид.** Бесцветный кристаллический оксид бериллия BeO практически нерастворим в воде. В отличие от оксидов других элементов 2-й группы *оксид бериллия — амфотерный оксид*. Он взаимодействует как с кислотами, так и с сильными основаниями:



**Гидроксид бериллия.** При добавлении гидроксида натрия или аммиака к растворам солей бериллия образуется осадок Be(OH)<sub>2</sub>. В отличие от гидроксидов других элементов 2-й группы *гидроксид бериллия — амфотерное основание*. Свежеосаж-

денный  $\text{Be}(\text{OH})_2$  реагирует как с кислотами, так и с сильными основаниями.

**Соли кислородсодержащих кислот.** Карбонат бериллия  $\text{BeCO}_3$  неустойчив и разлагается при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ . Гидрокарбонат бериллия не существует. Сульфат и нитрат бериллия при обычных условиях существуют в виде кристаллогидратов  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При высоких температурах обе соли разлагаются:



Растворы солей бериллия имеют кислую реакцию в результате гидролиза по катиону. При гидролизе образуются многоядерные соединения, в которых каждый атом бериллия имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода.

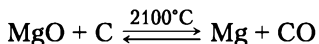
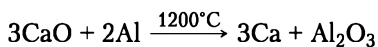
**Применение.** Металлический бериллий используется в ядерных реакторах, самолетостроении и главным образом в космической технике, где незаменимо присущее ему сочетание малой плотности, очень высокой теплопроводности, прочности и коррозионной стойкости.

Все соединения бериллия, а также содержащая бериллий пыль очень токсичны. Они вызывают аллергические и онкологические заболевания.  $\text{Be}^{2+}$  ингибирует ферменты типа фосфатазы, а также ферменты, активируемые  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ . Доза бериллия в миллион раз меньшая, чем масса тела, может стать причиной смерти.

### 16.3. Магний и кальций

**Металлическое состояние.** Магний и кальций — серебристые металлы, существенно более твердые, чем щелочные металлы, но более мягкие и пластичные, чем бериллий. При хранении на воздухе магний сохраняет тусклый металлический блеск, потому что покрывается прочной оксидной пленкой, защищающей его при комнатной температуре от дальнейшего окисления и от взаимодействия с водой. Кальций на воздухе быстро теряет блеск, так как образующийся оксид кальция взаимодействует с парами воды и не защищает его от окисления. *Магний и кальций — сильные восстановители.*

**Получение.** В промышленности магний и кальций получают либо электролизом расплавов обезвоженных хлоридов, либо восстановлением из оксидов при высоких температурах:



Последняя реакция обратима. Для предотвращения протекания обратной реакции смесь паров магния и оксида углерода(II) при выходе из зоны реакции быстро охлаждают инертным газом.

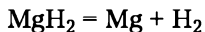
**Бинарные соединения.** Вследствие высокой химической активности магния и кальция подавляющее большинство их бинарных соединений можно получить прямым синтезом из простых веществ (табл. 16.4). Реакции с участием магния протекают менее интенсивно. Бинарные соединения кальция обладают ионными свойствами, а бинарные соединения магния занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями.

Таблица 16.4

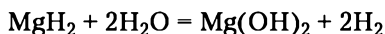
**Бинарные соединения магния, кальция и их значения  $\Delta G_f^\circ$  298 (кДж/моль)**

				MgH <sub>2</sub> (к) -36,7
MgB <sub>2</sub> (к) -100,3	MgC <sub>2</sub> (к) -84,5	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (к) -401	MgO(к) -569	MgF <sub>2</sub> (к) -1071
	Mg <sub>2</sub> Si(к) -76,2	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (к) -487,5	MgS(к) -341	MgCl <sub>2</sub> (к) -592
				CaH <sub>2</sub> (к) -136
	CaC <sub>2</sub> (к) -67	Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (к) -369	CaO(к) -604	CaF <sub>2</sub> (к) -1176
	Ca <sub>2</sub> Si(к) -209	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (к) -543	CaS(к) -477	CaCl <sub>2</sub> (к) -749

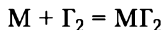
**Гидриды.** Кальций при нагревании реагирует с водородом с образованием ионного *гидрида кальция* CaH<sub>2</sub>. Магний тоже взаимодействует с водородом, но очень медленно даже при высокой температуре и повышенном давлении. При этом образуется гидрид магния MgH<sub>2</sub>, который по свойствам и природе химической связи занимает промежуточное положение между ионными и ковалентными гидридами. Гидрид кальция устойчив при нагревании. Гидрид магния разлагается при нагревании до 280°C:



С водой и другими соединениями, способными отщеплять протон,  $\text{MgH}_2$  реагирует менее энергично, чем  $\text{CaH}_2$ :



**Галогениды.** Магний и кальций взаимодействуют с галогенами с образованием галогенидов:



где Г = F, Cl, Br, I. Все галогениды магния и кальция — бесцветные кристаллические вещества.

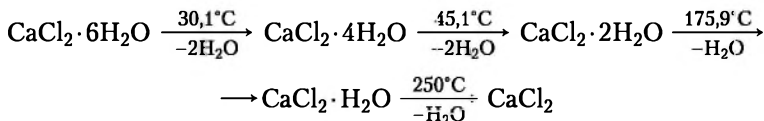
Фториды магния и кальция — малорастворимые соединения. Их кристаллы не содержат кристаллизационной воды. Они относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих фторидов (табл. 16.5). В парах присутствуют линейные молекулы  $\text{MgF}_2$  и уголкового молекулы  $\text{CaF}_2$ . В природе фторид кальция образует минерал *флюорит* (плавиковый шпат), который используют в качестве сырья для получения фтороводорода и элементарного фтора.

Таблица 16.5

#### Свойства фторидов магния и кальция

Показатель	$\text{MgF}_2$	$\text{CaF}_2$
Температура плавления, °C	1263	1418
Температура кипения, °C	2272	2530
Растворимость, моль/1000 г $\text{H}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

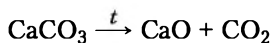
Хлориды, бромиды и иодиды магния и кальция очень хорошо растворимы в воде. Кристаллизуясь из водных растворов при комнатной температуре, они образуют гексагидраты  $\text{MГ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , например  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллогидраты при нагревании теряют воду. Процесс этот происходит в несколько этапов, например обезвоживание гексагидрата хлорида кальция можно изобразить следующей схемой:



При обезвоживании галогениды частично гидролизуются. Не содержащие кристаллизационной воды галогениды магния и кальция (кроме фторидов) гигроскопичны: поглощают пары воды из воздуха. Безводные галогениды термически устойчивы.

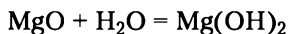
Обезвоженный  $\text{CaCl}_2$  используют для осушки газов и жидкостей. Растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  замерзают при значительно более низких температурах, чем чистая вода; на этом основано использование их в качестве средства против обледенения. Растворы  $\text{CaCl}_2$  используют как лекарство при аллергических заболеваниях, кровотечениях и т.п.

**Оксиды.** Кальций интенсивно взаимодействует с кислородом при комнатной температуре. При нагревании он сгорает. Магний при обычных условиях защищен от окисления оксидной пленкой. Он сгорает только после ее разрушения при  $600^\circ\text{C}$ . При горении на воздухе наряду с оксидами  $\text{MO}$  образуются нитриды  $\text{M}_3\text{N}_2$ . В промышленности  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  получают прокаливанием карбонатов:

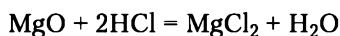


Особо чистые оксиды обоих металлов можно получить при прокаливании нитратов. Оксид магния (жженая магнезия) и оксид кальция (негашеная известь) — тугоплавкие бесцветные кристаллы.

*Оксиды магния и кальция — основные оксиды.* При взаимодействии их с водой образуются гидроксиды:

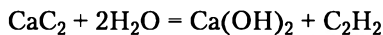
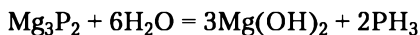
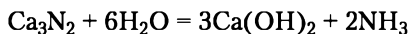
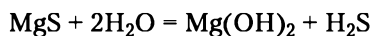


Реагируя с кислотами,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  дают соли:

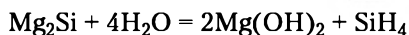


Оксиды магния и кальция находят широкое применение в химической промышленности и строительстве. Оксид магния применяют в медицине для понижения кислотности желудочного сока.

**Сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды и силициды.** Эти бинарные соединения магния и кальция при взаимодействии с водой гидролизуются:



ЭТИН

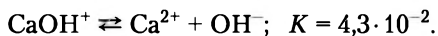


**Гидроксиды.** Гидроксиды обоих металлов — бесцветные кристаллические вещества, малорастворимые в воде. *Гидроксид магния*  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — слабое основание. *Гидроксид кальция*

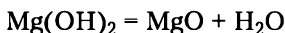
$\text{Ca}(\text{OH})_2$  — сильное основание лишь по первой ступени диссоциации:



Диссоциация по второй ступени, т.е. диссоциация катиона  $\text{CaOH}^+$ , происходит по механизму слабого электролита:



При нагревании гидроксиды магния и кальция разлагаются:



Оба гидроксида взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами.

**Соли.** Соли щелочноземельных металлов и магния, подобно солям щелочных металлов, бесцветны, если окраска не обусловлена анионами. В отличие от солей щелочных металлов многие соли магния и кальция малорастворимы (табл. 16.6): это фториды и соли с двух- и трехзарядными анионами.

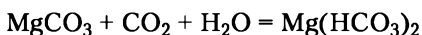
Растворимые соли щелочноземельных металлов выделяются из водных растворов почти всегда в виде кристаллогидратов. Многие из них содержат по 6 молекул воды. У других кристаллогидратов число молекул воды иное — 2, 4, 8 и даже 12 и может изменяться с температурой.

Таблица 16.6

**Растворимость некоторых солей магния и кальция  
(моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) при 25°C**

Соли	Растворимость солей		Соли	Растворимость солей	
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$		$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Фториды $\text{MF}_2$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Гидрокарбонаты $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$	0,9	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Хлориды $\text{MCl}_2$	5,81	7,93	Карбонаты $\text{MCO}_3$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
Бромиды $\text{MBr}_2$	5,61	7,65	Сульфаты $\text{MSO}_4$	3,10	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Иодиды $\text{MI}_2$	5,25	7,35	Дигидрофосфаты $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,6	0,6
Нитраты $\text{M}(\text{NO}_3)_2$	2,93	8,42	Гидрофосфаты $\text{M}\text{HPO}_4$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
Перхлораты $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$	4,48	7,89	Фосфаты $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$

**Карбонаты.** В природе карбонат кальция образует два минерала, различающихся структурами кристаллических решеток: широко распространенный *кальцит* и реже встречающийся *арagonит*. Оба минерала не содержат кристаллизационной воды. Карбонат магния в отличие от  $\text{CaCO}_3$ , кроме безводного минерала *магнезита*  $\text{MgCO}_3$ , образует минералы, в состав которых входит кристаллизационная вода: *лансфордит*  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и *несквегонит*  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Безводные карбонаты магния и кальция — малорастворимые вещества, причем растворимость  $\text{CaCO}_3$  существенно меньше растворимости  $\text{MgCO}_3$ . Если вода содержит углекислый газ, обе соли растворяются с образованием гидрокарбонатов, существующих только в водных растворах:



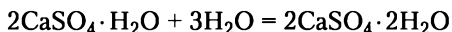
При прокаливании  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  разлагаются с образованием оксида соответствующего металла и оксида углерода(IV).

**Нитраты.** Эти соли магния и кальция хорошо растворимы. При обычных условиях они выделяются из растворов в виде кристаллогидратов  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Безводные соли при нагревании разлагаются с выделением кислорода, оксида азота(IV) и оксида соответствующего металла:



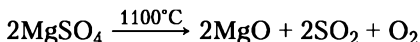
**Сульфаты.** В природе сульфат магния  $\text{MgSO}_4$  существует в виде нескольких минералов. Все они содержат кристаллизационную воду, как, например, *эпсомит* (горькая соль)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Безводный сульфат магния можно получить из кристаллогидратов при нагревании до  $320^\circ\text{C}$ . С некоторыми солями щелочных металлов  $\text{MgSO}_4$  образует двойные соли, многие из которых встречаются в природе и представляют собой минералы, например карналлит и каинит. Сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$  и катион  $\text{Mg}^{2+}$  образуют комплексное соединение, поэтому сульфат магния хорошо растворяется в воде.

**Сульфат кальция** в отличие от сульфата магния образует в природе не только кристаллогидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс), но и не содержащий кристаллизационной воды минерал *ангидрит*. При нагревании до  $120^\circ\text{C}$  гипс частично теряет воду и превращается в  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кашица, приготовленная из  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и воды, быстро затвердевает в результате протекания реакции



Сульфат кальция — малорастворимая соль.

При температурах порядка 1000°С безводные сульфаты обоих металлов разлагаются:



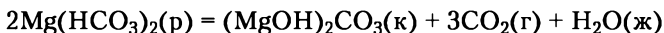
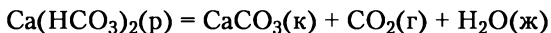
**Фосфаты.** В сельском хозяйстве в качестве фосфорных удобрений используют фосфаты кальция: *ортофосфат*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , *гидроортофосфат*  $\text{CaHPO}_4$ , *дигидроортофосфат*  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . В этом ряду увеличивается растворимость солей. Кислые соли могут образовывать кристаллогидраты:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Фосфаты магния не находят такого широкого применения, как фосфаты кальция, вследствие дороговизны их производства. В небольших количествах в качестве удобрения используют малорастворимый ортофосфат магния-аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который содержит сразу три питательных элемента: азот, фосфор и магний.

**Жесткость воды.** Это свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

При использовании жесткой воды в системах горячего водоснабжения образуются осадки нерастворимых солей кальция и магния (накипь). При мойке и стирке в жесткой воде резко возрастает расход моющих средств и мыла, так как они расходуются на образование нерастворимых солей кальция и магния.

Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалента на литр (ммоль/л). Суммарная молярная концентрация эквивалентов катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (ммоль/л) называется *общей жесткостью*. Различают воду *мягкую* (жесткость < 2 ммоль/л), *средней жесткости* (жесткость 2—10 ммоль/л) и *жесткую* (жесткость > 10 ммоль/л). Общая жесткость складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной). *Карбонатная жесткость* обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Ее можно устранить кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты разлагаются, а кальций и магний выпадают в осадок в виде нерастворимых солей:



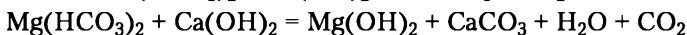
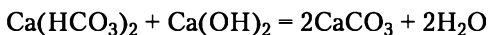
*Некарбонатная жесткость* вызвана наличием сульфатов, хлоридов и нитратов кальция и магния.

Общую жесткость воды обычно устраняют либо использованием реагентов, вызывающих осаждение катионов  $\text{Ca}^{2+}$

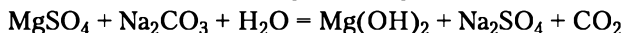
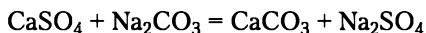


и  $Mg^{2+}$  в виде нерастворимых солей, либо ионным обменом этих катионов на  $Na^+$  или  $H^+$  на катионитах.

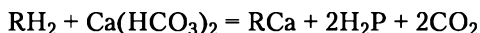
Для умягчения воды чаще других реагентов используют  $Ca(OH)_2$  и  $Na_2CO_3$ . При использовании  $Ca(OH)_2$  увеличивается рН воды и происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона  $HCO_3^-$ :



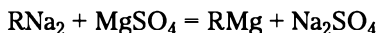
При использовании карбоната натрия (соды) происходят реакции:



При умягчении воды методом ионного обмена используют синтетические катиониты, полимерный каркас которых несет активные сульфогруппы  $-SO_3H$ . При пропускании жесткой воды через слой такого катионита в  $H$ -форме ( $RH_2$ ) катионы  $H^+$  замещаются катионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ :



Часто используют катиониты в натриевой форме  $RNa_2$ , т.е. смолы, в которых активные группы вместо катионов  $H^+$  содержат  $Na^+$ :



В результате этих реакций катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  удаляются из раствора, а их место занимают не вызывающие жесткость воды  $Na^+$  или  $H^+$ .

#### 16.4. Гидратированные катионы, комплексные соединения, ионный обмен

**Гидратированные катионы.** Во многом гидратированные двухзарядные катионы  $M^{2+}$  близки по своим свойствам к катионам щелочных металлов (табл. 16.7). Основные отличия состоят в образовании двух гидратных оболочек, гораздо больших абсолютных значениях  $\Delta H_{\text{гидратации}}$  и  $\Delta G_{\text{гидратации}}$  и меньшей лабильности.

Благодаря малому радиусу катион бериллия прочно связывает четыре ближайшие молекулы воды. Его первичная гидратная оболочка представляет собой комплексный катион тетрааквабериллия(II)  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ . Катион  $Mg^{2+}$  удерживает воду в первичной гидратной оболочке менее прочно,

Таблица 16.7

**Характеристики гидратированных катионов  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   
и щелочноземельных металлов**

Характеристика	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
Ионный радиус, пм	59	86	114	132	149
Координационные числа первичной гидратной сферы	4	6	6; 8	6; 8	6; 8
Радиус гидратированного иона $\text{M}^{2+}$ , пм	460	440	420	420	410
Среднее время жизни молекулы $\text{H}_2\text{O}$ в гидратной оболочке катиона, с	$10^{-2}$	$10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$ , кДж/моль	-2599	-2048	-1702	-1572	-1418
$\Delta G_{\text{гидратации}}$ , кДж/моль	-2516	-1959	-1634	-1510	-1365

чем  $\text{Be}^{2+}$ , но гораздо сильнее, чем катионы щелочноземельных металлов. Энергия гидратации  $\text{Mg}^{2+}$  достаточно велика для того, чтобы соли магния выделялись из водных растворов в виде кристаллогидратов, в которых сохраняется устойчивая гидратная оболочка из шести молекул воды. Вторичные гидратные оболочки  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  велики по размерам: радиусы гидратированных катионов бериллия и магния гораздо больше радиусов гидратированных катионов щелочных металлов (ср. табл. 15.6 и 16.7). Среднее время жизни молекулы воды в гидратных оболочках  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Be}^{2+}$  на несколько порядков больше, чем у  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  (см. рис. 15.2).

Начиная с кальция, сходство гидратированных катионов щелочноземельных и щелочных металлов возрастает. Катион  $\text{Ca}^{2+}$  имеет первичную гидратную оболочку, в которой может быть от 6 до 8 молекул воды. Среднее время жизни молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в гидратных оболочках  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  намного меньше, чем у  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Комплексные соединения.** Катионы элементов 2-й группы, имея заряд +2 и меньшие ионные радиусы, чем катионы щелочных металлов, образуют довольно многочисленные комплексные соединения с лигандами, имеющими донорные атомы кислорода и азота (табл. 16.8). Наиболее прочные комплексные соединения катионы магния и щелочноземельных металлов образуют с этилендиаминтетраацетат-ионом. Комплексные соединения с другими лигандами, включая лиганды-ионофоры типа краун-эфиров, имеют сравнительно мало различающиеся значения констант устойчивости. Не-

**Значения  $\lg K_{1\text{уст}}$  комплексных соединений магния  
и щелочноземельных металлов при 25°C**

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{1\text{уст}}$ для			
		$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
Оксалат-ион $\text{OOC-COO}^-$	2 донорных атома О, 1 хелатный цикл	3,43	3,00	2,54	2,31
Глицинат-ион $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	1 донорный атом О, 1 донорный атом N, 1 хелатный цикл	3,44	0,90	1,38	0,77
Цитрат-ион $\text{HOC}(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_3^-$	3 донорных атома О, 2 хелатных цикла	3,96	4,68	2,90	2,89
Этилендиаминтетра- ацетат-ион	4 донорных атома О, 2 донорных атома N, 5 хелатных циклов	8,69	10,59	8,63	7,76
Дициклогексил-18- краун-6	6 донорных атомов О, 6 хелатных циклов	—	—	3,24	3,57
Валиномицин (в метаноле)	Сложная структура	1,20	2,95	2,65	3,34

которые комплексные соединения мало растворимы в воде. Но и высокая растворимость, и высокая прочность менее важны для биологических систем, чем высокая лабильность, которой обладают все комплексы щелочноземельных металлов, так как их координационные связи имеют преимущественно ионный характер.

**Ионный обмен.** При взаимодействии с ионообменниками, в том числе и с ионообменниками, входящими в состав почвенного поглощающего комплекса, гидратированные катионы кальция и других щелочноземельных металлов, имеющие меньшие размеры, удерживаются прочнее, чем гидратированный катион магния, радиус гидратной оболочки которого больше. Электростатическое взаимодействие двухзарядных катионов  $\text{M}^{2+}$  с ионообменниками является более сильным, чем взаимодействие однозарядных катионов щелочных металлов (см. гл. 15).

### 16.5. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве

**Магний и кальций в живой клетке.** Магний и кальций относятся к числу биогенных макроэлементов. Физиологичес-

кие функции катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  основаны на комплексообразовании с разнообразными биолигандами. Средние по прочности и лабильные координационные связи позволяют катионам  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  изменять пространственное расположение О- и N-донорных групп биологических лигандов и тем самым переводить эти вещества в состояние, обеспечивающее протекание важнейших биохимических процессов. Так активируются и дезактивируются многие ферменты.

Роли катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в живой клетке вместе с тем различны, так как они обладают различными координационными возможностями. Обладающий меньшим радиусом  $Mg^{2+}$  образует более компактную и почти всегда октаэдрическую координационную сферу. Белки часто проявляют недостаточную конформационную гибкость и не могут насытить все шесть координационных позиций  $Mg^{2+}$  своими донорными группами. Катион  $Ca^{2+}$  крупнее и может координировать не только шесть, но и семь и даже восемь донорных атомов белков, от молекул которых поэтому требуется меньшая пластичность.

Магний особенно известен как активатор *киназ* — ферментов, связанных с превращениями фосфатов. Кроме того, катионы магния эффективно стабилизируют двойную спираль ДНК. Раскручивание спирали может возникнуть из-за отталкивания между отрицательно заряженными фосфатными группами. Связывание катионов  $Mg^{2+}$  с фосфатными группами нейтрализует их заряд и стабилизирует двойную спираль ДНК.

Благодаря избирательному действию клеточной мембраны концентрация катионов  $Mg^{2+}$  внутри клетки значительно выше, чем вне ее. И наоборот, концентрация кальция внутри клетки в тысячу раз меньше, чем снаружи. Увеличение концентрации катионов  $Ca^{2+}$  во внутриклеточном растворе инициирует ряд биохимических и физиологических процессов: сокращение мышечных волокон, передачу нервного импульса от одного нейрона к другому, свертывание крови, выделение гормонов. Следует отметить, что повышения концентраций катионов  $Ca^{2+}$  в клетке кратковременны. Если бы концентрация кальция внутри клетки была высокой постоянно, то клетка погибла бы в результате взаимодействия катионов  $Ca^{2+}$  с фосфат-ионами и образования нерастворимого кристаллического гидроксилапатита.

**Магний и кальций в растениях и животных.** В биохимии растений особую роль играет комплексное соединение магния — *хлорофилл* (см. рис. 13.3, б). Хлорофилл — важнейшая

часть фотосинтетического аппарата растительной клетки. Координационные связи между донорными атомами азота порфиринового цикла и катионом магния в хлорофилле не очень прочны, поскольку не реализуется максимально возможное для магния координационное число 6. Поэтому  $Mg^{2+}$  может быть замещен другими двухзарядными катионами —  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , а также двумя катионами  $H^+$ . Однако ни один из этих катионов, внедренных в хлорофилл, не может повторить координационное поведение  $Mg^{2+}$ . Комплексные соединения порфиринового цикла с другими катионами не обеспечивают фотосинтетическую активность хлоропласта. При недостатке магния в почве у растений возникает эндемическое заболевание — *хлороз*.

С обменом кальция в организмах человека и животных связано функционирование многочисленных белков и ферментов. Наличие кальция в достаточных концентрациях необходимо для нормального действия всех этапов каскада свертывания крови, регуляции мембранного потенциала клеток и тонуса сосудов.

Нарушения баланса кальция в организме приводят к многочисленным заболеваниям. Замедление поступления кальция в костную ткань вызывает деформацию костей у взрослых и рахит у детей. Плохая растворимость солей  $Ca^{2+}$  может приводить к обызвествлению стенок кровеносных сосудов, к образованию камней в почках.

Малорастворимые соли кальция играют роль конструктивного материала в организмах растений и животных. Мельчайшие кристаллы гидроксилапатита  $Ca_5(PO_4)_3OH$  — неорганические компоненты скелета позвоночных. Минеральной основой клеточных стенок растений, панцирей моллюсков, скорлупы яиц служит карбонат кальция  $CaCO_3$ .

Катион магния активирует ферменты, участвующие в переносе фосфатных групп, синтезе и распаде АТФ, превращении многих витаминов, в частности  $B_6$ , в активные коферменты. Магний чрезвычайно важен для нормального функционирования нервной системы. Одна из его важнейших функций — торможение процессов возбуждения в коре головного мозга — связана со способностью образовывать комплексные соединения с возбуждающими центральную нервную систему аминокислотами: аспарагиновой, глутаминовой и глицином.

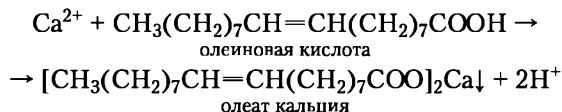
Дефицит магния снижает устойчивость организмов к инфекциям, стрессовым ситуациям и острым нарушениям мозгового кровообращения.

**Магний и кальций в питании человека и кормлении животных.** Масса кальция, содержащегося в организме человека, превышает 1 кг, из них 980 г сосредоточено в составе скелета. Содержание магния существенно меньше — около 20 г.

Для восполнения метаболических потерь взрослый человек должен в день потреблять не менее 5 г кальция и 0,5 г магния. Основная часть кальция и магния поступает в организмы человека и животных в составе пищевых продуктов и кормов, где они содержатся в виде малорастворимых солей, а также с питьевой водой, где они присутствуют в виде растворимых солей. В качестве кальциевых добавок к кормам сельскохозяйственных животных используют кормовой мел, ракушечную крупу из раковин моллюсков, известняковый туф, травертины (отложения источников минеральных вод), яичную скорлупу. Все эти добавки содержат кальций главным образом в виде карбоната  $\text{CaCO}_3$ . В кислой среде желудка фосфаты и другие малорастворимые соли магния и кальция растворяются. Всасывание кальция и магния происходит в кишечнике. Природный механизм, поддерживающий баланс кальция в организмах, очень сложен.

Особую роль в процессах всасывания кальция играет специфический кальцийсвязывающий белок, синтез которого в слизистой оболочке кишечника зависит от производных витамина D. Интенсивность всасывания зависит также от возрастающей в присутствии витамина D активности фермента — кальцийзависимой АТФ-азы. Желчь образует с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  растворимые комплексные соединения, легко проходящие через липидные мембраны, что также способствует всасыванию кальция в кишечнике. Всасывание кальция усиливается также под влиянием гормона роста, инсулина, сахаров, аминокислот, лимонной кислоты.

Повышенное содержание жирных кислот в пище человека и рационах сельскохозяйственных животных приводит к образованию нерастворимых солей кальция, которые выводятся из организмов:



Препятствуют всасыванию кальция гормоны щитовидной железы кальцитонин и тироксин, вырабатываемые надпочечниками гормоны глюкокортикоиды и адреналин, щавелевая кислота, фитин и избыточное содержание фосфат-ионов.

Всасывание магния в пищеварительном тракте происходит с участием фермента магнийактивируемой АТФ-азы. Это менее интенсивный процесс по сравнению со всасыванием кальция.

**Ресурсы и круговороты магния и кальция в природе.** Так как кларки магния и кальция очень велики (см. табл. 16.1), их ресурсы практически не ограничены. Масштабы круговорота этих элементов оцениваются их речными стоками, составляющими  $5 \cdot 10^8$  т/год  $\text{Ca}^{2+}$  и  $1,2 \cdot 10^8$  т/год  $\text{Mg}^{2+}$ .

Первичным источником кальция и магния служат силикатные и алюмосиликатные горные породы. В результате выветривания соли этих металлов растворяются в природных водах, из которых усваиваются растениями и животными. Значительны и техногенные источники кальция и магния. Это содержащие кальций фосфорные удобрения, средства химической мелиорации почв:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , используемые для борьбы с обледенением  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ . В условиях влажного климата катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вымываются из почвы и выносятся реками в моря и океаны. Морские организмы (моллюски, кораллы, планктон) используют главным образом кальций для построения раковин, скелетов и панцирей, из которых за десятки миллионов лет образовались карбонатные породы. Из карбонатных горных пород кальций и магний переходят в растворенное состояние в виде гидрокарбонатов под действием воды, содержащей растворенный углекислый газ.

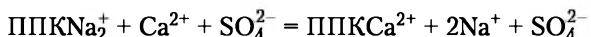
**Магний и кальций в почвах.** Среднее содержание кальция в почвах составляет 1,37%, а магния — 0,63%. Растения довольно часто испытывают недостаток усвояемого магния в почве, поэтому возникает потребность во внесении *магневых удобрений*. Наиболее распространенными из них являются: доломитовая мука, серпентиновая мука, жженая магнезия, эпсомит, технический фосфат магния и аммония, калимагнезия, карналлит, каинит.

Соли магния и кальция вносят в почвы для *химической мелиорации*. Целями химической мелиорации являются устранение избыточной кислотности почв, вредной для многих сельскохозяйственных культур (известкование), и устранение избыточной щелочности почв (гипсование).

*Известкование* основано на взаимодействии  $\text{CaCO}_3$  с катионами  $\text{H}^+$  почвенного поглощающего комплекса (ППК):



*Гипсование* сводится к внесению в почву гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вследствие его довольно высокой растворимости (0,02 моль/л) протекает реакция

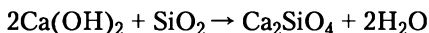
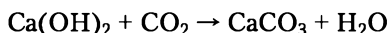


Хорошо растворимый сульфат натрия вымывается из почвы.

**Соединения магния и кальция в строительстве.** Соединения кальция и магния широко используют в строительстве в качестве конструкционных (известняк), отделочных (мрамор) и вяжущих материалов (цемент, известь, гипс).

Самый важный из вяжущих материалов — *цемент*, который получают при спекании во вращающихся печах из смеси известняка  $\text{CaCO}_3$  и глины ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). После обжига продукт спекания измельчают в тонкий порошок.

Обычный цемент (портландцемент) содержит ~60%  $\text{CaO}$  с примесями  $\text{MgO}$ , ~20%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 10%  $\text{CaSO}_4$  и других веществ. На его основе готовят строительные растворы, т.е. смеси цемента с песком и водой, и бетоны, которые содержат, кроме того, много гравия. При замешивании с водой из оксидов образуются высокомолекулярные алюмосиликаты, в которых катионы  $\text{Ca}^{2+}$  связаны в среднем с двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  каждый. В результате реакции «схватывания» строительные растворы и бетоны приобретают камнеобразное состояние. С древности в качестве вяжущего материала используется *известковый раствор* — смесь гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , песка  $\text{SiO}_2$  и воды. Он твердеет в результате взаимодействия сильного основания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с кислотными оксидами ( $\text{CO}_2$  воздуха и  $\text{SiO}_2$  песка):



## 16.6. Стронций, барий и радий

**Стронций и барий.** По химическим свойствам стронций и барий очень близки к кальцию. Почвы содержат  $2 \cdot 10^{-3}\%$  стронция и  $5 \cdot 10^{-2}\%$  бария. Среднее содержание этих элементов в живом веществе: стронция  $2 \cdot 10^{-3}\%$ , бария  $3 \cdot 10^{-3}\%$ .

Металлические стронций и барий благодаря их высокой химической активности используют в качестве газопоглотителей (геттеров) в электровакуумной технике. Их свойства как сильных восстановителей нашли применение в метал-



лургии, где их используют в качестве раскислителей — веществ, активно соединяющихся с кислородом. Оба металла используют в качестве легирующих добавок к сплавам.

Соединения стронция вводят в состав специальных стекол и в фосфоресцирующие составы. Соли стронция применяют для лечения кожных болезней. Соли обоих металлов входят в пиротехнические составы: хлорид и нитрат стронция дают в фейерверке карминово-красные огни, а нитрат и хлорат бария — зеленые. Практически нерастворимый в воде и не пропускающий рентгеновские лучи сульфат бария находит применение в рентгентехнике. Эта соль имеет белый цвет, ее используют для получения белой краски — лилопона.

В костях скелета человека в норме содержится 0,3 г стронция, и это не представляет никакой опасности. Однако при загрязнении окружающей среды солями стронция его содержание в организме может достигать опасных пределов. В этом случае поражаются костная ткань, печень и кровь. В организме стронций вытесняет цинк из соединений с белками и усиливает до патологического уровня выделение азота, серы и фосфора.

Особую опасность представляет накопление в организме радиоактивного изотопа  $^{90}\text{Sr}$ , содержание которого в природе возрастает во время испытаний ядерного оружия и при авариях на атомных электростанциях.

Растворимые соединения бария токсичны. Это объясняется тем, что вследствие близости ионных радиусов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{K}^{+}$  катион бария может замещать катион калия в биологически активных соединениях, не выполняя его функцию.

**Радий.** В течение нескольких десятилетий после его открытия в 1898 г. радий был практически единственным радиоактивным элементом, использовавшимся в медицине и промышленности. В настоящее время он практически полностью вытеснен искусственно получаемыми радиоактивными изотопами других элементов. Все соединения радия токсичны. Следы радия можно обнаружить в литосфере, гидросфере и биосфере. Вода рек, морей и океанов содержит  $10^{-13}$  г/л радия. Массовая доля радия в растениях составляет  $10^{-12}\%$ , в организмах животных —  $10^{-13}\%$ . Главными техногенными источниками радия являются производства фосфорных удобрений, цемента и сжигание угля.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Осфид магния используют для борьбы с вредителями зерна. Объясните, почему это бинарное соединение обладает пестицидным действием только во влажных помещениях. Приведите соответствующее уравнение реакции.

2. Запишите формулу комплексного соединения, которое называется тетрафторобериллат(II) калия. Укажите внешнюю и внутреннюю координационные сферы, координационное число бериллия, заряд комплексного аниона. Напишите уравнения реакций диссоциации этого соединения.

3. Для улучшения хранимости хлебных изделий и сыра используют пропионат кальция, обладающий фунгиостатическим и бактериостатическим действием. Напишите уравнения диссоциации и гидролиза этой соли.

4. Почему именно природные карбонаты (известняк, доломит) используют для устранения избыточной кислотности почв?

5. В ФРГ жесткость воды измеряют в немецких градусах жесткости ( $^{\circ}\text{DH}$ ).  $1^{\circ}\text{DH}$  соответствует  $0,01 \text{ г CaO}$  в  $1 \text{ л}$  воды. Переведите немецкий градус жесткости в ммоль/л.

6. Почему кальций, а не магний играет главную роль в регуляции многих биохимических процессов клетки?

# Глава 17

## ЭЛЕМЕНТЫ 13-Й ГРУППЫ: БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства бора, алюминия и их важнейших соединений (оксида бора, борных кислот и их солей, оксида, метегидроксида, гидроксида алюминия, солей алюминия);

**уметь**

- находить массовую долю оксидов бора и алюминия в соединениях;

**владеть**

- представлениями об особенностях строения и поведения в растворах аквакатиона алюминия, о роли бора как микроэлемента, о почвообразующей роли соединений алюминия.

---

### 17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов 13-й группы

В отличие от рассмотренных ранее 1-й и 2-й групп, образованных только металлами, в состав 13-й группы наряду с металлами *алюминием* Al, *галлием* Ga, *индием* In и *таллием* Tl входит и неметалл — *бор* В. Это проявление быстрого нарастания неметаллических свойств у элементов второго периода по мере увеличения порядкового номера.

**Распространение в природе.** Все элементы 13-й группы за исключением индия встречаются в природе только в виде соединений.

По содержанию в земной коре выделяется алюминий (табл. 17.1), которой по распространенности занимает третье место среди всех элементов (после кислорода и кремния) и первое место среди металлов. Алюминий входит в состав самых распространенных в земной коре минералов — алюмосиликатов. К ним относятся *полевые шпаты* — *натриевый*

Таблица 17.1

**Распространенность и типы природных соединений  
элементов 13-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
B	$5 \cdot 10^{-3}$	Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Строение биологически активных соединений не установлено. Жизненно необходимый микроэлемент для растений
Al	8,8	Полевые шпаты $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , слюды, боксит	Биологическая роль не выявлена. Почвообразующий элемент
Ga	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Галлит $\text{CuGaS}_2$	Биологическая активность не выявлена. Токсичен
In	$1 \cdot 10^{-5}$	Рокезит $\text{CuInS}_2$ , индит $\text{FeIn}_2\text{S}_4$	То же
Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	Лорандит $\text{TlAsS}_2$	То же

*полевой шпат (альбит)*  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , *кальциевый полевой шпат (анортит)*  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , *калиевый полевой шпат (ортоклаз)*  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и *слюды* — *биотит*  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$  и *мусковит*  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ .

Повсеместно распространены *глины* — продукты выветривания горных пород, содержащих полевые шпаты. Алюминий входит в состав множества других почвообразующих минералов. Для промышленности наибольшее значение из всех минералов алюминия имеют *бокситы* — основное сырье для получения металлического алюминия. Бокситы представляют собой смеси гидроксидов и метагидроксидов алюминия.

Других элементов этой группы в земной коре значительно меньше. Бор образует больше 80 собственных минералов, из которых важнейшими являются: *бура*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и *кернит*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Минералы галлия, индия и особенно таллия очень редки.

**Свойства атомов.** Энергии ионизации изменяются в 13-й группе немонотонно (табл. 17.2). Это объясняется строением электронных оболочек атомов. Хотя электронные формулы валентных подуровней одинаковы для всех элементов группы  $ns^2np^1$ , строение электронных остовов их атомов сильно различается. В отличие от металлов 1-й и 2-й групп, у ко-

Таблица 17.2

## Характеристики свойств элементов 13-й группы

Свойства	B	Al	Ga	In	Tl
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Конфигурации валентных подуровней	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Энергии ионизации, кДж/моль:					
<i>I</i> <sub>1</sub>	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
<i>I</i> <sub>2</sub>	2427,0	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
<i>I</i> <sub>3</sub>	3659,8	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
Электроотрицательность	2,04	1,61	1,81	1,78	1,62
Степени окисления*	-3, +3	+3, +1	+3, +1	+3, +1	+1, +3
Ионный радиус катиона M <sup>3+</sup> , пм	41	67,5	76	94	102,5
Основные типы гибридизации	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основные геометрические формы соединений	Треугольник, тетраэдр	Треугольник, тетраэдр, октаэдр			
Металлический радиус, пм	79,4	143	122	162	170
Тип кристаллической решетки	β-ромбоэдрическая	Кубическая гранецетрированная	Ромбическая	Тетрагональная гранецетрированная	Гексагональная плотнейшая упаковка
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,35	2,699	5,097	7,31	11,849
Температура плавления, °C	2074	660,4	29,8	156,8	303,6
Температура кипения, °C	3658	-2500	2403	2024	1457

\* В табл. 17.2 и в аналогичных ей подчеркнуты устойчивые степени окисления.

торых атомные остовы описываются электронными формулами, характерными для атомов благородных газов, в 13-й группе такие остовы имеют только бор и алюминий. У галлия и индия атомные остовы завершаются заполненными *d*-подуровнями, а у таллия — *d*- и *f*-подуровнями.

Электроотрицательности элементов в 13-й группе также изменяются немонотонно: наибольшая электроотрицательность — у бора, наименьшая — у алюминия.

В соединениях для всех элементов 13-й группы, кроме таллия, характерна степень окисления +3, таллий в большинстве соединений проявляет степень окисления +1.

**Химические свойства.** Бор образует преимущественно ковалентные связи. Степень ионности его наиболее полярной связи B—F равна 60%. Связи с самой высокой ионностью образует алюминий, так как его электроотрицательность наименьшая в подгруппе. Степень ионности связи Al—F равна 80%, а связи Al—O ~60%. Значительная ионность, ненасыщаемость связей означает, что их нельзя характеризовать средними значениями их энергий. Кроме того, ненасыщенность связей приводит к разнообразию координационных сфер. Например,  $\text{Al}^{3+}$  образует тетраэдры  $\text{AlO}_4^{5-}$ , октаэдры  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и кубические структуры с восемью атомами кислорода в вершинах куба и катионом  $\text{Al}^{3+}$  в его центре.

Связи со значительной степенью ионности у бора и алюминия оказываются и наиболее прочными. Поэтому самые распространенные и важные соединения бора — это кислоты и соли, в которых его атом окружен тремя ( $sp^2$ -гибридизация) или четырьмя ( $sp^3$ -гибридизация) атомами кислорода. Эти связи имеют степень ионности около 40%.

Катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  образуют преимущественно солеобразные соединения, а также разнообразные комплексные соединения, в том числе аквакомплексы, например  $\text{Al}^{3+}$  образует аквакатион  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Сочетание термодинамических свойств металлов и их аквакатионов таково, что сильным восстановителем в водных растворах среди элементов 13-й группы является только алюминий.

## 17.2. Бор

**Элементное состояние.** Известно более 10 аллотропных модификаций бора, в том числе и аморфная форма. Наиболее устойчива кристаллическая  $\beta$ -ромбоэдрическая модифи-

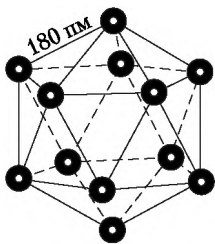
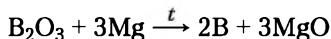


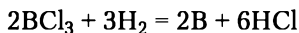
Рис. 17.1. Элементарная ячейка структуры бора — икосаэдр

кация, свойства которой приведены в табл. 17.2. Все другие модификации бора термодинамически менее устойчивы и переходят в  $\beta$ -ромбоэдрическую при температурах выше  $1500^{\circ}\text{C}$ . Кристаллические решетки всех модификаций бора состоят из структурных единиц, имеющих форму правильного двадцатигранника (икосаэдра), образованного из 12 атомов бора (рис. 17.1). Атомы бора внутри одного икосаэдра и икосаэдры между собой связаны очень прочно, поэтому кристаллический бор имеет высокие температуры плавления и кипения, а также большую твердость. Тверже него из простых веществ только алмаз. Бор — полупроводник.

**Получение.** Бор можно получить в аморфной форме или в одной из кристаллических модификаций в зависимости от температуры, при которой происходит реакция. При самой низкой температуре ( $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ) образуется аморфная форма путем восстановления оксида бора сильными восстановителями-металлами:

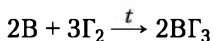


Кристаллический бор получают восстановлением хлорида или фторида бора водородом:



или разложением галогенидов бора или  $\text{B}_2\text{H}_6$  при температурах от  $1000$  до  $1500^{\circ}\text{C}$

**Химические свойства.** При обычных условиях *элементный бор* (в особенности кристаллический) *химически инертен* и взаимодействует только с фтором. При высоких температурах ( $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ) он реагирует с другими галогенами с образованием галогенидов бора:



где  $\text{Г} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ .

При высоких температурах бор окисляется также кислородом, серой, азотом и фосфором с образованием бинарных соединений, в которых он, как и в галогенидах, проявляет степень окисления  $+3$ .

При температурах выше 1000°С бор взаимодействует с кремнием с образованием боридов кремния, а при температурах выше 2000°С он реагирует с углеродом с образованием *карбидов* бора. С водородом бор не взаимодействует, поэтому получение гидридов бора прямым синтезом из элементов невозможно. При высоких температурах бор реагирует с большинством металлов и образует *бориды*. В табл. 17.3 приведены формулы боридов бериллия, магния и алюминия.

Таблица 17.3

**Бинарные соединения бора и их значения  $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$  (кДж /моль)**

					B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г) 89,6
BeB <sub>2</sub> (к) -65		B <sub>4</sub> C(к) -38,3	BN(к) -228	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к) -1193	BF <sub>3</sub> (г) -1120
MgB <sub>2</sub> (к) -100,3	AlB <sub>12</sub> (к) -236,3	B <sub>4</sub> Si(к) > 0	BP(к) -94,8	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к) -238	BCl <sub>3</sub> (г) -389

На чистый элементный бор не действуют кипящие хлороводородная и фтороводородная кислоты, однако он окисляется газообразными HF и HCl при температурах выше 500°С с выделением водорода. Горячие кислоты-окислители — концентрированная азотная и хромовая кислоты, а также «царская водка» медленно окисляют бор до борной кислоты. При сплавлении бора с щелочами в присутствии кислорода образуются *бораты*.

**Бинарные соединения.** С подавляющим большинством элементов бор образует термодинамически устойчивые соединения (см. табл. 17.3). Исключение составляют многочисленные и разнообразные по строению молекул гидриды этого элемента.

**Гидриды.** Соединения бора с водородом называют также боранами или бороводородами. Все они термодинамически неустойчивы, имеют очень большие энтальпии сгорания и чрезвычайно токсичны.

Гидрид бора, отвечающий простейшей формуле BH<sub>3</sub>, в обычных условиях не существует. Однако известно несколько десятков соединений бора с водородом более сложного состава, самое простое из которых *диборан* отвечает формуле B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Для молекул гидридов бора, в том числе и для молекулы диборана, характерен дефицит электронов (см. с. 191).

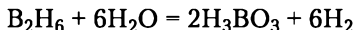
При нагревании без доступа воздуха бораны разлагаются на бор и водород, что используется для получения чистого



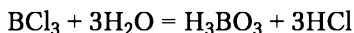
элементного бора. На воздухе они воспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты:



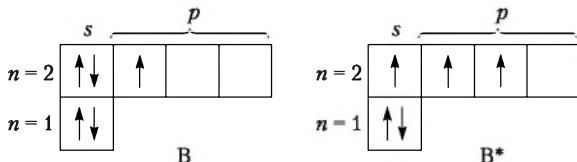
При взаимодействии боранов с водой образуется борная кислота и выделяется водород:



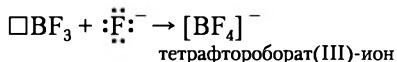
**Галогениды.** При обычных условиях галогениды бора находятся в разных агрегатных состояниях: *фторид бора*  $\text{BF}_3$  и *хлорид бора*  $\text{BCl}_3$  — газы, *бромид бора*  $\text{BBr}_3$  — жидкость, *иодид бора*  $\text{BI}_3$  — твердое вещество. Все галогениды бора гидролизуются:



Молекулы галогенидов бора имеют форму плоского треугольника с углом ГВГ (где Г — галоген)  $120^\circ$  (рис. 17.2), что объясняется переходом одного из электронов с  $2s$ -подуровня на подуровень  $2p$ :



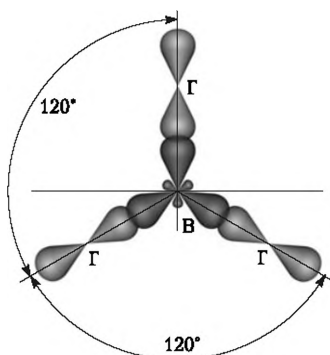
и  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей атома бора. Наличие свободной орбитали придает галогенидам бора акцепторные свойства. При взаимодействии с электроно-донорными частицами галогениды бора образуют комплексные соединения:



При заполнении электронами всех четырех орбиталей атома бора происходит  $sp^3$ -гибридизация, поэтому комплексные соединения имеют тетраэдрическое строение. Этот тип гибридизации характерен для всех комплексных соединений, в которых бор играет роль комплексообразователя.

Кроме тригалогенидов, известны галогениды, состав которых описывается формулами  $\text{B}_2\text{H}_4$ ,  $\text{B}_4\text{H}_4$  и  $\text{B}_8\text{H}_8$ . В молекулах этих галогенидов имеются связи B—B.

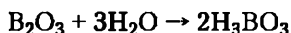
**Оксид.** Обычно оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  находится в стеклообразном состоянии. Это бесцветное хрупкое вещество. Стеклообразный  $\text{BO}_3$  имеет слоистую структуру. Слои состоят из



*Рис. 17.2. Схема перекрывания  $sp^2$ -гибридных орбиталей атома бора и негибридизованных  $p$ -орбиталей трех атомов галогенов*

правильных треугольников  $BO_3$  с атомом бора в центре, связанных между собой общими атомами кислорода.

*Оксид бора — кислотный оксид.* При взаимодействии с водой он образует ортоборную кислоту:



**Сульфид.** Как и оксид, сульфид бора  $B_2S_3$  обычно существует в стеклообразном состоянии. Кристаллический сульфид бора имеет слоистую структуру. Слои образованы циклами, состоящими из четырех ( $B_2S_2$ ) или шести ( $B_3S_3$ ) атомов. Циклы связаны друг с другом общими атомами серы.

**Нитрид.** Известны три кристаллические модификации нитрида бора  $BN$ . Все они химически инертны. При обычных условиях устойчива сходная по структуре с графитом слоистая модификация. Слои состоят из связанных между собой шестичленных циклов  $B_3N_3$ . Эту модификацию нитрида бора используют для изготовления огнеупорных материалов и как сухую смазку в подшипниках. Две другие кристаллические модификации получаются из графитоподобной при высоких давлениях. По твердости они близки к алмазу (одна из них имеет алмазоподобную структуру) и применяются как сверхтвердые абразивные материалы.

**Фосфид и арсенид.** Фосфид бора  $BP$  и арсенид бора  $BA_3$  имеют алмазоподобную структуру и высокую химическую стойкость. Оба вещества — высокотемпературные полупроводники.

**Карбиды.** Это кристаллические вещества, имеющие сложную структуру и отличающиеся высокой химической устойчивостью. Они не взаимодействуют с водой и с раство-

рами кислот и щелочей. Их используют для изготовления жаропрочной керамики и в ядерной энергетике.

**Бориды.** Соединения бора с более электроотрицательными, чем бор, элементами называют боридами. Бор может образовывать с одним и тем же элементом несколько боридов разного состава. Некоторые бориды применяют как жаропрочные, износостойкие или нейтронопоглощающие материалы.

**Борные кислоты, бораты.** Важнейшие из кислот бора — ортоборная и метaborная — представляют собой бесцветные кристаллические вещества. В водных растворах устойчива только ортоборная кислота: все другие борные кислоты, присоединяя воду, превращаются в нее.

**Ортоборная кислота.** Часто ортоборную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$  называют просто борной кислотой. Это бесцветное кристаллическое вещество. Слоистая структура кристаллов обусловлена образованием водородных связей между молекулами  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей атома бора (рис. 17.3). Слои соединены между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Расстояние между слоями очень велико: 318 пм.

*Ортоборная кислота — слабая кислота ( $K = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ).* В отличие от обычных кислот она не отщепляет катион  $\text{H}^+$ , а вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ :

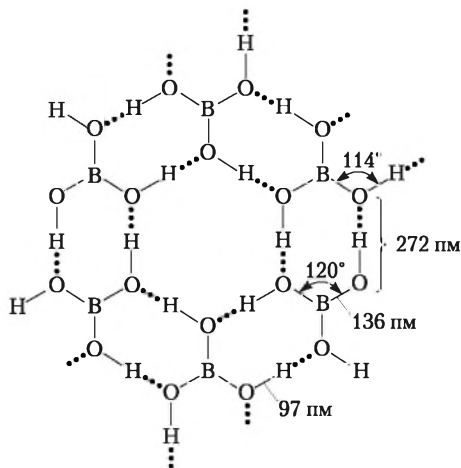
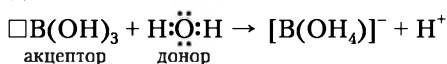
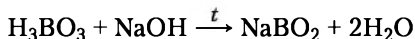


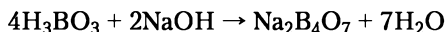
Рис. 17.3. Часть слоя в структуре ортоборной кислоты

Образующийся при этом тетрагидроксоборат(III)-ион имеет форму тетраэдра с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей атома бора.

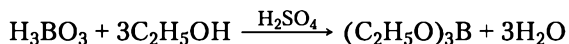
При нейтрализации ортоборной кислоты не образуются ортобораты, содержащие ион  $\text{BO}_3^{3-}$ , а получают *метабораты*, например метаборат натрия:



или соли полиборных кислот, например тетраборат натрия:



Со спиртами в присутствии серной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  образует летучие эфиры, при горении которых пламя окрашивается в зеленый цвет:

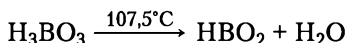


Эту реакцию используют в аналитической химии для обнаружения борной кислоты и боратов.

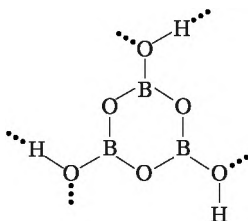
Ортоборная кислота слабо токсична для теплокровных животных и человека. Она не имеет противоядий и медленно выводится из организма. Ее использование в качестве антисептического средства для детей и кормящих матерей запрещено в нашей стране с 1987 г.

В природе ортоборная кислота встречается в виде минерала *сассолина*.

**Метаборная кислота.** Бесцветная кристаллическая метаборная кислота  $\text{HBO}_2$  образуется при частичном обезвоживании ортоборной кислоты

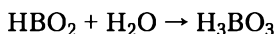


$\text{HBO}_2$  — простейшая формула, общая для трех различных кристаллических модификаций метаборной кислоты. Одна из этих кристаллических модификаций имеет слоистую структуру, состоящую из молекул  $(\text{HBO}_2)_3$ , объединенных водородными связями:

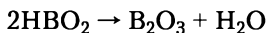


Другие кристаллические модификации имеют более сложное строение.

При взаимодействии с водой метаборная кислота легко превращается в ортоборную:

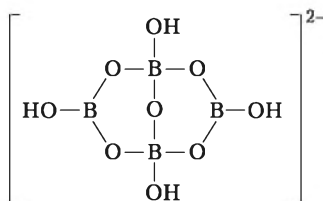


При полном обезвоживании метаборной кислоты получается оксид бора:



**Полиборные кислоты.** В водных растворах, по-видимому, существуют полиборные кислоты, например тетраборная кислота  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , которые не могут быть выделены в свободном состоянии.

**Бораты.** Соли борных кислот объединяют под общим названием бораты. Наибольшее применение находит декагидрат тетрабората натрия (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — бесцветное кристаллическое вещество, в структуре которого присутствует циклический анион:



Поэтому формулу этой соли правильнее записывать так:  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . С помощью водородных связей такие циклические анионы объединяются в цепи. Гидратированные катионы натрия также образуют цепи из октаэдров  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , имеющих общие ребра, поэтому в буре на один катион натрия приходится четыре молекулы воды. Водные растворы тетрабората натрия имеют щелочную реакцию и проявляют буферные свойства. Тетраборат натрия используют в производстве боросиликатных стекол, глазурей, эмалей и моющих средств, в качестве антисептического средства, как консервант при обработке кож.

**Бор в сельском хозяйстве.** Среднее содержание бора в почвах ( $1 \cdot 10^{-3}\%$ ) и в растениях ( $1 \cdot 10^{-4}\%$ ) невелико, но достаточно, чтобы бор оказывал большое влияние на развитие растений. Поэтому бор относится к числу жизненно важных микроэлементов. Хотя формы биосоединений и механизм биологической активности бора не установлены, показано,

что в растительных клетках большая часть бора сосредоточена в клеточных стенках. Бораты ингибируют некоторые ферментативные реакции, при недостатке бора происходит разрушение мембран, бор оказывает большое влияние на метаболизм и транспорт углеводов. При недостатке бора у растений отмирают точки роста, проявляется некроз тканей, при отсутствии бора в почве растения не дают семян.

Для устранения дефицита бора используют *борные удобрения*, в качестве которых выступают ортоборная кислота, бура и бормагниевые удобрения. Последние являются отходами в производстве  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Путем введения добавок ортоборной кислоты, буры, метабората кальция  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или концентратов борсодержащих руд к минеральным удобрениям в процессе их производства получают борные суперфосфаты, борнитроаммофоску и бораммофос.

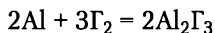
Избыточное содержание бора в почвах так же нежелательно, как и недостаток, потому что оно вызывает заболевания растений. При высоких концентрациях бора в кормах наблюдаются энтериты животных.

### 17.3. Алюминий

**Элементное состояние.** Алюминий — легкоплавкий серебристый металл малой плотности, обладает высокой электрической проводимостью и пластичностью. От взаимодействия с кислородом, парами воды и углекислым газом атмосферы алюминий защищен плотной оксидной пленкой.

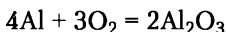
**Получение.** Алюминий получают электролизом раствора глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленном криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

**Химические свойства.** Алюминий — химически активный металл, сильный восстановитель. При комнатной температуре он реагирует с хлором, бромом и иодом, а при  $600^\circ\text{C}$  — с фтором с образованием галогенидов (хлорида, бромида, иодида и фторида) алюминия:



где  $\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

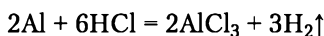
После удаления защитной оксидной пленки алюминий интенсивно окисляется, образуя оксид алюминия:



При нагревании алюминий реагирует с серой, селеном и теллуром, образуя *сульфид*  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , *селенид*  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  и *теллурид*  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  алюминия. Реакции с селеном и теллуром сопровожда-

ются взрывом. При более высоких температурах он взаимодействует с азотом и фосфором, давая соответственно *нитрид* AlN и *фосфид* AlP алюминия. В условиях высокой температуры при взаимодействии с углеродом образуется *карбид* алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. С кремнием и рядом металлов алюминий образует сплавы. Расплавленный алюминий реагирует с бором с образованием *боридов* AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub>. С молекулярным водородом алюминий не реагирует.

**Алюминий — амфотерный металл.** В этом проявляется его сходство с бериллием. Поведение алюминия при взаимодействии с кислотами определяется наличием оксидной пленки. Он активно реагирует с хлороводородной кислотой, которая разрушает защитную оксидную пленку:



медленно взаимодействует с растворами азотной и серной кислот средней концентрации, но весьма устойчив по отношению к разбавленным и концентрированным растворам серной кислоты и не взаимодействует с сильно разбавленной и концентрированной азотной кислотой, которая стабилизирует оксидную пленку. Алюминий не растворяется в ортофосфорной кислоте. Будучи амфотерным металлом, алюминий реагирует не только с кислотами, разрушающими оксидную пленку, но и с растворами щелочей:



После удаления оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:



**Бинарные соединения.** Сравнивая значения  $\Delta G_f^\circ$ , 298 важнейших бинарных соединений алюминия (табл. 17.4), можно отметить, что наиболее прочные связи алюминий образует с кис-

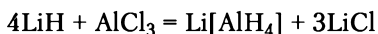
Таблица 17.4

**Бинарные соединения алюминия и их значения  $\Delta G_f^\circ$ , 298 (кДж/моль)**

				(AlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (ам) +46
AlB <sub>12</sub> (к) -236,3	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (к) -196	AlN(к) -287,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к) -1582	AlF <sub>3</sub> (к) -1431
		AlP(к) -178,7	Al <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (к) -492	AlCl <sub>3</sub> (к) -629

лородом и фтором. Однако фтора в природе по сравнению с кислородом немного, поэтому соединения со связями Al—F встречаются редко, подавляющее большинство природных соединений алюминия содержит связи Al—O.

**Гидрид.** Твердый нелетучий полимерный гидрид алюминия (алан)  $(\text{AlH}_3)_n$  нельзя синтезировать из простых веществ. Получают его косвенным путем, например, при добавлении хлорида алюминия к раствору алюмогидрида лития  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  в эфире. Алюмогидрид (аланат) лития можно получить, например, при взаимодействии гидрида лития с хлоридом алюминия в эфире:

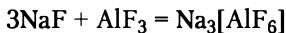


Известны алюмогидриды большинства металлов. Все они проявляют восстановительные свойства, легко окисляются кислородом. При повышении температуры и при взаимодействии с водой они разлагаются, выделяя  $\text{H}_2$ .

**Галогениды.** Соединения алюминия с галогенами разнообразны по структурам и по химическому поведению.

**Фторид алюминия**  $\text{AlF}_3$  существенно отличается от других галогенидов этого металла. Это бесцветное кристаллическое термодинамически устойчивое соединение с преобладанием ионного характера связи. Прочность кристаллической структуры, обусловленная интенсивным электростатическим взаимодействием небольших по размерам ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ , а также большим зарядом катиона, является причиной малой растворимости фторида алюминия в воде. При температуре  $1270^\circ\text{C}$   $\text{AlF}_3$  возгоняется, т.е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. В парах существуют плоские треугольные молекулы  $\text{AlF}_3$ .

При взаимодействии с фторидами щелочных металлов  $\text{AlF}_3$  образует комплексные соли, кристаллическая структура которых содержит гексафтороалюминат(III)-ионы  $\text{AlF}_6^{3-}$  с  $sp^3d^2$ -гибридизацией электронных орбиталей атома алюминия:



Наиболее известным из подобных соединений является гексафтороалюминат натрия, который встречается в природе в виде минерала *криолита*.

В молекулах остальных галогенидов алюминия — *хлорида алюминия*  $\text{AlCl}_3$ , *бромид алюминия*  $\text{AlBr}_3$  и *йодида алюминия*  $\text{AlI}_3$  — преобладает ковалентный характер связи. Эти вещества легко переходят в газообразное состояние с образованием



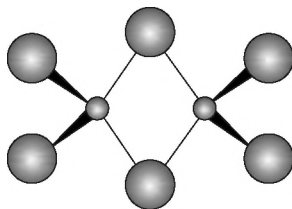


Рис. 17.4. Строение димеров  $\text{Al}_2\Gamma_6$ , где  $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ :

большой кружок — атом галогена, малый кружок — атом алюминия

димерных молекул  $\text{Al}_2\Gamma_6$ , строение которых показано на рис. 17.4. Из таких же димеров, связанных слабыми силами Ван-дер-Ваальса, состоят кристаллы бромиды и иодида алюминия. При нагревании паров димеры распадаются с образованием молекул  $\text{Al}\Gamma_3$ , имеющих форму плоского треугольника подобно галогенидам бора (см. рис. 17.2).

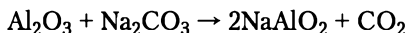
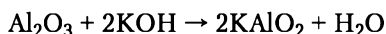
Растворение кристаллических  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{AlI}_3$  в воде происходит с выделением большого количества теплоты и сопровождается сильным, но обратимым гидролизом. При кристаллизации из водных растворов галогениды алюминия выделяются в виде кристаллогидратов:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_3$ .

**Оксид.** Бинарное соединение алюминия с кислородом (глинозем)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  известно в нескольких кристаллических модификациях и в аморфном состоянии. *Оксид алюминия — амфотерный оксид.*

Из кристаллических модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  единственной устойчивой вплоть до температуры плавления ( $2044^\circ\text{C}$ ) является  $\alpha$ -форма, которая в природе образует минерал *корунд*. В кристаллах  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы алюминия занимают  $2/3$  октаэдрических пустот этой упаковки, а  $1/3$  пустот остается незанятой. В результате координационное число каждого атома алюминия равно 6, т.е. он находится в центре октаэдра, образованного шестью атомами кислорода. Благодаря прочности этой кристаллической структуры  $\alpha$ -форма оксида алюминия — чрезвычайно твердое и тугоплавкое вещество.

Химическая устойчивость оксида алюминия, получаемого в лаборатории и промышленности, зависит от температуры его получения. Чем выше эта температура, тем ниже химическая активность оксида алюминия. Природный корунд и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ , при обычных условиях негигроскопичны и не реагируют с водой

и кислотами. Лишь при температурах около 1000°С они взаимодействуют, проявляя амфотерные свойства, с гидроксидами и карбонатами щелочных металлов и образуют *алюминаты*:



Алюминаты рассматривают как соли метаалюминиевой кислоты  $\text{HAlO}_2$ , но ионы состава  $\text{AlO}_2^-$  реально не существуют ни в твердых алуминатах, ни в растворах. При растворении в воде алуминаты гидролизуются с образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$  образуется на одной из стадий переработки бокситов в глинозем,  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{KAlO}_2$  используют для проклеивания бумаги и протравливания тканей.

При нагревании происходит также медленная реакция между оксидом алюминия,  $\text{SiO}_2$  и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, приводящая к образованию *алюмосиликатов*.

Полученный при температурах 500—600°С  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не только вступает во все перечисленные выше реакции, но и реагирует с растворами кислот и сильных оснований.

Большую химическую активность, чем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , проявляет  $\gamma$ -форма оксида алюминия. Она гигроскопична (легко поглощает воду) и реагирует с растворами кислот и оснований. В отличие от  $\alpha$ -формы атомы кислорода в кристаллах  $\gamma$ -формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуют не гексагональную, а кубическую плотнейшую упаковку, в пустотах которой располагаются атомы алюминия. Некоторые пустоты остаются незаполненными. Образуется  $\gamma$ -форма в результате обезвоживания мегагидроксида алюминия (бёмита) при невысокой температуре (около 450°С). При нагревании до температур, превышающих 1200°С,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  необратимо переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

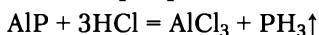
*Аморфный оксид алюминия (алюмогель)* отличается способностью быстро поглощать влагу. Получают его медленным (в течение 1—2 сут.) обезвоживанием гидроксида алюминия при температурах ниже 35°С. Имеющий большое число пор алюмогель, поглощая влагу, не набухает. Используется алюмогель для осушки газов, осветления растворов в сахарном производстве.

**Сульфид.** При взаимодействии с водой сульфид алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$  полностью гидролизуется:



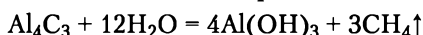
**Нитрид.** В очень твердом, близком по кристаллической структуре к алмазу, нитриде алюминия  $\text{AlN}$  каждый атом алюминия окружен тетраэдром из атомов азота. В обычных условиях  $\text{AlN}$  устойчив к действию почти всех кислот и щелочей. Кислородом воздуха он окисляется только при температурах около  $1000^\circ\text{C}$ . Используя твердость и химическую инертность  $\text{AlN}$ , из него изготавливают тигли, износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия.

**Фосфид.** Менее устойчивый, чем нитрид, фосфид алюминия  $\text{AlP}$  в разбавленной хлороводородной кислоте медленно разлагается с выделением фосфина:



$\text{AlP}$  — полупроводниковый материал. В сельском хозяйстве его используют в качестве компонента фунгицидов для обеззараживания зернохранилищ.

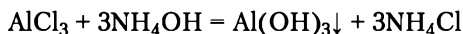
**Карбид.** В противоположность  $\text{AlN}$  карбид алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  мгновенно разлагается водой с образованием метана:



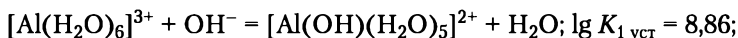
**Бориды.** Бинарные соединения алюминия с бором — бориды  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  — термически и химически устойчивые вещества. Они не реагируют ни с водой, ни с кислотами.

**Гидроксид алюминия.** Формулой  $\text{Al}(\text{OH})_3$  можно описать состав четырех кристаллических модификаций — моноклинного гиббсита (гидрагиллита), триклинного гиббсита, байерита, нордстрандита, а также аморфной формы.

**Аморфный гидроксид алюминия** образуется в виде студенистого белого осадка (геля) в результате реакции в растворе между солью алюминия и слабощелочным раствором аммиака:



Следует отметить, что приведенное уравнение не отражает сложный механизм многостадийного процесса образования полимерного гидроксида алюминия, а его истинный состав правильнее описывает формула  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . На самом деле появление в растворе гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, входящих в состав первичной гидратной оболочки катиона  $\text{Al}^{3+}$ , и в растворе появляются комплексные ионы, содержащие в качестве лигандов не только молекулы воды, но и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ :



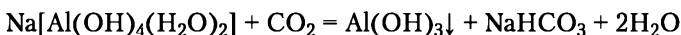
Наряду с образованием гидроксокомплексов происходит их полимеризация, в результате которой в растворе появляются многоядерные комплексные ионы (см. гл. 13, параграф 13.4).

Увеличение числа гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в составе комплексов и слияние комплексов во все более крупные многоядерные образования приводит к появлению в растворе аморфного осадка гидроксида алюминия:



Все кристаллические модификации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  состоят из слоев, построенных из октаэдров  $\text{Al}(\text{OH})_6$  (рис. 17.5). В центре каждого октаэдра располагается катион  $\text{Al}^{3+}$ , а в вершинах — шесть гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . Каждый из октаэдров соединен с другими октаэдрами тремя общими ребрами. Таким образом, у двух соседних октаэдров два атома кислорода общие, другими словами, каждая пара катионов алюминия связана двумя кислородными мостиками  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ . Структуры различных кристаллических модификаций гидроксида алюминия различаются способами наложения слоев.

*Моноклинный гиббсит* образуется при медленном пропускании газообразного оксида углерода(IV) в раствор гидроксиалюминатов щелочных металлов, т.е. при очень осторожном снижении pH этих растворов:



*Байерит* образуется при быстром пропускании  $\text{CO}_2$  в раствор гидроксиалюминатов щелочных металлов. *Нордстрандит* образуется при старении гелей аморфного гидроксида алюминия.

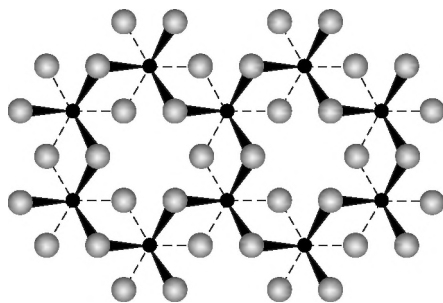
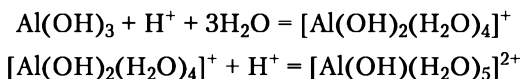


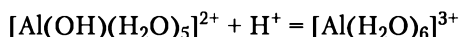
Рис. 17.5. Фрагмент слоя в кристаллических модификациях гидроксида алюминия:

темные кружки обозначают атомы алюминия, светлые — гидроксид-ионы. Связи  $\blacktriangleright$  находятся над плоскостью атомов алюминия, связи  $---$  находятся под ней

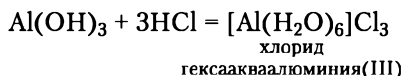
*Гидроксид алюминия — амфотерное основание.* Наибольшую химическую активность проявляет аморфный гидроксид алюминия. В реакциях с кислотами гидроксид алюминия растворяется в результате образования координационных сфер, содержащих больше молекул воды, чем гидроксид-ионов:



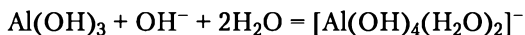
Цепочка превращений заканчивается образованием аквакатиона алюминия:



С учетом этого реакцию растворения аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  хлороводородной кислотой можно записать так:



В реакциях со щелочами гидроксид алюминия растворяется в результате образования комплексного тетрагидроксо-диакваалюминат(III)-иона:

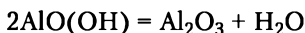


**Метагидроксид алюминия.** При нагревании до  $180^\circ\text{C}$  кристаллические модификации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  теряют воду и превращаются в *бёмит* — кристаллическую модификацию метегидроксида алюминия  $\text{AlO}(\text{OH})$ :



В природе существует еще одна модификация этого соединения: *диаспор*.

Бёмит при нагревании выше  $300^\circ\text{C}$  теряет воду и превращается в  $\gamma$ -форму оксида алюминия, а диаспор при  $420^\circ\text{C}$  — в  $\alpha$ -форму оксида алюминия (корунд). Оба процесса можно описать одним уравнением:



Все кристаллические модификации гидроксида и метегидроксида алюминия входят в состав бокситов.

**Аквакатион алюминия.** Катион алюминия в воде подвергается сильной гидратации. При образовании его первичной гидратной оболочки, состоящей из шести молекул воды, образуется очень прочный аквакатион  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , имеющий форму октаэдра.

Водные растворы, в которых присутствуют гидратированные катионы алюминия, имеют кислую реакцию, вследствие гидролиза по катиону:



**Соли кислородсодержащих кислот.** Алюминий образует соли с большинством кислородсодержащих кислот. Наибольшее значение из них имеют нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Их получают действием соответствующих сильных кислот на гидроксид алюминия. Растворы этих солей имеют кислую реакцию из-за гидролиза по катиону. Из водных подкисленных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

**Ортофосфат алюминия**  $\text{AlPO}_4$  — бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде.

В промышленности используют *алюмокалиевые*  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и *алюмоаммонийные*  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  *квасцы* — двойные сульфаты, содержащие в кристаллической структуре наряду с катионом алюминия еще и однозарядный катион, который оказывает большое влияние на свойства квасцов. Квасцы хорошо растворяются в воде и легко кристаллизуются из водных растворов.

**Комплексные соединения.** Малый радиус и большой положительный заряд катиона  $\text{Al}^{3+}$  служат причиной того, что он является активным комплексообразователем. Если донорные атомы невелики (O, F, N), то алюминий проявляет координационное число 6 и образует октаэдрические комплексные ионы, например  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Если же донорные атомы имеют значительные радиусы, то в расплавах и в неводных растворителях образуются тетраэдрические анионы типа  $[\text{AlCl}_4]^-$  и  $[\text{AlBr}_4]^-$ , в которых координационное число алюминия равно 4:



Подобные комплексы неустойчивы в водных растворах, значения констант их устойчивости невелики.

Наибольшей устойчивостью в воде обладают комплексные соединения с анионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и с полидентатными O- и N-донорными лигандами. Ниже приведены значения логарифмов общих констант устойчивости  $\lg \beta$ , характеризу-

ющие комплексные анионы, в которых у катиона  $Al^{3+}$  четыре или все шесть координационных мест заняты донорными атомами лигандов.

Комп- лексные анионы	$[Al(OH)_4]^-$	$[Al(SO_4)_2]^-$	$[AlF_6]^{3-}$	$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$	$[Al(ЭДТА)]^-$
$lg \beta_4$	33,0	5,1	18,53	13,0	—
$lg \beta_6$	—	—	20,67	16,3	16,5

Еще более устойчивые комплексные соединения образует катион  $Al^{3+}$  с некоторыми полидентатными лигандами биогенного происхождения. Так, например, комплекс с тремя молекулами глутаминовой кислоты имеет  $lg \beta = 38,7$ , а комплексы с полифенолами — еще большую прочность. Существование подобных комплексов в почвенных растворах может способствовать подвижности алюминия.

**Алюминий в природе и промышленности.** Алюминий входит в состав тканей и межклеточных растворов растений и животных, хотя ни его роль в метаболизме организмов, ни формы соединений, обладающих биологической активностью, не выявлены. Ежедневно человек потребляет с пищей около 40 мг алюминия. Избыток алюминия в пище нарушает процесс всасывания фосфатов в кишечнике из-за образования нерастворимого  $AlPO_4$ .

При концентрациях катионов  $Al^{3+}$ , достигающих нескольких микромолей в литре, они медленно и необратимо накапливаются в долгоживущих клетках — нейронах и клетках костной ткани. В ядрах нейронов катионы алюминия связываются с ДНК, образуя прочные связи с фосфатными группами. Признаки отравления алюминием отмечены у больных с хронической почечной недостаточностью и у детей, которые принимают лекарства, содержащие гидроксид алюминия. У здоровых людей алюминий выводится почками с мочой.

Растения усваивают алюминий из почв, где он содержится в виде большого числа разнообразных соединений. Среднее содержание алюминия в почвах составляет 7,1%, что позволяет отнести его наряду с кислородом, кремнием и углеродом к числу важнейших почвообразующих элементов.

Самыми распространенными соединениями алюминия в почвах являются алюмосиликаты и силикаты алюминия: полевые шпаты, слюды, глинистые минералы, рассматриваемые в следующей главе. Среди минералов, образуемых алюминием, по распространенности выделяется гиббсит (гид-

паргиллит)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Метагидроксиды с общей формулой  $\text{AlO}(\text{OH})$  — бёмит и диаспор — в почвах встречаются реже.

Содержание, а также формы соединений, в виде которых алюминий присутствует в почвенных растворах, определяются в первую очередь их значениями pH. Если в почвенных растворах нейтральных почв содержание алюминия равно примерно 0,4 мг/л, то в кислых почвах оно резко возрастает и при pH 4,4 составляет 5,7 мг/л. Подвижные формы алюминия быстро поглощаются растениями, поэтому на кислых почвах часто проявляется его вредоносность или даже токсичность для растений. В интервале pH от 4 до 9 могут одновременно присутствовать частицы различного состава:  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_8]^+$ . В составе всех этих многоядерных комплексов присутствуют не отмеченные в формулах молекулы воды. Алюминий может образовывать соединения с органическими компонентами почв, имеющими карбоксильные и фенольные функциональные группы.

С фосфат-ионами алюминий образует трудно растворимые соединения, в частности *вариазит*  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , что может затруднять фосфатное питание растений и приводить к непроизводительным затратам фосфорных удобрений.

По масштабам производства алюминий занимает среди металлов второе место после железа. Прежде всего алюминий и его сплавы широко используют в качестве конструкционных материалов в строительстве. Сплавы алюминия — *дуралюмины* (Al + Cu + Mg + Mn), *магналин* (Al + Mg + Mn), *силумины* (Al + Si + Cu + Mg + Mn), благодаря сочетанию таких свойств, как прочность, устойчивость к коррозии (вследствие образования защитной оксидной пленки), легкость, ковкость и тягучесть, находят применение во всех отраслях машиностроения, прежде всего в транспортном машиностроении.

Металлический алюминий — сильный восстановитель, поэтому его используют в качестве раскислителя в производстве сталей и для восстановления металлов из оксидов. Процессы, основанные на восстановлении порошкообразным алюминием металлов из их оксидов, называют *алюминотермией*. Алюминотермию используют для получения таких металлов, как марганец, хром, кальций, и для термитной сварки, в процессе которой кромки соединяемых металлических изделий расплавляются за счет теплоты реакции. Алюминиевый порошок входит в состав пиротехнических смесей, взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив.



Около 17% всего производимого в мире алюминия и его сплавов расходуется на производство упаковочных материалов (алюминиевая фольга) и консервных банок. Обладая хорошей электрической проводимостью, алюминий находит применение в электротехнике, заменяя дефицитную медь. Алюминиевая пудра — пигмент лакокрасочных материалов.

## 17.4. Галлий, индий, таллий

**Металлическое состояние.** Галлий, индий, таллий — мягкие серебристые металлы. Галлий выделяется среди других металлов экстремально низкой температурой плавления. Это объясняется тем, что его кристаллическая решетка состоит не из отдельных атомов, а из двухатомных молекул  $\text{Ga}_2$ .

**Получение.** Все три металла получают электролизом водных растворов их солей или цементацией — вытеснением из раствора соли другим металлом, имеющим более отрицательный стандартный потенциал.

**Применение.** Галлий и индий используют в основном для получения полупроводниковых материалов, таллий — для производства подшипников и сплавов, устойчивых к воздействию кислот.

**Химические свойства.** Для галлия и индия характерна степень окисления +3, у таллия более устойчивы соединения со степенью окисления +1.

При обычных условиях галлий и индий устойчивы на воздухе, таллий окисляется и покрывается черной коркой  $\text{Tl}_2\text{O}$ . Галлий, подобно алюминию, образует защитную оксидную пленку. При комнатной температуре Ga, In и Tl реагируют с галогенами, исключение составляет только взаимодействие галлия и индия с иодом, которое происходит только при нагревании. Все три металла при нагревании реагируют с кислородом, серой, селеном, теллуром, фосфором и не реагируют с водородом, азотом, углеродом, бором и водой, не содержащей растворенного кислорода. Галлий и индий медленно реагируют с кислотами, таллий легко растворяется в азотной кислоте, хуже — в серной и слабо взаимодействует с хлороводородной кислотой из-за образования малорастворимого  $\text{TlCl}$ . С щелочами реагирует только галлий.

**Бинарные соединения.** Гидриды галлия, индия и таллия неустойчивы, легко разлагаются.

Галлий, индий и таллий образуют галогениды состава  $\text{MG}_3$  и  $\text{MG}$ . У галлия и индия более устойчивы  $\text{MG}_3$ , а у таллия  $\text{MG}$ .

Все три металла образуют оксиды состава  $M_2O_3$  и  $M_2O$ . Оксиды  $M_2O_3$  не растворяются в воде.  $Tl_2O$  гигроскопичен, при растворении его в воде образуется гидроксид таллия  $TlOH$ . Оксид галлия(III)  $Ga_2O_3$  — амфотерный оксид. Он реагирует с кислотами, образуя соли  $Ga^{3+}$ , и с основаниями с образованием галлатов. У оксида индия(III)  $In_2O_3$  амфотерные свойства выражены слабее, чем у  $Ga_2O_3$ . Он легко реагирует с кислотами и при спекании взаимодействует с оксидами и карбонатами металлов с образованием индатов, например  $NaInO_2$ . Оксид таллия(I) — основной оксид. Он реагирует с кислотами, образуя соли  $Tl^+$ , и не реагирует с основаниями.

**Гидроксиды.** Амфотерные свойства гидроксидов убывают в ряду:  $Ga(OH)_3 > In(OH)_3 > Tl(OH)_3$ . Гидроксид таллия(I)  $TlOH$  — хорошо растворимое в воде сильное основание.

**Соли.** Галлий, индий и таллий образуют соли с кислородсодержащими кислотами. Сульфаты и нитраты галлия(III) и индия(III) хорошо растворимы в воде. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов. Все соли галлия, индия и таллия(III) гидролизуются.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сравните химические свойства алюминия и бериллия. В чем они похожи, в чем различаются?

2. Щор является материалом новой техники, в частности он находит применение в производстве сплавов. Какие свойства бора при этом используются?

3. Какие свойства делают алюминий и его сплавы важнейшими конструкционными материалами? Какое из химических свойств снижает ценность алюминиевых конструкционных материалов?

4. В почвенном растворе алюминий может присутствовать в виде многоядерных комплексов, например  $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ ,  $[Al_2(OH)_3]^{3+}$ ,  $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ ,  $[Al_4(OH)_{10}]^{2+}$ . В приведенных формулах не отмечены молекулы воды, играющие вместе с гидроксид-ионами роль лигандов. Учитывая характерное для алюминия координационное число, напишите полные формулы этих многоядерных комплексов.

5. Миграция алюминия в почвах, как правило, не играет существенной экологической роли. Как, по вашему мнению, могут меняться растворимость и подвижность алюминия в результате выпадения кислотных дождей, содержащих серную, азотную и хлороводородную кислоты? Какую опасность может представлять накопление растворимых соединений алюминия в небольших водоемах для гидробионтов и птиц? Отвечая на последний вопрос, попытайтесь сравнить прочность координационных связей, образуемых алюминием и металлами — активаторами ферментов: магнием, кальцием, натрием, калием.

# Глава 18

## ЭЛЕМЕНТЫ 14-Й ГРУППЫ: УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства углерода, кремния и их важнейших соединений (оксидов, угольной и кремниевых кислот, карбонатов и силикатов);

**уметь**

- вычислять массовую долю диоксида кремния в соединениях и pH растворов карбонатов и гидрокарбонатов;

**владеть**

- представлениями об особенностях химических связей углерод-углерод, связей углерода с водородом, азотом и кислородом и связей кремния с кислородом и вытекающих из свойств этих связей различиях в природе биополимеров и силикатов как важнейших классов природных соединений углерода и кремния, о комплексных соединениях с С-донорными лигандами, о циановодороде и цианидах, о кремнеземе, силикатах и алюмосиликатах как почвообразующих минералах, об особенностях строения водонабухающих, способных к ионному обмену алюмосиликатов типа монтмориллонита, об особенностях химических свойств соединений свинца и экологической опасности этих соединений.

---

### 18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов 14-й группы

Элементы 14-й группы отличаются друг от друга больше, чем элементы 13-й группы. *Углерод* С и *кремний* Si — неметаллы. *Олово* Sn и *свинец* Pb в целом обладают химическими свойствами металлов. *Германий* Ge занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами.

**Распространение в природе.** Из элементов 14-й группы в свободном состоянии встречается только углерод. Остальные элементы этой группы присутствуют в природе в виде соединений (табл. 18.1).

Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место после кислорода. В земной коре он находится в основном в виде диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и силикатов, которых насчитывается в общей сложности около 500: это самый многочисленный класс минералов, масса которых составляет около 75% массы земной коры.

Кларк углерода в земной коре не так велик, как у кремния. Большая часть углерода в земной коре сосредоточена в карбонатных горных породах и в горючих ископаемых, к числу которых относятся торфы, угли, горючие сланцы, нефть, природный газ и янтарь. Многие из этих природных соединений углерода имеют биогенное происхождение. Они образовались из скоплений остатков растений и животных. В атмосфере и гидросфере углерод присутствует в виде диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Углерод — главный элемент биосферы: без него невозможно образование органических веществ. Живое вещество аккумулирует углерод. В растениях его доля составляет 45%, в животных — 63% от массы сухого вещества.

Число известных органических соединений превышает уже 9 млн и продолжает расти. Эти соединения имеют слож-

*Таблица 18.1*

**Распространенность и типы природных соединений элементов 14-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
C	0,48	Карбонаты, горючие сланцы, каменный уголь, нефть, природный газ	Белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы — все важнейшие функции живых организмов. CO и CN — токсичны
Si	27,6	Кварц, силикаты, алюмосиликаты	Кремниевые кислоты — компоненты твердых тканей стеблей, скелетов
Ge	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Германит $\text{Cu}_3(\text{Ge, Fe, Ga})(\text{S, As})_4$	Биоактивность не выявлена
Sn	$8 \cdot 10^{-3}$	Касситерит $\text{SnO}_2$	То же
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Галенит $\text{PbS}$	Очень токсичен

ное строение, термодинамически неустойчивы, и в условиях биосферы Земли в большинстве своем довольно быстро окисляются кислородом.

*Германий — рассеянный элемент*, его собственные минералы немногочисленны и редки. Он содержится главным образом в виде примеси в силикатах, полиметаллических рудах, осадочных месторождениях железа и в горючих ископаемых. Олово и свинец образуют собственные минералы.

**Свойства атомов.** Общая электронная формула элементов 14-й группы  $ns^2np^2$ . Некоторые свойства элементов этой группы приведены в табл. 18.2. При движении по группе от углерода к свинцу увеличивается радиус атомов и уменьша-

Таблица 18.2

**Характеристики свойств элементов 14-й группы**

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Внутренние электронные осто́вы	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Конфигурация валентных подуровней	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Электроотрицательность	2,55	1,9	2,01	1,8	1,87
Ковалентный радиус, пм	77	117	122	141	175
Степени окисления	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, <u>+4</u> *	-4, +2, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>
Основные типы гибридизации	sp, sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d, sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основные геометрические формы соединений	Тетраэдр, плоский треугольник	Тетраэдры, тригональные бипирамиды, октаэдры			
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,2 (графит)	2,33	5,35	7,29 (β-олово)	11,34
Температура плавления, °C	3800 (> 10 МПа) (графит)	1423	958	232	327
Температура кипения, °C	—	2355	~2850	2690	1750

\* Подчеркнуты устойчивые степени окисления.

ется прочность связи между ними, что находит отражение в уменьшении температур плавления и твердости образуемых ими простых веществ. В этом же направлении усиливаются металлические свойства. Некоторые особенности свойств каждого из элементов группы могут быть объяснены различиями в строении электронных остовов и наличием вакантных подуровней. Атом углерода выделяется отсутствием вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням  $2s$  и  $2p$ , у кремния есть вакантный  $3d$ -подуровень, а у атомов остальных элементов подгруппы по два близко расположенных вакантных подуровня.

**Химические свойства.** Многие особенности химии углерода и кремния определяются различиями в прочности их типичных связей, средние энергии которых представлены ниже:

Одинарные связи	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F
Энергия, кДж/моль	413	348	292	352	441
Двойные связи	—	C=C	C=N	C=O	—
Энергия, кДж/моль	—	607	615	724	—
Тройные связи	—	C≡C	C≡N	C≡O	—
Энергия, кДж/моль	—	839	891	1072	—
Одинарные связи	—	C—Si	C—P	C—S	C—Cl
Энергия, кДж/моль	—	290	272	259	328
Одинарные связи	Si—H	Si—C	Si—N	Si—O	Si—F
Энергия, кДж/моль	323	290	330	368	541
Одинарные связи	—	Si—Si	Si—P	Si—S	Si—Cl
Энергия, кДж/моль	—	226	213	203	360

Сравнение энергий типичных связей углерода и кремния позволяет сделать ряд выводов.

- Углерод образует прочные одинарные  $\sigma$ -связи с водородом и фтором, а также прочные одинарные, двойные и тройные связи углерод-углерод, связи с азотом и кислородом. Двойные и тройные связи углерода приблизительно вдвое и втрое прочнее одинарных.

- Одинарные  $\sigma$ -связи углерода с элементами третьего периода менее прочны. Поэтому термодинамически более устойчивыми и распространенными являются соединения углерода с водородом, кислородом и азотом.

- Кремний образует прочные одинарные  $\sigma$ -связи с водородом, углеродом, кислородом, фтором и хлором. Его  $\sigma$ -связи

с другими элементами менее прочны. Кроме того, он не образует прочных кратных связей.

Особенности связей углерода и кремния отражают и объясняют различие химической природы этих двух элементов.

Так как атом углерода может иметь четыре  $\sigma$ -связи, он способен прочно связывать атомы С, N и О в гибкие цепи, в плоские и неплоские кольца, а также в разветвленные трехмерные системы. Разветвленные и неразветвленные цепи и разнообразные кольца (циклические структуры) в свою очередь способны нести различные функциональные группы:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  и др. Некоторые фрагменты цепей и колец, такие, как  $>\text{C}=\text{O}$  и  $>\text{N}-\text{H}$ , являются функциональными группами. В целом эти свойства связей углерода порождают очень разнообразные классы органических и биологически важных соединений. Особенностью биологически важных органических соединений является их реакционная способность, связанная не только с наличием большого числа функциональных групп, но и с легкостью изменения геометрической формы органических молекул — их конформаций.

Иные и все же сходные свойства присущи сравнительно малочисленным неорганическим соединениям углерода. Их свойства также определяются особенностями химических связей углерода. Важно при этом, что некоторые простые неорганические соединения играют первостепенные роли и в жизнедеятельности организмов, и во многих областях деятельности человека.

Как уже отмечалось, наибольшей прочностью у кремния обладают одинарные  $\sigma$ -связи  $\text{Si}-\text{F}$ ,  $\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{Cl}$ . Но в природных соединениях кремний всегда связан только с кислородом. Все другие связи кремния в природных условиях разрушаются, так как соединения со связями  $\text{Si}-\text{O}$  являются наиболее выгодными в термодинамическом смысле. Но в неорганической химии важны не только кислородные соединения кремния. Большое значение имеют, например, соединения со связями  $\text{Si}-\text{F}$ ,  $\text{Si}-\text{Cl}$ ,  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{C}$ .

## 18.2. Углерод

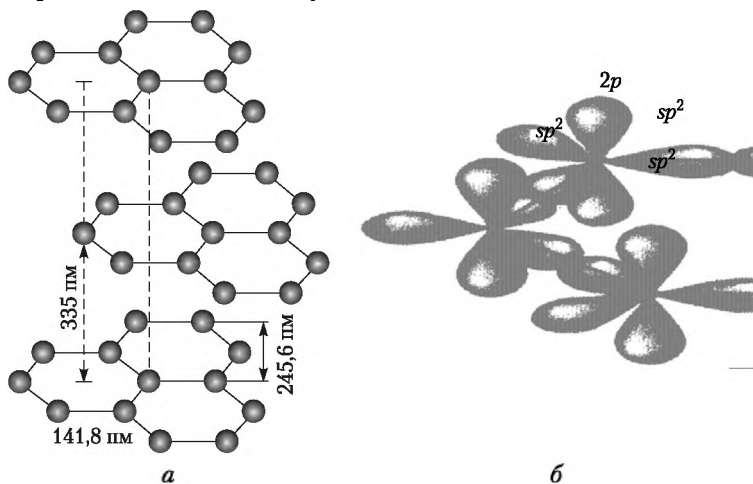
**Элементное состояние.** Известно несколько аллотропных модификаций углерода.

*Карбин* — кристаллическая модификация углерода с цепочечным строением молекул. Цепи состоят из атомов угле-

рода с  $sp$ -гибридизацией электронных орбиталей. Различают  $\alpha$ -карбин или полиин, в цепях которого чередуются тройные и одинарные связи:  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ , и  $\beta$ -карбин или поликумулен, в цепях которого атомы углерода соединены двойными связями:  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$ . Карбин встречается в природе в виде минерала *чаюита* и получается искусственно.

**Графит** — темно-серое или черное, мягкое, жирное на ощупь кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Он теплопроводен и обладает электрической проводимостью. При температуре около  $3700^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении графит возгоняется без плавления.

Графит имеет слоистую структуру (рис. 18.1), в которой плоские слои образованы правильными шестиугольниками из атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей атомов углерода. Одинарные связи, образующиеся в результате перекрывания гибридных орбиталей, дополняются делокализованными по всему слою  $\pi$ -связями, поэтому кратность каждой из связей  $\text{C}-\text{C}$  равна 1,33, энергия связи составляет  $480\text{ кДж/моль}$ . Атомы углерода каждого слоя располагаются против центров шестиугольников соседних слоев (верхнего и нижнего). Слои графита связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса: энергия связи между слоями равна  $17\text{ кДж/моль}$ . Вследствие этого графит легко расслаивается на чешуйки.



**Рис. 18.1. Фрагмент слоистой структуры графита (а) и схема перекрывания электронных облаков (б) шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник**



Графит — распространенный в природе минерал. В промышленности его получают из кокса или из газообразных углеводородов. При температуре 2700°C и давлении 11–12 ГПа графит превращается в алмаз.

**Фуллерены** представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском, обладающие полупроводниковыми свойствами. По пластичности они близки к графиту. В отличие от других аллотропных модификаций углерода кристаллы фуллеренов состоят не из атомов, а из молекул. Молекулы обычно имеют шарообразную форму или форму мяча для регби. В них всегда содержится четное число атомов углерода: 60, 70, 72 и т.д., объединенных в пяти- и шестиугольники с общими ребрами (рис. 18.2). Внутри молекулы полые. Электронные орбитали атомов углерода в фуллеренах находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Каждый атом, как и в графите, связан с тремя другими, но располагаются они не на плоскости, а на поверхности, близкой к сферической. В фуллеренах все связи между атомами углерода насыщены за счет их взаимодействия друг с другом, в то время как атомы углерода, расположенные на поверхности алмаза, по краям слоев графита и в концах цепей карбина насыщают свои связи, направленные наружу из объема, за счет взаимодействия с атомами других химических элементов, например водорода или кислорода. Первоначально фуллерены были получены испарением графита под действием лазерного импульса в атмосфере благородного газа гелия, позднее их обнаружили в природе, например, в составе минерала *шунгита*.

**Алмаз** — бесцветное прозрачное кристаллическое вещество с очень высоким преломлением света. Показатели пре-

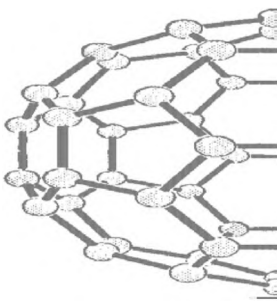


Рис. 18.2. Сферическая молекула фуллерена  $C_{60}$

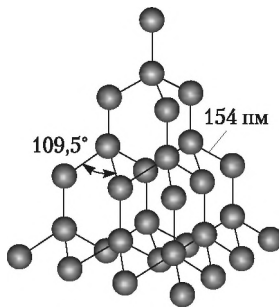
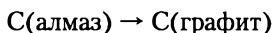


Рис. 18.3. Структура алмаза

ломления для световых волн различных длин в алмазе сильно различаются, благодаря чему видимый свет разлагается в спектр. Алмаз — самый твердый, но хрупкий минерал.

Структура алмаза, показанная на рис. 18.3, отвечает  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атомов углерода. Каждый атом углерода имеет четыре  $\sigma$ -связи и тетраэдрически окружен четырьмя такими же атомами углерода. Твердость и способность алмаза сильно преломлять свет — следствие его структуры.

При нормальных условиях алмаз термодинамически неустойчив и должен самопроизвольно превращаться в графит, но этого не происходит и он может существовать неопределенно долго из-за очень больших энергий активации реакции



При высокой температуре в вакууме или в инертной атмосфере алмаз без плавления превращается в графит.

Массу алмаза принято измерять в каратах: 1 карат = 0,2 г. Крупные кристаллы алмаза, встречающиеся в природе, достигают 200 каратов. Синтетические алмазы получают в промышленности главным образом из графита.

*Лонсдейлит* найден в метеоритах и получен искусственно из графита при высоких давлениях и температуре около  $900^\circ\text{C}$ . Он имеет кристаллическую структуру (рис. 18.4), состоящую, как и у алмаза, из атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей. Отличие от алмаза заключается в строении кристаллической структуры.

**Аморфный углерод** (кокс, бурые и каменные угли, сажа, активный уголь) состоит из мельчайших кристаллов, имеющих структуру графита.

**Химические свойства.** Аллотропные формы углерода существенно различаются по реакционной способности. Об-

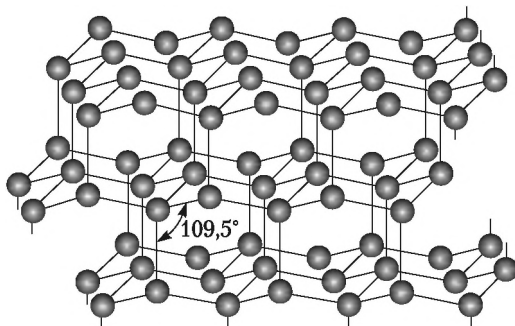
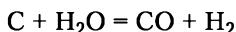


Рис. 18.4. Структура лонсдейлита

щими химическими свойствами для всех них являются следующие:

- углерод химически инертен при обычных условиях;
- при высоких температурах он взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, проявляя свойства сильного восстановителя.

Ниже описаны некоторые характерные особенности каждой из аллотропных форм углерода. Окисление озоном в присутствии воды превращает  $\alpha$ -карбин в щавелевую кислоту, а  $\beta$ -карбин — в угольную. Алмаз химически очень устойчив. Фтором окисляется только при нагревании, но сразу с полным разрушением его трехмерной структуры и образованием тетрафторида углерода  $\text{CF}_4$ . В присутствии кислорода алмаз сгорает при  $870^\circ\text{C}$ . В отсутствие окислителей он не взаимодействует с кислотами и щелочами. Фуллерены реагируют с щелочными металлами с образованием фуллеридов, например  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ . Фуллерены взаимодействуют также с водородом, галогенами, фосфором. Наибольшей химической активностью обладают аморфные формы углерода, так как у них развитая поверхность, множество дефектов кристаллической структуры и большое число концевых химических связей углерода, насыщенных за счет атомов других элементов, а не углерода. Аморфный углерод воспламеняется на воздухе при температурах  $300\text{—}500^\circ\text{C}$ , при еще более высоких температурах он взаимодействует с парами серы с образованием сероуглерода  $\text{CS}_2$ . При нагревании он образует ковалентные карбиды бора и кремния. В промышленности важны реакции восстановления аморфным углеродом металлов из их оксидов и его реакция с водяным паром:



Самой распространенной формой углерода является графит, поэтому его химические свойства рассматриваются более подробно. Графит инертен при нормальных условиях. При  $1200^\circ\text{C}$  начинает взаимодействовать с водородом с образованием метана  $\text{CH}_4$ . При нагревании на воздухе воспламеняется и горит с образованием оксидов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . С молекулярным азотом графит не реагирует. С атомами азота, образующимися в электрическом разряде, взаимодействует с образованием дициана  $\text{C}_2\text{N}_2$ . При взаимодействии со смесью  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  образуется циановодород  $\text{HCN}$ . С большинством металлов графит дает карбиды. Характерной особенностью графита является образование соединений включения, которые возникают при

проникновении атомов, ионов или молекул между раздвигающимися неразрушенными углеродными слоями. Соединения включения графит образует с щелочными металлами, галогенами, галогенидами, оксидами и сульфидами металлов. Графит устойчив по отношению к кислотам и растворам солей, реагирует с растворами щелочей.

**Бинарные соединения.** Бинарные соединения углерода с *s*- и *p*-элементами можно разделить на две большие группы (табл. 18.3). В первую группу входят молекулярные газообразные, жидкие или легколетучие соединения с более электроотрицательными, чем сам углерод, элементами. Вторую группу образуют карбиды. *Карбиды — это соединения углерода с элементами, электроотрицательность которых меньше, чем электроотрицательность углерода.* Начнем рассмотрение с первой группы соединений.

Таблица 18.3

**Бинарные соединения углерода и их значения  $\Delta G_f^\circ$ , 298 (кДж/моль)**

						CH <sub>4</sub> (г) –50,8
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (к) –56,1	Be <sub>2</sub> C(к) –88,3	B <sub>4</sub> C(к) –38,3	C (алмаз) +2,8	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (г) +309,2	CO <sub>2</sub> (г) –394,4	CF <sub>4</sub> (г) –635,1
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (к) –18,5	MgC <sub>2</sub> (к) –84,5	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (к) –196,0	SiC(к) –637	P <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (ам) > 0	CS <sub>2</sub> (ж) +64,4	CCl <sub>4</sub> (ж) –68,6
Этини́ды		Мета-ни́ды	Алмазо-подобные	Аморф-ный	Ковалентные молекулярные соединения	
Карбиды						

**Углеводороды.** Эти очень многочисленные соединения демонстрируют возможность образования прочных и разнообразных цепочечных линейных, разветвленных, циклических и других полимеров за счет связей C–C, C=C и C≡C.

Простейший углеводород — *метан* (болотный или рудничный газ) CH<sub>4</sub>, в котором орбитали атома углерода имеют *sp*<sup>3</sup>-гибридизацию (см. рис. 11.13, *а*). Его тетраэдрически построенная молекула из-за близости электроотрицательностей углерода (2,55) и водорода (2,2) обладает малополярными ковалентными σ-связями C–H. Хотя все четыре атома водорода несут небольшие положительные заряды (~0,065 элементарного заряда), их расположение в вершинах тетраэдра приводит к отсутствию у CH<sub>4</sub> электрического дипольного момента. Средняя энергия связей C–H велика и составляет

415 кДж/моль. Это и делает возможным прямой синтез  $\text{CH}_4$  из углерода и водорода:



$$\Delta G^\circ = -50,8 \text{ кДж}; \Delta H^\circ = -74,8 \text{ кДж}; -T\Delta S^\circ = +24,0 \text{ кДж}.$$

Но  $\Delta G^\circ$  этой реакции все же мало отличается от нуля, и при высоких температурах равновесие смещается влево из-за того, что энтропия этой реакции — отрицательная величина. При низких же температурах реакция идет медленно.

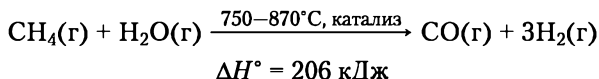
Метан — газ без цвета, запаха и вкуса, мало растворимый в воде. Его молекулы взаимодействуют друг с другом только за счет слабых дисперсионных сил, и поэтому температуры кипения ( $-161^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $-184^\circ\text{C}$ ) у этого вещества низки.

В лабораториях получение метана осуществляют с помощью реакции декарбосилирования, протекающей при сплавлении ацетата и гидроксида натрия:



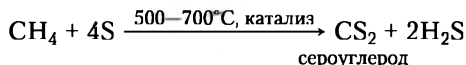
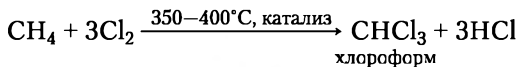
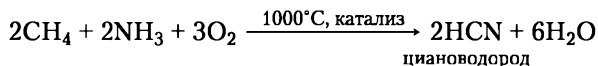
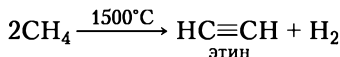
Промышленные источники метана — горючий природный газ, содержащий 80–99%  $\text{CH}_4$ , и попутный нефтяной газ, в котором метана содержится 30–90%.

Метан — исходное сырье для получения многих продуктов. Так, например, получение из метана *синтез-газа*:



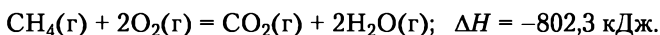
— это первая стадия двух важных технологических процессов: получения метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  и водорода, используемого для производства аммиака.

Метан широко используют в химической промышленности для синтеза этина, циановодорода, хлороформа, сероуглерода и других продуктов:



В свою очередь каждый из продуктов приведенных выше реакций служит родоначальником большого числа практически важных веществ.

Метан используют также в качестве бытового и промышленного топлива, так как он горит некоптящим пламенем и выделяет при этом большое количество теплоты:

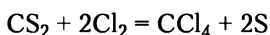


Смеси  $\text{CH}_4$  с воздухом очень взрывоопасны.

**Галогениды.** Простейшие галогениды углерода — аналогичные метану по геометрическому строению тетрагалогениды  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  и  $\text{CI}_4$ . В этом ряду прочность связей углерода с галогеном быстро уменьшается, и термодинамически устойчивы только тетрафторид и тетрахлорид углерода. Так как электроотрицательности галогенов больше, чем у углерода, их атомы несут частичные отрицательные заряды: фтор  $-0,21$ , хлор  $-0,17$  элементарного заряда.

**Тетрафторид углерода**  $\text{CF}_4$  — бесцветный, химически очень инертный газ с низкими температурами кипения ( $-128^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $-184^\circ\text{C}$ ). Его получают фторированием углеродсодержащих соединений и используют в качестве фреона.

**Тетрахлорид углерода**  $\text{CCl}_4$  — негорючая бесцветная токсичная жидкость с большой плотностью и сладковатым запахом. Хотя принципиально возможен прямой синтез  $\text{CCl}_4$ , в промышленности для его получения используют реакцию замещения серы сероуглерода хлором:



Тетрахлорид углерода должен реагировать с кислородом и водой, но кинетическая инертность этого соединения исключает возможность этих реакций.  $\text{CCl}_4$  находит широкое применение как хороший растворитель для смол, жиров, лаков.

Смешанные тетрагалогениды типа  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и другие используют в качестве фреонов. Твердые при обычных условиях  $\text{CBr}_4$  и  $\text{CI}_4$  применяют редко. Большое значение имеют хлор- и фторпроизводные разнообразных полимерных углеводородов. Эти пластмассы разнообразны и ценны по свойствам. Их широко используют в бытовых и производственных целях.

**Оксиды.** Важнейшими из оксидов углерода являются монооксид  $\text{CO}$  и диоксид  $\text{CO}_2$ .

**Монооксид углерода** [оксид углерода(II) или угарный газ] имеет электронное строение, показанное на рис. 18.5. Моле-

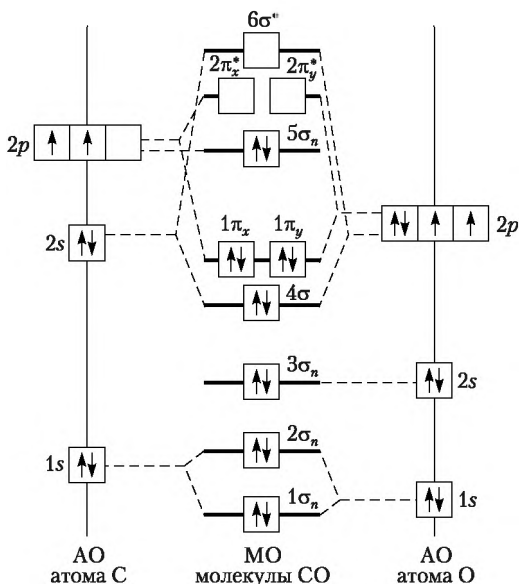
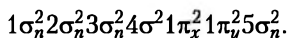


Рис. 18.5. Схема заполнения молекулярных орбиталей молекулы CO

кула CO *гетеронуклеарная*, т.е. образована атомами двух разных химических элементов, поэтому энергетическая диаграмма расположения молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (см. рис. 11.19) к ней неприменима. В этом случае используют также другие обозначения молекулярных орбиталей: по порядку нумеруют отдельно  $\sigma$ - и отдельно  $\pi$ -орбитали, индексом  $n$  обозначают несвязывающие орбитали. При этих условиях запись электронной конфигурации молекулы CO имеет следующий вид:



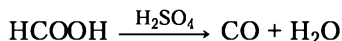
Связывающий характер имеют три орбитали ( $4\sigma$ ,  $1\pi_x$  и  $1\pi_y$ ), поэтому связь между атомами C и O является тройной и энергия ее очень велика: 1075 кДж/моль. Большое влияние на химические свойства CO оказывает самая высокая по энергии неподеленная электронная пара. Она занимает несвязывающую  $5\sigma_n$ -орбиталь, вытянутую в сторону, противоположную атому кислорода, и придает CO свойства C-донорного лиганда.

Отражая эти структурные особенности, молекулу монооксида углерода можно изобразить так:  $\text{:}\overset{\delta^-}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}\text{:}$ .

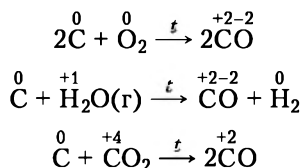
Из-за того что электрический дипольный момент СО очень мал, диполь-дипольное взаимодействие молекул СО слабо, а температуры кипения ( $-192^{\circ}\text{C}$ ) и плавления ( $-205^{\circ}\text{C}$ ) этого вещества очень низки.

При обычных условиях монооксид углерода — газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворимый в воде. В небольших количествах он присутствует в атмосфере. Его содержание колеблется от 0,01 до 0,9 мг/м<sup>3</sup>. Природными источниками СО служат вулканы, болота, лесные пожары, фоторазложение морских водорослей. Его выделяют также микроорганизмы, растения и животные. Поступление СО из техногенных источников составляет примерно  $5 \cdot 10^8$  т в год.

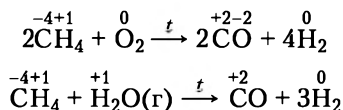
В лабораториях СО получают из муравьиной кислоты, воздействуя на нее водоотнимающими средствами:



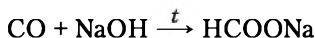
В промышленности СО получают при помощи реакций, которые называют реакциями неполного окисления углерода, потому что в них не достигается максимальная степень окисления этого элемента, равная +4:



Другим промышленным источником СО служат углеводороды:



*Монооксид углерода — несолеобразующий оксид.* Хотя СО образуется при обезвоживании муравьиной кислоты и дает при взаимодействии с щелочами ее соли — формиаты:

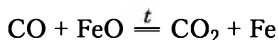
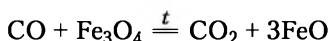


его нельзя считать ангидридом этой кислоты, поскольку природа химической связи в СО и НСООН различна.

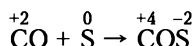
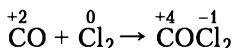
*Монооксид углерода — сильный восстановитель.* При высоких температурах он восстанавливает оксиды металлов, окисляясь до СО<sub>2</sub>. Например, в основе производства чугуна



лежат реакции последовательного восстановления оксидов железа:

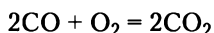


С некоторыми окислителями СО реагирует при небольшом нагревании. Так взаимодействует СО с хлором и серой:



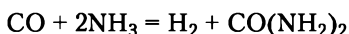
Образующиеся ядовитые *дихлорид-оксид углерода* (фосген)  $\text{COCl}_2$  и *сульфид-оксид углерода*  $\text{COS}$  служат полупродуктами для получения пестицидов, красителей и других органических соединений.

В присутствии катализаторов СО полностью окисляется до  $\text{CO}_2$ :

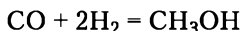


Эту реакцию используют для обезвреживания выхлопных газов автомобилей.

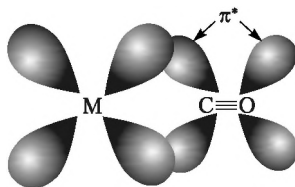
*Для монооксида углерода характерны реакции присоединения.* При повышенных температурах он взаимодействует с аммиаком, давая различные продукты в зависимости от природы катализатора. Например, в присутствии платины образуется мочеви́на:



При взаимодействии СО с водородом, изменяя температуру, давление и катализатор, можно получить множество разнообразных продуктов: предельные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты. Особенно важен процесс получения метанола:



*Монооксид углерода проявляет свойства лиганда.* Это объясняется наличием несвязывающей электронной пары на  $5\sigma_n$ -орбитали и двух вакантных разрыхляющих  $2\pi_x^*$ - и  $2\pi_y^*$ -орбиталей. Донорным атомом в молекуле СО служит атом углерода. За счет электронной пары ( $5\sigma_n^2$ ) от атома углерода между молекулой СО и атомом металла образуется  $\sigma$ -связь,

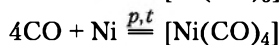
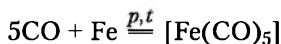


**Рис. 18.6. Схема образования  $\pi$ -связи в результате перекрывания  $d$ -орбитали атома металла и разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали молекулы CO**

а при перекрывании заполненных электронами  $d$ -орбиталей атома металла и вакантных разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей CO образуются  $\pi$ -связи (рис. 18.6).

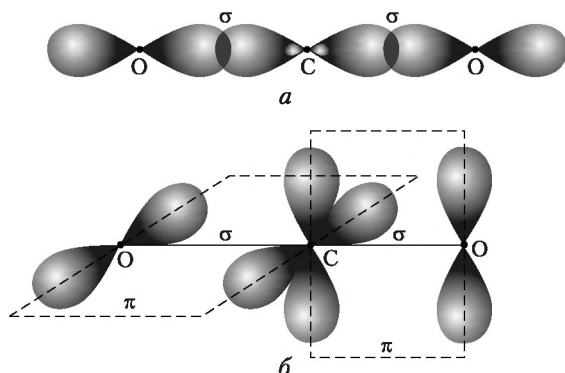
Комплексные соединения монооксида углерода с металлами называют *карбонилами*. Известны карбонилы большинства  $d$ -элементов. Как правило, в координационной сфере содержится столько молекул CO, чтобы электронная оболочка металла достраивалась до конфигурации благородного газа, находящегося в конце того периода, к которому принадлежит металл. При этом молекула CO служит донором электронной пары, металл находится в нулевой степени окисления, и заряд координационной сферы равен нулю. Многие из карбониллов содержат в координационных сферах не только CO, но и другие лиганды. Большинство карбониллов металлов — это легколетучие, легкоплавкие кристаллические вещества. Пентакарбонилжелезо  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  и тетракарбонилникель  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  — бесцветные, легко испаряющиеся, очень ядовитые жидкости. Молекула  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  имеет форму тетраэдра,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  — тригональной бипирамиды.

Карбонилы железа и никеля получают при взаимодействии металлов с CO при повышенных температурах и давлениях:



Многие карбонилы используют в промышленности. Некоторые из них служат активными катализаторами. Термическим разложением карбониллов получают особо чистые металлы, металлические порошки для порошковой металлургии.

*Монооксид углерода очень ядовит.* Его называют угарным газом, потому что он образует с железом гемоглобина крови прочное комплексное соединение и тем самым препятствует переносу кислорода.



**Рис. 18.7. Схема образования химических связей в молекуле  $\text{CO}_2$ :**

*a* — образование  $\sigma$ -связей; *б* — образование  $\pi$ -связей

Диоксид углерода [оксид углерода(IV) или углекислый газ]  $\text{CO}_2$  имеет линейные молекулы (рис. 18.7). Такая форма молекул объясняется тем, что в атоме углерода имеются две  $sp$ -гибридные орбитали и две негибридизованные  $p$ -орбитали. Все они перекрываются с  $p$ -орбиталями двух атомов кислорода. При этом две гибридные орбитали дают с  $p$ -орбиталями атомов кислорода две  $\sigma$ -связи, угол между которыми равен  $180^\circ$ . Негибридизованные  $p$ -орбитали углерода дают с  $p$ -орбиталями кислорода две  $\pi$ -связи, расположенные в перпендикулярных друг другу плоскостях.

При обычных условиях диоксид углерода — бесцветный газ, со слабым кисловатым запахом и вкусом. При  $20^\circ\text{C}$  и давлении 5,7 МПа он сжижается. Испарение жидкого  $\text{CO}_2$  приводит к охлаждению и образованию твердого диоксида углерода, известного под названием «сухой лед». Кристаллическая решетка  $\text{CO}_2$  показана на рис. 11.25. При  $-78^\circ\text{C}$  твердый  $\text{CO}_2$  сублимирует (испаряется без плавления).

Электрический дипольный момент линейной молекулы  $\text{CO}_2$  равен нулю, потому что дипольные моменты связей  $\text{C}=\text{O}$  направлены навстречу друг другу и взаимно компенсируются  $\text{O}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{O}$ . Вещества, состоящие из неполярных молекул, как правило, плохо растворяются в полярных растворителях, к числу которых относится вода. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде подтверждает это правило: в 1 л воды при  $20^\circ\text{C}$  растворяется 0,9 л  $\text{CO}_2$ .

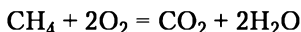
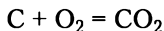
Диоксид углерода содержится в атмосфере и гидросфере. Он образуется при окислении органических веществ, выде-

ляется при дыхании животных. Велика также роль техногенных источников  $\text{CO}_2$ .

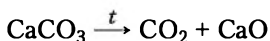
В лаборатории  $\text{CO}_2$  получают, действуя хлороводородной или серной кислотой на карбонаты кальция или натрия:



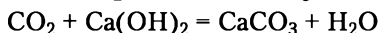
В промышленности  $\text{CO}_2$  получают при сжигании углерода и его соединений:



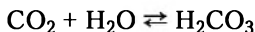
Он образуется также при спиртовом брожении и в качестве побочного продукта при обжиге известняка:



*Диоксид углерода — кислотный оксид.* Он взаимодействует с основными оксидами и сильными основаниями:

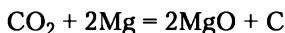


Однако его кислотообразующие свойства выражены слабо. Равновесие

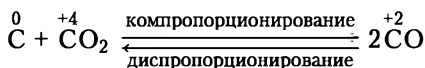


сильно смещено влево. Только одна молекула  $\text{CO}_2$  из шестисот превращается в водных растворах в угольную кислоту. Основная же масса растворенного в воде  $\text{CO}_2$  остается в молекулярном состоянии.

*Диоксид углерода — слабый окислитель.* Углерод в молекулах  $\text{CO}_2$  проявляет наибольшую степень окисления +4. Вследствие этого диоксид углерода проявляет окислительные свойства, но является слабым окислителем. Он реагирует только с очень сильными восстановителями, например в его атмосфере может гореть магний:

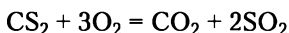


При пропускании  $\text{CO}_2$  над раскаленным углем происходит обратимая реакция компрпорционирования:

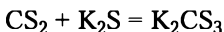


При температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  равновесие смещено вправо, а при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  — влево. При обычных условиях диспропорционирование  $\text{CO}$  не наблюдается из-за чрезвычайно низкой скорости этой реакции.

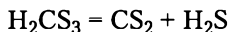
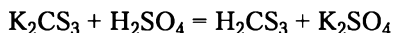
**Сульфид.** *Дисульфид углерода* (сероуглерод)  $\text{CS}_2$  — бесцветная жидкость с приятным запахом, разлагается под действием света. Молекулы  $\text{CS}_2$  линейны. Дисульфид углерода легко воспламеняется и горит:



Взаимодействие  $\text{CS}_2$  с сульфидами щелочных металлов приводит к образованию кристаллических *тиокарбонатов*, например *тиокарбоната калия*:

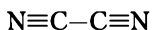


При действии на тиокарбонаты кислот образуется неустойчивая тиоугольная кислота, которая разлагается подобно  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

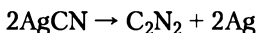


**Соединения с азотом.** Неорганические соединения, имеющие связи  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$ , немногочисленны.

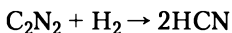
*Циан (дициан)*  $\text{C}_2\text{N}_2$  имеет линейную структуру



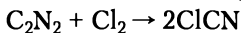
Это бесцветный ядовитый газ с резким запахом, при температуре  $-21^\circ\text{C}$  превращающийся в бесцветную жидкость. Он термодинамически неустойчив. Его получают термическим разложением цианида серебра:



Дициан очень реакционноспособен и по некоторым химическим свойствам напоминает двухатомные галогены. Он легко вступает в реакции с образованием аналогов соединений галогенов:



циановодород

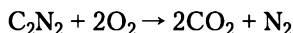


хлорциан



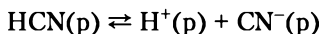
цианид калия      цианат калия

Дициан горит на воздухе:

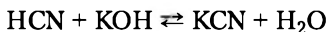


*Циановодород*  $\text{HCN}$  — бесцветная жидкость с низкой температурой кипения ( $26^\circ\text{C}$ ) и высокой летучестью, которая

смешивается с водой в любых отношениях. В водных растворах HCN — слабая *циановодородная* (синильная) кислота



с константой диссоциации  $5 \cdot 10^{-10}$ . Нейтрализация HCN сильными основаниями приводит к получению хорошо растворимых в воде *цианидов*:

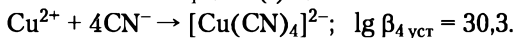


Цианиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, диссоциирующие в растворах с отщеплением цианид-иона  $\text{CN}^-$ , входят в число сильнейших ядов. Механизм их действия — очень быстрое ингибирование цитохромоксидазы (фермент, переносящий электроны на молекулу  $\text{O}_2$ ) и прекращение клеточного дыхания. Водные растворы цианидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют сильнощелочную реакцию из-за гидролиза по аниону.

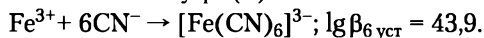
*Цианид-ион — очень активный С-донорный лиганд*, изоэлектронный молекулам CO и  $\text{N}_2$ . Наличие отрицательного заряда придает его многочисленным комплексным соединениям с катионами *d*-элементов анионный характер, например:



дициано-  
аргентат(I)-ион



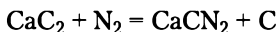
тетрациано-  
купрат(II)-ион



гексациано-  
феррат(III)-ион

Прочность таких комплексных анионов, как гексацианоферрат(II)-ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и гексацианоферрат(III)-ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , настолько высока, что содержащие их растворы не ядовиты, так как равновесные концентрации цианид-ионов  $\text{CN}^-$  ничтожно малы.

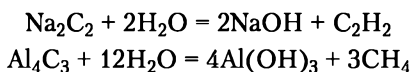
*Цианамид кальция*  $\text{CaCN}_2$  — белое кристаллическое вещество, содержит цианамид-ион  $\text{CN}_2^{2-}$ , который является электронным аналогом диоксида углерода и имеет линейную структуру:  $^-\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$ . Цианамид кальция получают при прокаливании карбида кальция в токе азота при  $1100^\circ\text{C}$ :



Его используют как азотное удобрение и дефолиант.

*Карбиды*. Эти соединения делятся на четыре группы (см. табл. 18.3): *этиниды* (ацетилениды), содержащие анионы

$C_2^{2-}$ , метаниды, содержащие анионы  $C^{4-}$ , алмазоподобные карбиды бора и кремния и аморфный карбид фосфора. Ацетилениды и метаниды — солеобразные кристаллы с преобладанием ионного характера связи разлагаются водой с образованием соответственно ацетилена и метана:

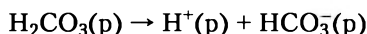


Алмазоподобные карбиды — кристаллы с трехмерными кристаллическими решетками, образуемыми ковалентными связями, не разлагаются водой, большинством кислот и щелочей.

*Карбид фосфора*  $P_2C_6$  — светло-желтое аморфное вещество, устойчивое к действию воды, кислот и щелочей, но загоряющееся на воздухе даже при слабом нагревании.

**Угольная кислота, карбонаты.** Химические свойства этих веществ и существующие в природе равновесия между ними в огромной степени определяют условия жизни и даже саму возможность существования живых существ на нашей планете.

**Угольная кислота.** По первой ступени диссоциации



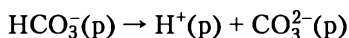
угольная кислота приблизительно равносильна муравьиной  $HCOOH$  и превосходит по силе уксусную  $CH_3COOH$ , константы диссоциации которых равны соответственно  $1,77 \cdot 10^{-4}$  и  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Истинная константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1,32 \cdot 10^{-4}.$$

Кажущаяся константа первой ступени диссоциации, учитывающая обе формы  $CO_2$ , растворенного в воде, много меньше:

$$K_{1\text{ каж}} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]} = 4,27 \cdot 10^{-7}.$$

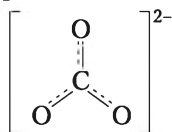
Вторая ступень диссоциации угольной кислоты



имеет очень небольшую константу равновесия:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,68 \cdot 10^{-11}.$$

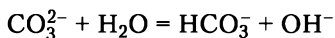
**Карбонаты.** Угольная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: *карбонаты* с анионом  $\text{CO}_3^{2-}$  и *гидрокарбонаты* с анионом  $\text{HCO}_3^-$ . Карбонат-ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  имеют плоское треугольное строение:



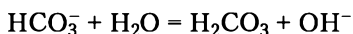
Орбитали атома углерода проявляют в них  $sp^2$ -гибридизацию, а  $\pi$ -связь, образованная негибризованными  $p$ -электронами атома углерода и трех атомов кислорода, делокализована.

Карбонаты — кристаллические вещества. Хорошо растворимы карбонаты щелочных металлов (см. табл. 15.5), аммония и таллия(I). Карбонаты всех других металлов малорастворимы. Все гидрокарбонаты достаточно хорошо растворимы.

Растворы хорошо растворимых карбонатов всегда имеют  $\text{pH} > 7$  вследствие гидролиза по аниону:



Гидролиз гидрокарбонатов по уравнению



происходит слабее, и водные растворы гидрокарбонатов имеют меньшие значения  $\text{pH}$ , чем растворы карбонатов равной концентрации.

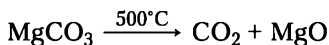
Получить гидрокарбонат можно действием избытка растворенного в воде диоксида углерода на осадок карбоната, например:



Гидрокарбонаты термически неустойчивы. Уже при нагревании чуть выше  $100^\circ\text{C}$  гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



Температуры разложения карбонатов значительно выше. Карбонаты щелочных металлов разлагаются только после плавления. Карбонаты щелочноземельных и  $d$ -металлов менее устойчивы и разлагаются при различных, иногда довольно высоких температурах с образованием оксидов:





Поскольку диоксид углерода и вода участвуют в процессах образования минералов, карбонаты широко распространены в природе. Наряду с обычными карбонатами, такими, как *кальцит*  $\text{CaCO}_3$  и *магнезит*  $\text{MgCO}_3$ , известны также двойные карбонаты, например *доломит*  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  и основные карбонаты, например *малахит*  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### 18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве

**Свойства химических связей углерода в биополимерах.** Среди биомолекул клетки важнейшими являются следующие четыре класса веществ:

- *белки*, играющие роль исполнительных механизмов, «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны;
- *нуклеиновые кислоты*, которые программируют работу всей клетки и в первую очередь работу механизмов сборки белков;
- *углеводы* (сахара), входящие в качестве структурных фрагментов в нуклеиновые кислоты и выполняющие роль молекулярного «топлива» клетки;
- *липиды* (жиры), образующие мембраны клетки.

Независимо от уровня сложности и выполняемых в клетке функций все биополимеры обладают следующими особенностями:

- в их молекулах мало длинных ответвлений, но много коротких;
- полимерные цепи прочны и не распадаются самопроизвольно на части;
- способны нести разнообразные функциональные группы и молекулярные фрагменты, обеспечивающие биохимическую функциональную активность, т.е. способность осуществлять нужные клетке биохимические реакции и превращения в среде внутриклеточного раствора;
- обладают гибкостью, достаточной для образования очень сложных пространственных структур, необходимых для выполнения биохимических функций, т.е. для работы белков как молекулярных машин, нуклеиновых кислот как программирующих молекул и т.д.;
- связи  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$  биополимеров, несмотря на их прочность, одновременно являются аккумуляторами электронной энергии.

Главным свойством биополимеров является линейность полимерных цепей, так как только линейные структуры легко кодируются и «собираются» из мономеров. Кроме того, если полимерная нить обладает гибкостью, то из нее довольно просто образовать нужную пространственную конструкцию, а после того как построенная таким образом молекулярная машина амортизируется, сломается, ее легко разобрать на составные элементы, чтобы снова их использовать.

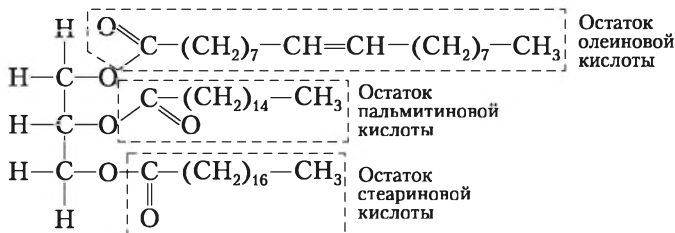
Сочетание этих свойств имеется только в полимерах на углеродной основе, т.е. в полимерах с трехатомными звеньями  $C-C-C$ ,  $C-N-C$ ,  $C-O-C$ ,  $C-O-P$ . Трехатомные звенья  $C-C-C$  и  $C-O-C$  свойственны липидам и углеводам, звенья  $C-N-C$  образуют так называемую первичную структуру белков, а чередующиеся звенья  $C-O-P$  и  $C-C-C$  образуют несущую полимерную нить нуклеиновых кислот.

Прочность этих линейных полимеров обусловлена большими энергиями  $\sigma$ -связей  $C-C$ ,  $C-N$ ,  $C-O$  и  $O-P$ . Их гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг  $\sigma$ -связей  $C-C$ ,  $C-N$  и  $C-O$ . Способность углерода образовывать четыре  $\sigma$ -связи означает, что каждый углеродный атом цепи может быть центром ветвления или нести функциональные группы типа  $-OH$  или  $-NH_2$ . Если же в цепи находится атом углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей, он может образовывать функциональную группу  $>C=O$ , лежащую в цепи, или функциональную группу  $-COOH$ , находящуюся на конце линейной цепи или на конце ее короткой ветви.

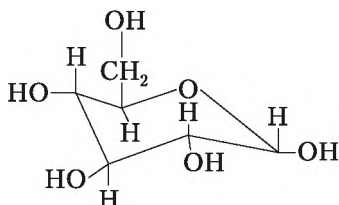
Окисление любых биомолекул кислородом приводит к тому, что вместо исходных связей  $C-H$  и  $C-S$  возникает равное число связей  $O-H$  и  $C-O$ , энергия которых гораздо больше. Это делает биополимеры источником энергии для биохимических процессов клетки.

**Роль химических связей углерода в биоэнергетике.** Углеводы и липиды образуются всего четырьмя  $\sigma$ -связями:  $C-H$ ,  $C-S$ ,  $C-O$ ,  $O-H$  и двумя двойными связями:  $C=O$  и  $C=C$ .

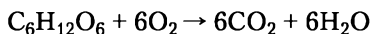
Простейшими среди многообразных липидов являются триглицериды — сложные эфиры жирных кислот и глицерина:



Среди углеводов особое значение имеет моносахарид глюкоза, структурная формула которой схематично изображена ниже:



Сопоставим тепловые эффекты сгорания этих веществ в кислороде. Для окисления молекулы глюкозы требуется шесть молекул кислорода:



Молекула глюкозы имеет, как можно убедиться, рассмотрев ее формулу, всего 24 связи со следующими средними энергиями:

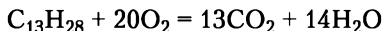
Связь	C—C	C—O	C—H	O—H
Число связей	5	7	7	5
Энергия связи, кДж/моль	348	352	413	463

В реакции окисления расходуется 6 молекул  $\text{O}_2$  с энергией связи 494 кДж/моль и возникает 6 молекул  $\text{CO}_2$  с энергией каждой двойной связи  $\text{C}=\text{O}$ , равной 803 кДж/моль, и 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с 12 связями  $\text{O}-\text{H}$ . Тепловой эффект реакции можно приближенно вычислить так:

$$\begin{aligned} Q_p &= 12E_{\text{C-O}} + 12E_{\text{O-H}} - 5E_{\text{C-C}} - 7E_{\text{C-O}} - \\ &\quad - 7E_{\text{C-H}} - 5E_{\text{O-H}} - 6E_{\text{O=O}}, \\ Q_p &= 2494 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Экспериментальная величина  $\Delta H^\circ$  этой реакции равна -2815,8 кДж, а  $\Delta G^\circ$  равна -2870 кДж.

В триглицеридах основной вклад в тепловой эффект вносят углеводородные цепи. Поэтому для сравнения рассмотрим реакцию горения углеводорода тридекана  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ , относительная молекулярная масса которого (184,2) почти не отличается от относительной молекулярной массы глюкозы (180,2):



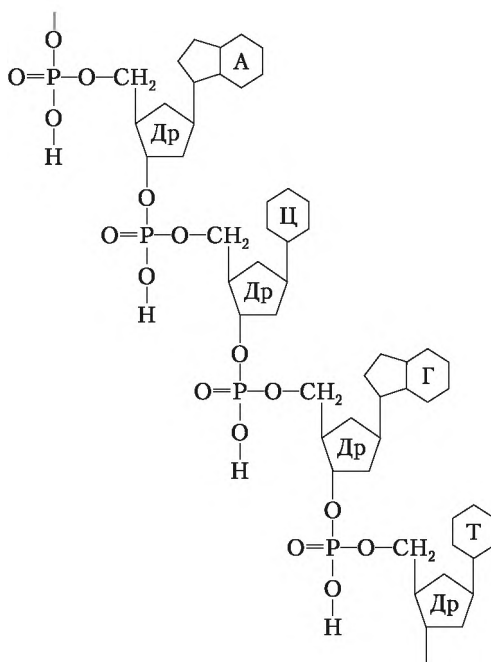
Экспериментальный тепловой эффект реакции окисления тридекана, также близкий к вычисленному через энергии связей, составляет 8709,4 кДж.

Таким образом, реакции окисления углеводородов оказываются для клетки в три раза энергетически более выгодными, чем окисление углеводов. Причина этого понятна. Угле-

воды содержат слишком много кислорода в связях О—Н. Кислород этих связей увеличивает массу углеводов, является балластом этой массы и одновременно уменьшает тепловой эффект их сгорания.

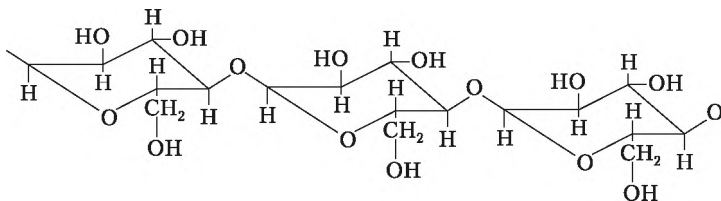
**Углеводы как конструкционные материалы клетки.** Углеводы и липиды используются клеткой непосредственно как конструкционные материалы, а также в качестве горючего и исходных молекул в биосинтезе многих веществ.

Очень важной механической конструкцией клетки являются несущие нити двойной спирали ДНК — наследственного вещества дезоксирибонуклеиновой кислоты:



Несущая нить ДНК состоит из соединенных в цепочку остатков моносахарида дезоксирибозы  $C_5H_{10}O_4$ , которые обозначены пятиугольниками с буквами Др, и фосфатных групп. Буквами в шестиугольниках обозначены азотистые основания: А — аденин, Ц — цитозин, Г — гуанин, Т — тимин. Прочность несущей нити ДНК обеспечивается прочностью повторяющегося изогнутого звена  $-P-O-C-C-C-O-$ . Все связи этого звена имеют приблизительно равные энергии:  $E_{C-C} = 348$ ,  $E_{C-O} = 352$ ,  $E_{P-O} = 415$  кДж/моль. Ее гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг связей О—С и первой связи С—С.

Другим примером использования углеводов в качестве конструкционного материала является целлюлоза:



Этот прочный и гибкий полимер глюкозы хорошо совместим с водой как внутриклеточной средой и способен образовывать водородные связи между своими цепями. Целлюлоза — главная составная часть клеточных стенок растений, придающая им прочность и эластичность. Растения используют целлюлозу как материал, обеспечивающий прочность стеблей и стволов деревьев.

**Ресурсы и круговорот углерода в природе.** Общая масса углерода в земной коре очень значительна:  $3,2 \cdot 10^{16}$  т (табл. 18.4). Наиболее распространенные углеродсодержащие минералы — карбонаты щелочноземельных и других металлов. Следующими за ними по суммарному содержанию углерода являются так называемые *каустобиолиты*. Это общее название всех горючих полезных ископаемых биогенного происхождения. Основная часть углерода каустобиолитов

Таблица 18.4

### Земные ресурсы углерода

Ресурс	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера в целом	Карбонаты $\text{CaCO}_3$ , $\text{MgCO}_3$	$3,2 \cdot 10^{16}$
В том числе: сланцы	Керогены — биогенные органические остатки	$10^{16}$
каменные угли	Обуглероженные органические остатки	$10^{13}$
нефть	Углеводороды	$7 \cdot 10^{11}$
природный газ	Метан $\text{CH}_4$ , этан $\text{C}_2\text{H}_6$	$6 \cdot 10^{11}$
Гидросфера	$\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$	$4 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	$\text{CO}_2$	$6 \cdot 10^{11}$
Почва	Гумус, продукты деструкции биомассы	$7 \cdot 10^{11}$
Биомасса	Углеводы, липиды, белки, нуклеиновые кислоты	$2 \cdot 10^{12}$

находится в горючих сланцах в виде *керогенов* — продуктов разложения биомассы. Главное горючее современной электро- и теплоэнергетики — ископаемые угли, являющиеся продуктами обуглероживания керогенов: антрациты, каменные и бурые угли. Роль главного источника горючего для транспорта играет нефть. Горючий природный газ, содержащий 80–99%  $\text{CH}_4$ , — важное экологически чистое бытовое и промышленное топливо, а также сырье для химической промышленности. Основные химические формы углерода в гидросфере — это растворенный в воде диоксид углерода и гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$ . В воде гидросферы концентрация  $\text{CO}_2$  довольно велика: около  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация гидрокарбонатов в морской воде приблизительно втрое выше ( $10^{-3}$  моль/л), а в воде рек и озер еще выше: до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Атмосфера содержит углерод в виде диоксида углерода  $\text{CO}_2$  с объемной долей 0,03%. Содержание углерода в атмосфере гораздо ниже, чем в гидросфере, и соизмеримо с массой этого элемента в биомассе земли и в гумусе почвы (см. табл. 18.4).

Атмосфера и гидросфера интенсивно обмениваются  $\text{CO}_2$ . В гидросфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  гораздо больше, она является буферной системой, поддерживающей содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере на довольно постоянном уровне.

Определяющую роль в природном круговороте углерода играют наземные растения и фитопланктон. Они являются автотрофами, т.е. самопитающимися организмами, использующими энергию Солнца и фотосинтез для получения всех биологически важных веществ из неорганических  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Растения и фитопланктон ассимилируют  $\text{CO}_2$  атмосферы и  $\text{HCO}_3^-$  гидросферы, превращая их в биомассу. Годовой обмен углерода за счет прироста биомассы и отмирания живых организмов составляет около  $2 \cdot 10^{11}$  т/г.

Одним из основных источников поступления  $\text{CO}_2$  в атмосферу служит дыхание растений и фитопланктона. Этот поток из биомассы в атмосферу составляет приблизительно  $1 \cdot 10^{11}$  т/г.

Деструкция органического вещества, в которой главную роль играют грибы и бактерии, начинается с отмирания организмов или их частей (листовой опад, стебли трав, ветви, корни). Образующиеся в результате их жизнедеятельности частично деструктурированные органические вещества в виде гумуса почв претерпевают длительную эволюцию, испытывая воздействие почвенной фауны и микроорганизмов,

кислорода и т.п. Конечным результатом этой цепи превращения биомассы является  $\text{CO}_2$ , снова поступающий в атмосферу.

Гидрокарбонат-ионы  $\text{HCO}_3^-$  морских вод в значительной мере превращаются в карбонаты раковин моллюсков, скелеты кораллов и других морских организмов. Со временем осевшие на морском дне карбонаты образуют горные породы. Не подвергшиеся деструкции остатки наземной растительности образуют торф, который в ходе сложных геохимических процессов превращается в бурый уголь, затем в каменный уголь или нефть. Медленные процессы образования карбонатов и каустобиолитов выводят углеродсодержащие вещества из быстрого обмена с атмосферой и гидросферой, составляя приблизительно 2% этого обмена. Но медленные геологические процессы снова вовлекают этот углерод в круговорот.

**Соединения углерода в питании человека.** Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения рациональное питание человека должно включать 58% углеводов, в том числе 10% сахаров, 12% белков и 30% жиров, из них 20% — триглицеридов с ненасыщенными жирными кислотами. Калорийность пищи должна составлять от 7500 кДж/сут. (1800 ккал/сут.) до 12100 кДж/сут. (2900 ккал/сут.) в зависимости от пола, массы, возраста человека и выполняемой им работы.

Таким образом, углеводы и жиры, т.е. энергетические вещества, должны составлять около 88% пищи, причем 2/3 должны приходиться на углеводы. Углеводы различного происхождения в химическом отношении равноценны, и их обмен является самым быстрым, они быстрее всех остальных продуктов питания расходуются организмом на энергетические нужды.

Продукция растениеводства способна полностью удовлетворять потребности человека в углеводах и жирах, но не может полностью удовлетворить потребность в белках, так как растительные белки не содержат шести-семи незаменимых аминокислот, каждой из которых нужно по 0,5–2 г/сут. Кроме незаменимых аминокислот человеческий организм нуждается в незаменимых жирных кислотах, имеющих от одной до шести двойных связей. Суточная потребность в таких кислотах составляет 10 г.

**Применение соединений углерода в сельскохозяйственном производстве.** В почву для сохранения и накопления гумусовых веществ необходимо ежегодно вносить ~2 млрд т

органических удобрений всех видов. Для этого используют органические отходы многих отраслей промышленности — пищевой, бумажной и т.д. Органические удобрения не являются предметом рассмотрения неорганической химии.

Для известкования кислых почв (см. гл. 16) применяют карбонаты в виде известняковой и доломитовой муки.

Все виды природного топлива: каменный уголь, торф, многие продукты переработки нефти и т.д. — используют в энергетике сельского хозяйства.

Многие пестициды, лекарственные вещества и консерванты в своей основе являются соединениями углерода. К числу консервантов, применяемых при переработке сельскохозяйственной продукции, относятся  $\text{CO}_2$ , уксусная кислота, органические антиоксиданты, замедляющие процессы окисления, прогоркания, и т.п.

В сельскохозяйственном производстве используют широкий спектр полимерных материалов на углеродной основе. В тепличных хозяйствах широкое применение находит полиэтиленовая пленка, многие сорта которой выпускаются химической промышленностью специально для нужд сельского хозяйства.

Значительный масштаб приобрело покрытие семян зерновых тонкой пленкой полимера на основе полиакриловых смол. Эта пленка позволяет раньше производить посевы и увеличивать вегетационные периоды и урожай.

Для защиты почв от потерь влаги за счет испарения и для предотвращения ветровой эрозии предложены распыляемые с помощью авиации жидкие составы, содержащие полимеры, которые разрушаются под действием света и влаги в течение года. Эти составы создают на поверхности почвы тончайшую пленку, вызывающую парниковый эффект.

Приобретают практический интерес полимеры, способные набухать, увеличивая в несколько сотен раз объем за счет поглощения влаги. Они способны отдавать ее корневой системе растений в течение десятков дней в засушливые периоды. С помощью этих гидрогелей в почву можно одновременно вносить микроудобрения, фунгициды, инсектициды.

**Экологические аспекты химии углерода.** Атмосферный углекислый газ влияет на климат всей планеты, потому что его молекулы способны поглощать только инфракрасное излучение. Непоглощенная часть солнечной радиации, пройдя через земную атмосферу, нагревает поверхность материков, морей и океанов, которая в свою очередь становится источ-



ником инфракрасного (теплого) излучения. Это излучение не может беспрепятственно уходить в космос, так как оно поглощается  $\text{CO}_2$ . Углекислый газ образует вокруг Земли оболочку, задерживающую теплоту, и создает парниковый эффект, вследствие которого температура приземных слоев атмосферы и поверхности Земли повышается.

Следующий после углекислого газа по величине вклад в потепление вносит метан. Хотя концентрация  $\text{CH}_4$  в атмосфере примерно в 200 раз меньше концентрации  $\text{CO}_2$ , в настоящее время парниковый эффект метана составляет 10% по отношению к эффекту, создаваемому углекислым газом, из-за того, что его способность поглощать инфракрасное излучение значительно выше, чем у углекислого газа.

Природный баланс углерода нарушается промышленностью, топливной энергетикой, автомобильным транспортом и уничтожением лесов. Ежегодно выделяемое количество  $\text{CO}_2$  из этих источников достигло 15% от объема годового обмена биомассы и атмосферы. До начала промышленной революции в атмосфере было 0,029%  $\text{CO}_2$ . К 2013 г. содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере достигло 0,0395% по объему против 0,0315% в 1958 г. Это может стать причиной повышения средней температуры в приземном слое атмосферы на 0,1–0,2°C. Сохранение тенденции роста содержания  $\text{CO}_2$  и температуры атмосферы грозит неясными до конца последствиями глобального характера: таянием льдов Антарктиды, повышением уровня Мирового океана, изменением климата во многих зонах земного шара.

Небольшое содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе благотворно сказывается на дыхании: он стимулирует дыхательный центр головного мозга. Если же содержание углекислого газа в воздухе превышает 0,25%, то у человека меняется функция дыхания и кровообращения. При 20%  $\text{CO}_2$  в воздухе наступает смерть от остановки дыхания. Плотность углекислого газа в 1,5 раза больше плотности воздуха, поэтому он накапливается на складах зерна, в овощехранилищах, бродильных чанах и цистернах для выдержки вина. В этих местах возможны отравления углекислым газом. Следует также соблюдать осторожность при работе с сухим льдом в закрытых помещениях.

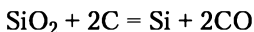
*Угарный газ — распространенный загрязнитель атмосферы.* Его промышленные источники по своей производительности превышают естественные в 40–50 раз. СО является сильным ядом по отношению к гемоглобину и главным компонентом смогов, способствующих образованию кислотных

дождей. Неполное сгорание жидкого топлива в двигателях и на тепловых электростанциях — основная причина попадания в атмосферу не только СО, но и таких канцерогенных веществ, как бензопирен, и ряд раздражающих дыхательные пути веществ. Однако самую большую экологическую опасность среди соединений углерода представляют собой пестициды при неправильном их применении. Химически устойчивая углеродная основа многих пестицидов создает предпосылки для длительного их существования в агроэкосистемах.

## 18.4. Кремний

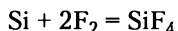
**Элементное состояние.** Кристаллический кремний — вещество серого цвета с тусклым металлическим блеском. Он имеет алмазоподобную структуру с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей атомов Si. Кремний хрупок, имеет высокие температуры плавления и кипения, проявляет полупроводниковые свойства.

**Получение.** Элементный кремний получают при высоких температурах восстановлением расплавленного оксида кремния углеродом:



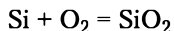
Особо чистый кремний для полупроводниковых приборов получают восстановлением очищенного от примесей тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  водородом или термическим разложением также очищенного моносилана  $\text{SiH}_4$ .

**Химические свойства.** При обычных условиях кремний химически инертен и реагирует только с фтором с образованием тетрафторида кремния:



С остальными галогенами он реагирует при повышенных температурах.

От взаимодействия с кислородом даже при нагревании кремний защищает оксидная пленка. Реакция



происходит только при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ . При еще более высокой температуре кремний реагирует с парами серы, азотом, фосфором, углеродом и бором с образованием соответствующих бинарных соединений. С большинством металлов кремний образует силициды. С водородом и подавляющим большинством кислот кремний не реагирует. Он вступает

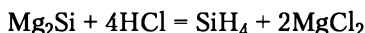
в реакцию только со смесью азотной и фтороводородной кислот. Кремний растворяется в горячих растворах щелочей:



**Бинарные соединения.** Кремний образует прочные  $\sigma$ -связи Si—H, Si—C, Si—N, Si—O, Si—F. Его связи с элементами третьего периода гораздо слабее. Исключение составляет связь Si—Cl. Бинарные соединения кремния с прочными связями характеризуются большими отрицательными значениями  $\Delta G_f, 298$  (табл. 18.5).

**Гидриды.** Соединения кремния с водородом (силаны) образуют гомологический ряд с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  подобно предельным углеводородам, но отличаются от них меньшей прочностью цепей из-за невысокой энергии связи Si—Si (см. с. 353). Максимальное значение  $n$  в общей формуле силанов равно 8. В силанах имеет место  $sp^3$ -гибридизация электронных орбиталей атома кремния, поэтому молекулы первого члена гомологического ряда — *моносилана*  $\text{SiH}_4$  имеют форму тетраэдра. Температуры плавления и кипения в гомологическом ряду силанов увеличиваются быстрее, чем у углеводородов. При обычных условиях только моносилан и *дисилан*  $\text{Si}_2\text{H}_6$  — газы. Остальные силаны — летучие жидкости. Все силаны бесцветны, ядовиты, имеют неприятный запах.

Получают силаны либо разложением силицида магния под действием хлороводородной кислоты в атмосфере водорода:



либо восстановлением галогенидов кремния водородом, гидридом лития или тетрагидridoалюминатом(III) лития:

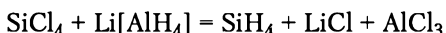


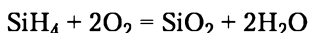
Таблица 18.5

Бинарные соединения кремния и их значения  $\Delta G_f^\circ, 298$   
(кДж/моль)

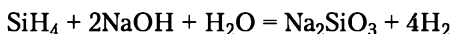
						$\text{SiH}_4(\text{г})$ –57,2
$\text{Li}_4\text{Si}(\text{к})$ < 0	—	$\text{B}_4\text{Si}(\text{к})$ > 0	$\text{SiC}(\text{к})$ –63,7	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{к})$ –647,7	$\text{SiO}_2(\alpha)$ –910,9	$\text{SiF}_4(\text{г})$ –1572,5
$\text{Na}_4\text{Si}(\text{к})$ < 0	$\text{Mg}_2\text{Si}(\text{к})$ –103,6	—	$\text{Si}(\text{к})$ 0	$\text{SiP}(\text{к})$ –71,7	$\text{SiS}_2(\text{к})$ –287	$\text{SiCl}_4(\text{ж})$ –617,6
Силициды			Ковалентные каркасные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения

Для простоты в обоих уравнениях в качестве продукта реакции записан только моносилан, на самом деле всегда образуется смесь, состоящая из всех членов гомологического ряда силанов. Разделяя эту смесь, получают индивидуальные вещества. Количество каждого из силанов в смеси тем меньше, чем больше его молекулярная масса.

*Силаны — очень реакционноспособные восстановители.* Они чрезвычайно интенсивно взаимодействуют с кислородом. Моносилан реагирует с кислородом со вспышкой даже при низких температурах:

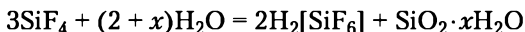


*Трисилан*  $\text{Si}_3\text{H}_8$  и последующие члены гомологического ряда при контакте с кислородом взрываются. С галогенами силаны также реагируют со взрывом. В присутствии щелочей силаны взаимодействуют с водой:

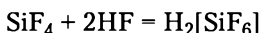


**Галогениды.** Существуют и термодинамически устойчивы все бинарные тетрагалогениды кремния: *фторид кремния*  $\text{SiF}_4$  — бесцветный газ, *хлорид кремния*  $\text{SiCl}_4$  и *бромид кремния*  $\text{SiBr}_4$  — бесцветные жидкости, *иодид кремния*  $\text{SiI}_4$  — бесцветное кристаллическое вещество. Электронные орбитали атомов кремния в тетраэдрических по структуре молекулах тетрагалогенидов проявляют  $sp^3$ -гибридизацию.

Тетрафторид кремния  $\text{SiF}_4$  подвергается гидролизу с образованием гексафторокремниевой кислоты и геля диоксида кремния:



При растворении  $\text{SiF}_4$  во фтороводородной кислоте образуется неустойчивая, но диссоциирующая как сильный электролит *гексафторокремниевая кислота*:



Соли этой кислоты — *гексафторосиликаты*, например гексафторосиликат(IV) натрия  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ . Эта соль находит широкое применение в разных отраслях хозяйства, в частности для фторирования воды на станциях водоочистки и как консервант древесины в строительстве.

Наряду с тетрагалогенидами известны галогениды кремния составов  $\text{Si}_n\text{Г}_{2n+2}$ , где  $\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Их называют фтор-, хлор-, бром- и иодсиланами,  $n$  принимает различные значения для разных галогенов, но не больше четырех. Существуют

также смешанные галогениды кремния состава  $\text{SiX SiX}_n\Gamma_{4-n}$ , где X — атом водорода или другого галогена.

**Оксид.** Диоксид кремния [оксид кремния(IV), кремнезем]  $\text{SiO}_2$  — бесцветное соединение, которое может существовать в кристаллической, аморфной и стеклообразной форме. В кристаллической форме  $\text{SiO}_2$  образует несколько модификаций, различающихся особенностями взаимного расположения структурных единиц — кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (рис. 18.8). Взаимные превращения кристаллических модификаций диоксида кремния сопровождаются изменениями объема и плотности. Каждому такому переходу соответствует определенная температура.

Наиболее устойчивая и поэтому самая распространенная модификация диоксида кремния —  $\alpha$ -кварц (горный хрусталь). Это бесцветное кристаллическое вещество с сильным двойным лучепреломлением, очень твердое (уступает только топазу, корунду и алмазу) и тугоплавкое. Физические свойства кварца объясняются двумя характеристиками его алмазоподобной структуры. Как каждый атом углерода в алмазе соединен с четырьмя другими атомами связями C—C, так и каждый атом кремния кремнекислородного тетраэдра в кварце соединен с четырьмя другими кремнекислородными тетраэдрами линейными фрагментами Si—O—Si, в которых орбитали атома кислорода имеют *sp*-гибридизацию. Энергия каждой связи Si—O составляет 368 кДж/моль, что даже несколько больше энергии связи C—C (348 кДж/моль). Но фрагменты Si—O—Si обладают некоторой гибкостью, и поэтому кварц несколько менее тверд и менее хрупок, чем алмаз.

Расплав  $\text{SiO}_2$  при быстром охлаждении образует так называемое *кварцевое стекло*, в котором взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров становится неупорядоченным. Несмотря на метастабильность, кварцевое стекло способно сохранять свои ценные свойства — жаропрочность и химическую инертность — неограниченно долго. При вы-

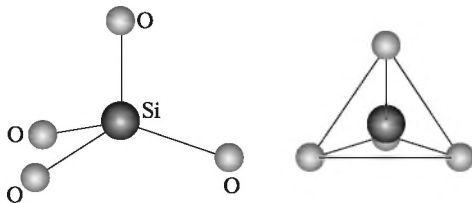
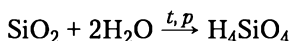


Рис. 18.8. Различные способы изображения кремнекислородного тетраэдра

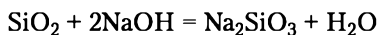
соких температурах кварцевое стекло пластично. Это ценное качество используют для изготовления из него разнообразных изделий: оптических волокон, химической посуды и т.п.

Кристаллический кварц химически очень инертен. При обычных температурах он взаимодействует только с газообразным  $F_2$  и с водным раствором фтороводородной (плавиковой) кислоты с образованием  $SiF_4$  и  $H_2O$ .

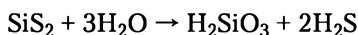
С водой компактный кристаллический  $\alpha$ -кварц не взаимодействует. Но аморфные формы при обычных температурах, а мелкокристаллические — при температурах выше  $150^\circ C$  и высоких давлениях — очень медленно растворяются в воде с образованием ортокремниевой кислоты:



В растворах щелочей растворение  $SiO_2$  происходит гораздо быстрее, чем в воде, и тем быстрее, чем выше концентрация гидроксид-иона  $OH^-$  и выше температура:



**Сульфид.** Бинарное соединение кремния с серой — дисульфид кремния  $SiS_2$  — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее в качестве структурной единицы своего строения тетраэдр  $SiS_4$ . Но в отличие от  $SiO_2$  и силикатов, где тетраэдры  $SiO_4$  соединяются лишь вершинами, т.е. единственной связью, тетраэдры  $SiS_4$  образуют цепи, в которых они связаны двумя вершинами. Поэтому  $SiS_2$  не образует класс соединений, подобных силикатам.  $SiS_2$  легко гидролизуется:



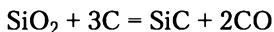
**Нитрид.** Термостойкий, химически инертный, кристаллический нитрид кремния  $Si_3N_4$  очень медленно гидролизуется. Его применяют как компонент керамических составов.

**Фосфиды.** При взаимодействии паров фосфора с кремнием при высокой температуре образуется желто-коричневый  $SiP$ , а при взаимодействии фосфина  $PH_3$  и силана  $SiH_4$  получается голубовато-черный  $Si_2P$ . Фосфиды кремния устойчивы на воздухе, разлагаются горячей водой, растворами щелочей и горячими растворами неорганических кислот.

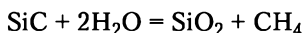
**Карбид.** Еще более термостоек и химически инертен, чем  $Si_3N_4$ , карбид кремния (карборунд)  $SiC$ . Структура его кристаллов алмазоподобна, орбитали чередующихся атомов углерода и кремния проявляют в ней  $sp^3$ -гибридизацию. Так как

энергия связи Si—C (290 кДж/моль) ниже энергии связи C—C (348 кДж/моль), карборунд уступает по твердости алмазу, но немного. Его широко применяют как абразивный материал для изготовления шлифовальных дисков и как огнеупор в металлургии.

Получение карборунда осуществляют сплавлением  $\text{SiO}_2$  с коксом:



При высоких температурах SiC взаимодействует с парами воды:

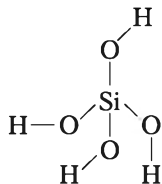


**Бориды.** Химически очень инертны бориды кремния  $\text{B}_3\text{Si}$ ,  $\text{B}_4\text{Si}$ ,  $\text{B}_6\text{Si}$  и  $\text{B}_{12}\text{Si}$ , которые применяют в качестве термостойких и огнеупорных материалов.

**Силициды.** Разнообразны и часто имеют сложные кристаллические структуры силициды щелочноземельных и щелочных металлов.

**Кремниевые кислоты, силикаты.** Кислородсодержащие кислоты кремния и особенно их соли очень многочисленны и разнообразны по структуре. Силикаты и кремнезем составляют основу подавляющего большинства горных пород и продуктов их выветривания. Они же являются важнейшими компонентами минеральной части почвы. Большинство неорганических строительных материалов, как природных (гранит), так и производимых промышленностью (кирпич, цемент, бетон, стекло), представляют собой силикаты.

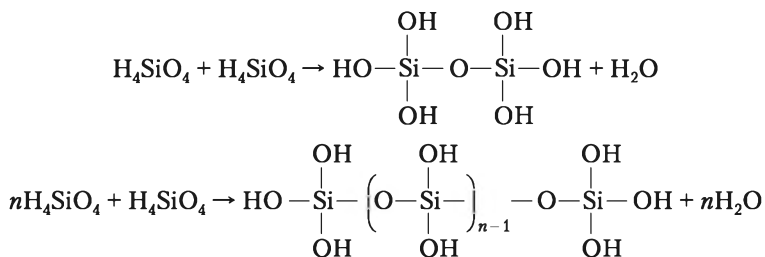
**Ортокремниевая кислота.** Простейшая из кремниевых кислот — ортокремниевая кислота имеет формулу  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Как и в кварце, орбитали атома кремния в ней проявляют  $sp^3$ -гибридизацию, образуя четыре прочные связи Si—O:



При получении  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  растворением аморфного  $\text{SiO}_2$ , например обезвоженного при высоких температурах геля поликремниевых кислот, достигается концентрация насыщения водного раствора  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Ее растворимость в воде невелика

и составляет ~125 мг/л (0,0013 моль/л).  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  существует только в водных растворах и является очень слабой кислотой ( $\text{p}K_1 = 10$ ).

**Поликремниевые кислоты.** В водных растворах легко идет конденсация ортокремниевой кислоты, в результате которой образуются поликремниевые кислоты:



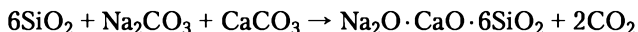
Итоговую реакцию растворения аморфных форм диоксида кремния можно записать так:



С повышением концентрации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  при медленном упаривании сначала образуются мутные коллоидные растворы поликремниевых кислот — золи, а затем студенистые осадки — гели. Высушиванием и прокаливанием концентрированных гелей кремниевых поликислот получают твердые *силикагели* — прозрачные зернистые микропористые вещества. Силикагели обладают сильной адсорбирующей способностью, их широко применяют для извлечения разнообразных молекулярных соединений из растворов или из газовой фазы.

**Силикаты.** Соли кремниевых кислот объединяют под названием силикаты. Силикаты щелочных металлов растворимы гораздо лучше, чем поликремниевые кислоты. Желеобразные растворы натриевых солей поликремниевых кислот, известные под названием *жидкое стекло*, широко применяют как *силикатный клей* и в качестве консерванта древесины. При контакте с воздухом растворы жидкого стекла поглощают  $\text{CO}_2$ . Так как  $\text{H}_2\text{CO}_3$  гораздо более сильная кислота, чем кремниевые кислоты, они при этом выпадают в осадок и образуют склеивающую или изолирующую пленку.

Сплавлением карбоната натрия, карбоната кальция и  $\text{SiO}_2$  получают *стекло*, которое является переохлажденным взаимным раствором солей поликремниевых кислот:



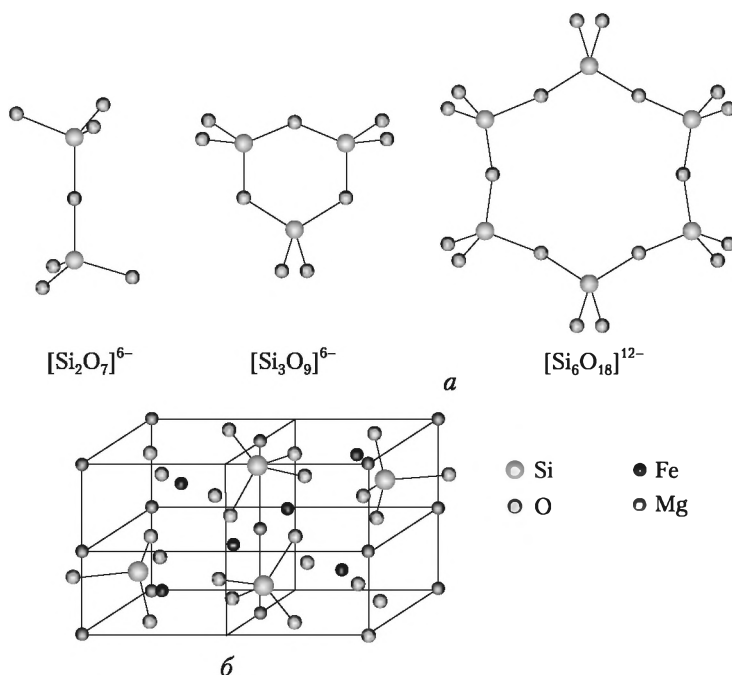


В химии солей кремниевых кислот — силикатов — ввиду сложности их состава традиционной является запись формулы силиката как смешанного оксида. В случае стекол это полностью оправдано и тем, что они являются нестехиометрическими смесями солей, и тем, что они аморфны и не имеют регулярной структуры. Основное технологически ценное качество стекла — его пластичность, позволяющая при высоких температурах определенными приемами формировать из него изделия различных назначений и форм. Пластичность стекла — следствие его аморфного строения и некоторой гибкости цепей Si—O—Si.

Содержание оксидов других элементов придает стеклам разнообразные ценные свойства: твердость, жаростойкость, устойчивость к выщелачиванию и действию химических реактивов. Содержание  $B_2O_3$ , например, придает стеклу тугоплавкость и жаропрочность, наличие BaO и  $B_2O_3$  — химическую стойкость, содержание PbO и оксидов переходных металлов — высокий показатель преломления и различные окраски. Особенно ценятся оптические свойства — прозрачность, коэффициент преломления, цвет, превращающие стекло в материал для изготовления красивой утвари и посуды.

**Кристаллические силикаты и алюмосиликаты.** Природные и синтетические кристаллические силикаты, как и поликремниевые кислоты и кварц, имеют в качестве структурной единицы кремнекислородный тетраэдр  $SiO_4$  (см. рис. 18.8). Кремнекислородные тетраэдры всегда соединяются друг с другом только одной вершиной и никогда ребрами или гранями. В результате этого существует большое многообразие кристаллических силикатных структур — простые и циклические анионы, существующие в ряде минералов. Каждый конкретный способ соединения кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4$  в пространстве называется *кремнекислородным мотивом* минерала. Различные минералы могут иметь одинаковые мотивы, так как кремнекислородная анионная часть у них одна и та же и различаются они лишь катионами. К числу простейших по мотивам относятся «островные» силикаты (рис. 18.9).

Так, самыми простыми являются ортосиликат магния *оливин*  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  и диортосиликат *тортвейтит*  $Sc_2[Si_2O_7]$ , в которых существуют анионы  $SiO_4^{4-}$  и  $[Si_2O_7]^{6-}$ . Островными также оказываются силикаты с замкнутыми циклическими анионами  $[Si_3O_9]^{6-}$  и  $[Si_6O_{18}]^{12-}$ , образующие минералы *бенитовит*  $BaTi[Si_3O_9]$  и *берилл*  $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ .



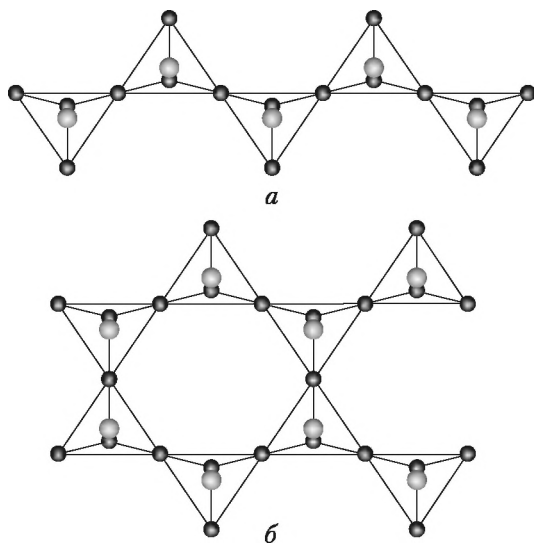
**Рис. 18.9. Структура островных силикатов:**

*a* — полимерные анионы; *б* — кристаллическая решетка оливина

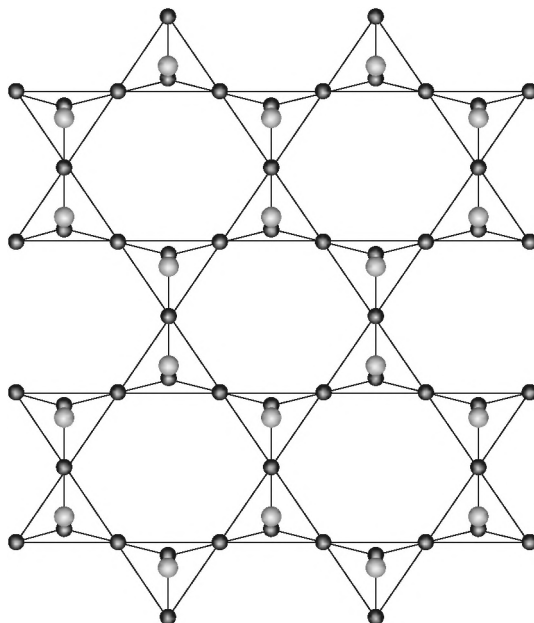
Соединяясь в цепные и ленточные полианионы, кремнекислородные тетраэдры образуют два больших класса минералов: *пироксены* и *амфиболы*. Пироксены имеют простейший повторяющийся фрагмент  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ , амфиболы —  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  (рис. 18.10).

Катионы, положительный заряд которых нейтрализует отрицательный заряд силикатных полианионов пироксенов и амфиболов, располагаются между цепями и лентами. Этими катионами обычно являются катионы щелочных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), щелочноземельных ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) металлов, а также  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . К числу пироксенов и амфиболов относится большое число минералов, масса которых в сумме превышает 15% массы земной коры. К числу амфиболов относится *асбест*, волокнистая структура и легкая расщепляемость которого объясняются относительно слабой связанностью амфиболовых лент друг с другом.

Амфиболовые ленты мысленно легко достроить и превратить их в бесконечные слоистые анионы (рис. 18.11). Минералы



**Рис. 18.10. Структура цепных полианионов — пироксенов (а) и ленточных полианионов — амфиболов (б)**



**Рис. 18.11. Структура листового полианиона**

ралы с такими слоистыми или листовыми анионами широко распространены в природе. Силикатные слои в них могут иметь не только шестиугольные ячейки, как в амфиболовой ленте. К числу таких слоистых минералов относят слюды, в которых часть кремнекислородных тетраэдров заменена на алюмокислородные  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Слоистая структура этих алюмосиликатов проявляется в чешуйчатости, в их способности расщепляться на пластинки. Примером слюд с простым составом может служить *мусковит*  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Мусковит является, как очевидно из его формулы, минералом, в котором алюминий в виде алюмокислородного тетраэдра включен в мотив, и, кроме того, катион  $\text{Al}^{3+}$  нейтрализует отрицательный заряд алюмосиликатных слоев. Мусковит можно назвать алюмосиликатом алюминия.

К числу слоистых относится группа минералов, образующих *глины*. Некоторые из них обладают так называемой пакетной структурой. Например, *каолинит*  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$  имеет пакет из двух слоев: слоя из кремнекислородных тетраэдров и слоя из октаэдрически окруженных атомами кислорода атомов алюминия. Первый слой имеет отрицательный, а второй — положительный заряд. Минералы типа каолинита не являются алюмосиликатами. Это силикаты алюминия.

Наиболее распространенными в природе являются каркасные силикаты, анионы которых имеют трехмерное строение. Как и двумерные ячейки в случае слоистых минералов, их трехмерные полости могут быть разных размеров и иметь разные формы. К числу каркасных алюмосиликатов относятся *полевые шпаты* — важнейшие породо- и почвообразующие минералы. Их масса составляет около 50% массы земной коры. По катионам, входящим в структуру, различают натриево-кальциевые (плагноклазы  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  и  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) и щелочные (ортоклаз  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) полевые шпаты.

Многие каркасные алюмосиликаты с крупными полостями и каналами, называемые *цеолитами*, способны обменивать свои катионы с внешними водными растворами. Искусственные цеолиты находят широкое применение как средство селективного выделения веществ. Их называют «молекулярными ситами», так как размер их каналов и полостей строго определяет «габариты» молекул, способных проникнуть внутрь их кристаллов.

## 18.5. Значение соединений кремния в природе и сельском хозяйстве

**Соединения кремния в растениях и почве.** Кремний — один из тех необходимых микроэлементов, в которых растения никогда не испытывают недостатка. Он входит в состав биомассы растений. Его содержание в золе злаков составляет 18—20%. Биохимические роли кремния еще не выявлены. В стеблях растений его присутствие увеличивает их прочность и уменьшает полегаемость. Внесение в почву растворимого силиката натрия повышает усвоение фосфатов из бедных ими почв. Кремний необходим животным на стадии развития скелета.

Минеральные кремнийсодержащие компоненты почв очень разнообразны, их нельзя описать кратко. Поэтому рассмотрим только типичные кремниевые минералы, составляющие или основную массу почв, или почти обязательно в нее входящие.

Средний состав почвы отличается от среднего состава земной коры и включает более 40 элементов. Большинство из них присутствует в ней в количестве менее 0,05%, но 16 элементов имеют содержание 0,05% или более:

Элемент	O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	Na
Массовая доля, %	49,0	33,0	7,1	3,7	2,0	1,3	1,3	0,6
Элемент	Mg	H	Ti	N	P	S	Mn	Ba
Массовая доля, %	0,6	0,5	0,46	0,10	0,08	0,08	0,08	0,05

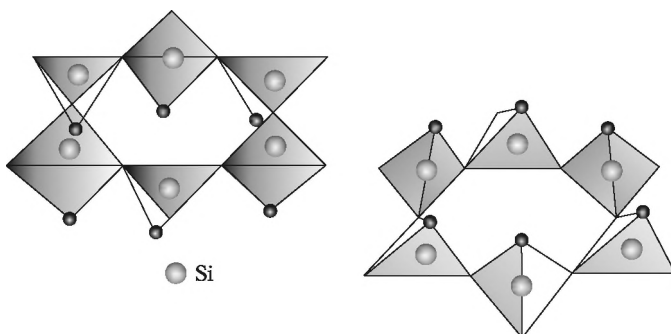
Из приведенных данных очевидно, что *силикаты и алюмосиликаты — главные минералы почв*. Помимо этих обширных классов соединений в почве обычно в заметных количествах присутствуют оксиды и гидроксиды алюминия и железа, карбонаты, фосфаты и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов и гумус, содержащий углерод, кислород и азот.

Среди кремниевых минералов главным является кварц. Его содержание обычно превышает 60% массы почвы и достигает 90% в песчаных почвах. Кварц находится в почве преимущественно в виде песка и пыли. Его участие в химических реакциях почвы очень невелико ввиду его химической инертности. Но в последнее время обнаружена его подвижность, обусловленная растворимостью аморфных и мелкокристаллических форм  $\text{SiO}_2$  в почвенных водах. Масштабы круговорота  $\text{SiO}_2$  и кремния в целом еще не оценены.

Следующие по важности минералы почв — полевые шпаты и слюды, являющиеся алюмосиликатами. Их составы описаны в параграфе 18.4. Эти классы минералов участвуют в очень медленных обменных реакциях с почвенными растворами. Гораздо важнее то, что в результате их выветривания, т.е. разрушения под действием воды,  $\text{CO}_2$ , микроорганизмов и перемены температур, возникают так называемые вторичные минералы и освобождаются катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

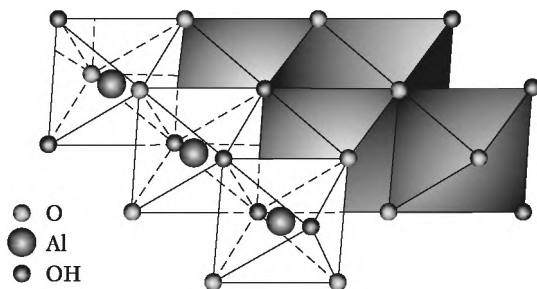
Вторичные алюмосиликаты и силикаты алюминия — монтмориллонит, каолинит, гидрослюды — образуют группу глинистых минералов, которые, возникая в процессе выветривания, обычно имеют малый размер частиц. Именно эти минералы и родственные им образуют коллоидные, илистые и реже — пылеватые фракции почв. Они обладают набухаемостью, пластичностью, способностью к ионному обмену и создают благоприятные химические условия корневого питания растений. Другая их роль — создание благоприятных физических условий. Микрочастицы этих минералов вместе с другими минералами, вследствие своей липкости, пластичности и набухания в воде, образуют микроагрегатную структуру почв как физически необходимую среду корнеобитания. Микроагрегатный уровень создает условия для проникновения в почву растущих корневых волосков, для движения почвенных растворов и воздуха по микротрещинам и т.п. Микроагрегатный уровень почвенной структуры необходим и как условие хорошего закрепления растений в почве, и по ряду других причин, в том числе причин экологического характера. Почва является средой обитания многих организмов, с которыми растения сосуществуют и вступают в самые разнообразные взаимодействия.

**Алюмосиликаты — главные ионообменники почв.** Способностью к обмену катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  обладают почвообразующие минералы трех групп: *монтмориллонитовой*, *каолинитовой* и *гидрослюдистой*. Принцип образования ионообменных свойств у этих минералов одинаков. Рассмотрим, например, пространственную структуру, образуемую связями  $\text{Si}-\text{O}$ ,  $\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{Mg}-\text{O}$  в монтмориллоните. Монтмориллонит в чистом виде имеет состав  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  и не обладает ионообменными качествами. В почве же преобладают его модификации, наделенные этими качествами. Монтмориллонит относится к пакетным слоистым минералам. Его пакет построен из трех слоев: двух, со-



**Рис. 18.12. Два слоя кремнекислородных тетраэдров, которые могут быть связаны одним или несколькими слоями октаэдров**

стоящих из кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , и третьего, лежащего между ними слоя алюмокислородных октаэдров  $\text{AlO}_6$ . На рис. 18.12 показаны два кремнекислородных слоя, образующих листовые поверхности с характерным кремнекислородным мотивом (см. рис. 18.11). Каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  верхнего слоя имеет вершину, обращенную вниз и занятую атомом кислорода с одной ненасыщенной связью. Точно так же каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  нижнего слоя имеет по одной обращенной вверх вершине с ненасыщенным кислородом. Именно эти обращенные в сторону алюмокислородного слоя кислородные атомы с ненасыщенными связями образуют вместе с гидроксильными группами средний слой алюмокислородных октаэдров. Особенность этого слоя показана на рис. 18.13. В разрезе система связей трехслойного пакета показана на рис. 18.14. Из этого рисунка, а также из рис. 18.12 очевидно, что наружные слои пакета монтмориллонита образованы атомами кислорода. Эти атомы имеют несвязывающие элект-



**Рис. 18.13. Строение слоя алюмокислородных октаэдров: три октаэдра, лежащих в левом ряду, показаны «прозрачными»**

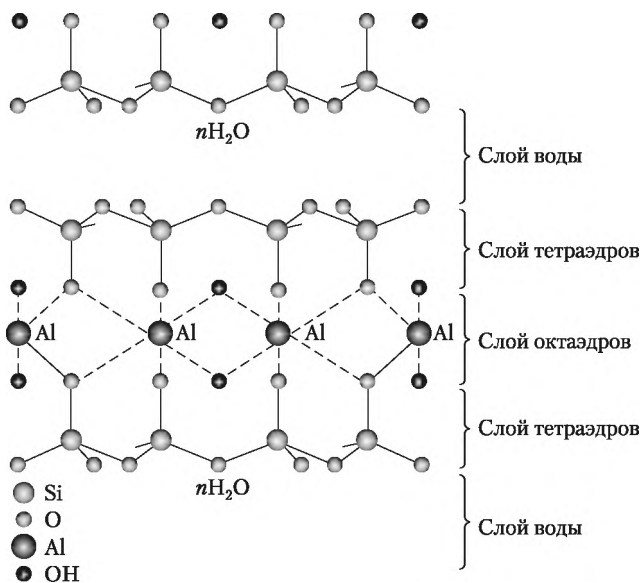


Рис. 18.14. Разрез трехслойного пакета монтмориллонита

ронные пары и способны образовывать водородные связи с водой. Иными словами, поверхности пакетов монтмориллонита гидрофильны. Слои воды между двумя параллельными плоскостями двух пакетов монтмориллонита могут быть тоньше или толще в зависимости от содержания влаги. Монтмориллонит может набухать в воде, всасывать воду. При этом расстояние между пакетами минерала может изменяться довольно сильно и вмещать сотни слоев воды (см. рис. 18.14).

Природные монтмориллониты отличаются от чистого минерала состава  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  тем, что часть кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  замещена на алюмокислородные тетраэдры  $\text{AlO}_4$ , а часть катионов  $\text{Al}^{3+}$  в кислородных октаэдрах среднего слоя пакета — на катионы  $\text{Mg}^{2+}$ . Эти замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  создают ионообменные свойства природных монтмориллонитов по отношению к катионам типа  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Это объясняется тем, что кислородная структура замещенных модификаций содержит то же число атомов кислорода, а замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  создают на плоских пакетах минерала большое число отрицательных зарядов. Его пакеты становятся очень крупными анионами, заряд которых компенсируется положительными зарядами катионов, входящих в водный слой межпа-



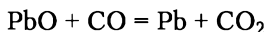
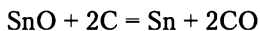
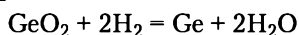
кетного пространства. Так как эти водные слои имеют большую толщину, находящиеся в них катионы могут двигаться, сохраняя гидратные оболочки почти такими же, как в обычных водных растворах, а также обмениваться с внешними почвенными растворами. Пакеты монтмориллонита, разделенные слоем водного раствора, могут легко сдвигаться относительно друг друга, так как жидкая вода обладает малой вязкостью. Способность поглощать воду и набухать в ней, пластичность и липкость — это свойства глинистых минералов монтмориллонита, каолинита и гидрослюд. Именно они образуют коллоидные, илистые и пылеватые фракции глиниообменников.

**Соединения кремния в сельском хозяйстве.** Главная область использования силикатов — строительство. Первое место в мировом производстве силикатной продукции занимает цемент. Кирпич занимает второе, а обычное оконное стекло — третье место. Помимо них в строительстве большое значение имеют огнеупорные и химически стойкие материалы: изделия из ситаллов и строительная керамика (керамическая облицовочная плитка, керамические трубы и т.п.). Новые виды особо прочной керамики начинают применять как конструкционный материал для двигателей внутреннего сгорания и в других механизмах с движущимися частями. Для изготовления бытовой посуды и санитарно-технических изделий используют стекло, фарфор, фаянс, глиняную неэмалированную керамику.

## 18.6. Германий, олово, свинец

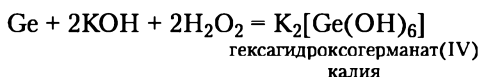
**Элементное состояние.** *Германий* — хрупкое вещество серебристого цвета с металлическим блеском. *Олово* образует две кристаллические модификации. Выше температуры 13,2°С устойчива *β-модификация* (белое олово) — серебристо-белый блестящий мягкий, пластичный металл. Ниже 13,2°С устойчива *α-модификация* — порошкообразное серое олово. *Свинец* — мягкий, пластичный металл синевато-серого цвета. В ряду Ge—Sn—Pb происходит ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств.

**Получение.** Германий, олово и свинец получают при помощи следующих реакций:

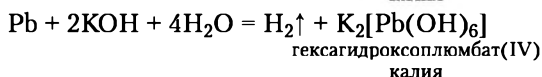
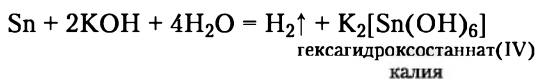


**Химические свойства.** При обычных условиях германий, олово и свинец довольно инертны в химическом отношении. Германий и олово устойчивы к действию воздуха и воды. Свинец не окисляется в сухом воздухе, а во влажном покрывается пленкой оксидов, после чего окисление прекращается. Все три элемента при обычной температуре или небольшом нагревании взаимодействуют с галогенами с образованием галогенидов. При нагревании они реагируют с кислородом, серой, селеном и теллуром. Германий и олово не реагируют с водородом, азотом, кремнием и углеродом. Свинец не реагирует с водородом. С более электроположительными элементами германий, олово и свинец образуют *германиды*, *станниды* и *плюмбиды*.

Все три элемента довольно устойчивы к действию кислот: германий и свинец не растворяются в разбавленных серной и хлороводородной кислотах, олово реагирует с ними очень медленно. Олово реагирует с азотной и с концентрированной хлороводородной кислотами. Свинец лучше всего растворяется в разбавленной азотной и уксусной кислотах с образованием нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Германий взаимодействует со щелочами в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Олово и свинец реагируют с растворами щелочей с выделением водорода:



**Бинарные соединения.** При переходе от соединений германия к соединениям свинца наблюдается уменьшение ковалентного и усиление ионного характера химических связей.

**Гидриды.** В ряду бесцветных газообразных веществ *герман*  $\text{GeH}_4$  — *станнан*  $\text{SnH}_4$  — *плюмбан*  $\text{PbH}_4$  имеет место уменьшение устойчивости. Гидриды германия образуют гомологический ряд соединений с общей формулой  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ , максимальное значение  $n = 9$ . Олово кроме станнана образует с водородом соединение состава  $\text{Sn}_2\text{H}_6$ .

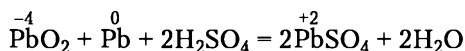
**Галогениды.** Известны все ди- и тетрагалогениды германия, олова и свинца, за исключением  $\text{PbBr}_4$  и  $\text{PbI}_4$ , которые

не могут образоваться из-за сильной окислительной способности  $\text{Pb}^{4+}$ .

Из дигалогенидов наибольший интерес представляет *дихлорид олова*  $\text{SnCl}_2$ , который находит применение как сильный восстановитель. *Тетрахлорид олова*  $\text{SnCl}_4$  используют как протраву при крашении тканей и для утяжеления натурального шелка.

**Оксиды.** Все три элемента образуют *оксиды ЭО* и *диоксиды ЭО<sub>2</sub>*. Оксиды германия, олова и свинца амфотерны. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями.  $\text{GeO}$  и  $\text{SnO}$  — сильные восстановители.  $\text{PbO}$  очень устойчив. Он окисляется кислородом только при прокаливании. Оксид германия  $\text{GeO}$  при растворении в воде дает германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_2$ .

*Диоксид германия*  $\text{GeO}_2$  растворяется в воде с образованием полимерных анионов, например  $\text{HGe}_5\text{O}_{11}^-$ . Эти растворы имеют кислую реакцию. *Диоксиды олова*  $\text{SnO}_2$  и *свинца*  $\text{PbO}_2$  не растворяются в воде. Они амфотерны. При взаимодействии с щелочами образуют комплексные соединения, например гексагидроксостаннат(IV) натрия  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и гексагидроксоплюмбат(IV) натрия  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ .  $\text{PbO}_2$  — сильный окислитель. Он находит применение в свинцовых аккумуляторах, где источником энергии служит окислительно-восстановительная реакция компрпорционирования:



Свинец кроме оксида и диоксида образует с кислородом еще одно соединение: *ортоплюмбат(IV) свинца(II)*  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , которое известно под тривиальным названием *свинцовый сурик*. Его используют как пигмент в антикоррозионных красках.

**Комплексные соединения.** Катионы  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  образуют в водных растворах умеренно прочные комплексные соединения типа  $[\text{SnCl}_3]^-$ ,  $[\text{SnBr}_3]^-$ ,  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$  и весьма прочные комплексы с би- и полидентатными О- и N-донорными лигандами. Так, например,  $\lg K_{\text{уст}}$  для  $[\text{PbЭДТА}]^{2-}$  составляет 18,2.

**Германий, олово и свинец в природе.** Германий и олово присутствуют в небольших количествах в почве. Содержание обоих элементов оценивается равным 1,1 мг/кг почвы. Германий и олово очень токсичны для растений.

Среднее содержание свинца в почве составляет 32 мг/кг. Свинец мало токсичен для растений, но очень токсичен для

теплокровных животных и человека. Источниками свинца в природе служат выбросы металлургических предприятий и использование тетраэтилсвинца  $Pb(C_2H_5)_4$  в качестве добавки к бензину для повышения его октанового числа. Свинец содержится также в красках для защиты металлов от коррозии, в красителях для цветной печати и свинцовых аккумуляторах. Еще одним источником загрязнения окружающей среды соединениями свинца является охотничья дробь. Проглоченные птицами и животными дробинки растворяются в имеющем кислую реакцию желудочном соке с образованием  $Pb^{2+}$ . Для людей, не имеющих контактов с соединениями свинца по роду их профессиональной деятельности, главную опасность представляет свинец, содержащийся в пище. К счастью, большинство соединений свинца мало растворимо в воде, что препятствует их всасыванию в желудочно-кишечном тракте. Хорошо растворимы только нитрат, ацетат и соли некоторых других органических кислот.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сравните строение наружных электронных уровней атомов углерода, азота и кислорода и попытайтесь дать качественное объяснение того факта, что в биологически активных молекулах больше всего атомов углерода, меньше кислорода и еще меньше азота. Для каких классов биологически активных молекул это утверждение является верным? В какой мере? В каком смысле?

2. Кислотными дождями называются атмосферные осадки с pH меньше 5,6. Может ли растворение  $CO_2$  в воде атмосферных осадков дать pH 5,6? Решите задачу количественно, учитывая, что в 1 л воды растворяется 0,9 л  $CO_2$ .

3. Набухающие природные ионообменники типа монтмориллонита поглощают катионы из внешних растворов, «предпочитая» их в соответствии с рядом:  $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Объясните этот ряд, исходя из свойств катионов и свойств монтмориллонита.

4. Какие химические и физические свойства природных и искусственных силикатов делают их важнейшими строительными материалами?

## Глава 19

# ЭЛЕМЕНТЫ 15-Й ГРУППЫ: АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства азота, фосфора и их важнейших химических соединений (аммиака и его производных, оксидов азота и фосфора, азотистой, азотной, ортофосфорной кислот и их солей);
- азотные и фосфорные удобрения и экологические аспекты их применения;

**уметь**

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием соединений азота;
- вычислять массовую долю  $P_2O_5$  в соединениях и pH растворов аммиака, азотной и азотистой кислот;

**владеть**

- представлениями об особенностях химических связей азота с водородом, углеродом и кислородом, фосфора с кислородом, о термодинамической неустойчивости большинства соединений азота, о круговороте азота в природе, о конденсированных фосфорных кислотах и их солях, о фосфорноватистой и фосфористой кислотах и их солях, об особенностях азота и фосфора как биогенных элементов.
- 

### 19.1 Общие свойства азота, фосфора и других элементов 15-й группы

Элементы 15-й группы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi — сильнее различаются по свойствам, чем элементы других групп. Эти различия ярко проявляются в химических формах существования элементов 15-й группы, а также в типах и функциях образуемых ими биологически активных веществ (табл. 19.1).

**Распространенность и типы природных соединений  
элементов 15-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
N	$1 \cdot 10^{-2}$	Натриевая селитра $\text{NaNO}_3$ , калиевая селитра $\text{KNO}_3$	Белки, нуклеиновые кислоты. Все важнейшие биохимические функции клетки
P	0,105	Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	ДНК, РНК, мембранные фосфолипиды, АТФ, АДФ. Перенос и накопление химической энергии
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Арсекопирит $\text{FeAsS}$ , реальгар $\text{As}_4\text{S}_4$ , аурипигмент $\text{As}_2\text{S}_3$	Очень токсичен
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	Антимонит $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , самородная сурьма	Токсична
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Висмутин $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , самородный висмут	Токсичен

**Распространение в природе.** Большая часть азота на Земле находится в свободном состоянии в виде двухатомных молекул  $\text{N}_2$  в атмосфере. Массовая доля азота в воздухе составляет 75,6%, а объемная доля равна 78,09%. В воздухе содержатся также небольшие количества аммиака  $\text{NH}_3$ , образующегося при гниении органических веществ, и кислородсодержащих соединений азота (оксидов и кислот), источниками которых служат грозы, извержения вулканов, деятельность почвенных микроорганизмов и человека. Промышленное значение имеют биогенные месторождения натриевой (чилийской) селитры  $\text{NaNO}_3$  и калиевой (индийской) селитры  $\text{KNO}_3$ , которые образовались в местностях с устойчивым сухим и жарким климатом. Азот содержится также в каменном угле (1,0–2,5%) и нефти (0,2–1,7%). Суммарное содержание всех химических форм азота в гидросфере составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Массовая доля азота в живом веществе биосферы намного выше, чем в литосфере. Общее содержание азота в биомассе составляет примерно 10 млрд т.

Важнейший фосфорсодержащий минерал — *апатит*  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ . Чаще всего  $\text{X} = \text{F}$ , в этом случае минерал называют фторапатитом. Фторид-ионы могут замещаться также на  $\text{Cl}^-$  (тогда минерал называется хлорапатит),  $\text{OH}^-$  (гидро-

ксилапатит),  $\text{CO}_3^{2-}$  (карбонатапатит) и  $\text{O}^{2-}$  (оксиапатит). Апатиты — главная составная часть горных пород *фосфоритов*, которые служат сырьем для производства фосфорных удобрений. В живом веществе биосферы содержится  $5 \cdot 10^9$  т фосфора.

Мышьяк, сурьма и висмут изредка встречаются в свободном состоянии, но главным образом в виде соединений, чаще всего сульфидов.

**Свойства атомов.** Сопоставление внутренних электронных остовов, валентных и вакантных подуровней показывает, что различия в физических и химических свойствах элементов обусловлены в основном особенностями строения электронных оболочек атомов (табл. 19.2). Атомы элементов этой подгруппы имеют совпадающие по строению валентные подуровни ( $ns^2np^3$ ), различные электронные остовы и вакантные подуровни. Два электрона валентных  $s$ -подуровней спарены, три электрона  $p$ -подуровней заселяют орбитали этих подуровней по одному. Электронная структура азота выделяется отсутствием вакантных подуровней, энергетически близких к наполовину заполненному  $2p$ -подуровню. У фосфора есть один вакантный  $d$ -подуровень, а мышьяк, сурьма и висмут имеют несколько вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням.

**Химические свойства.** Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма проявляют промежуточный между металлами и неметаллами характер, а у висмута преобладают металлические свойства.

Большие различия химии азота и фосфора определяются и отражаются приведенными ниже энергиями связей их атомов с атомами электроотрицательных элементов:

Связь	N—H	N—C	N=C	N—N	N—O	N=O	N—F
Энергия, кДж/моль	391	292	615	163	201	607	272
Связь	P—H	P—C	P=C	P—N	P—O	P=O	P—F
Энергия, кДж/моль	322	272	—	—	415	584	490

Энергия  $\sigma$ -связей азота с водородом и углеродом заметно выше, чем энергии  $\sigma$ -связей фосфора с теми же элементами. Отсюда естественно ожидать, что соединений со связями N—H должно быть много, а соединений со связями P—H и P—C сравнительно мало. Кроме одинарных  $\sigma$ -связей азот образует более прочные связи N=C, N=N и N $\equiv$ N. Напротив,  $\sigma$ -связи азота с кислородом и фтором гораздо менее прочны, чем

## Характеристики свойств элементов 15-й группы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> d <sup>10</sup>
Конфигурация валентных подуровней	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Электроотрицательность	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Степени окисления	-3, -2, <u>0</u> , +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>	-3, +3, <u>+5</u>
Ковалентный радиус, пм	55	95	125	145	155
Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	150	190	200	220	—
Основные типы гибридизации	sp <sup>3</sup> , sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d, sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основные геометрические формы соединений	Тригональная пирамида, тетраэдр, плоский треугольник	Тригональная пирамида с валентным углом ~90°, тетраэдр, тригональная бипирамида, октаэдр			
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,025 · 10 <sup>-3</sup> (газ)	1,83 (белый)	5,72	6,69	9,79
Температура плавления, °С	-210	44,14 (белый)	815	630	271
Температура кипения, °С	-195,8	287 (белый)	613 (сублимация)	1637	1560

связи Р—О и N=O. Двойные связи Р=О и N=O имеют приблизительно равные энергии, но связи азота с кислородом не придают соответствующим соединениям азота термодинамической устойчивости.

Благодаря высокой прочности связей фосфора с кислородом и галогенами широко распространены соответствующие неорганические и органические соединения этого элемента. В органических веществах, кроме того, большую роль играют связи Р—С.

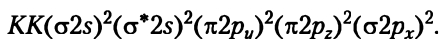


## 19.2. Азот

**Молекулярный азот.** Азот (дiazot)  $N_2$  — бесцветный газ без запаха и вкуса, мало растворимый в воде, имеющий несколько меньшую плотность, чем воздух.

В химии азота молекула  $N_2$  играет особую роль, которая объясняется ее исключительной устойчивостью. Почти все другие соединения азота в обычных условиях термодинамически неустойчивы и могут самопроизвольно разлагаться с выделением  $N_2$ . Существование этих соединений связано с кинетической затрудненностью реакций их разложения.

Схема заполнения электронами энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы  $N_2$  показана на рис. 19.1. Молекула имеет электронную конфигурацию



Десять валентных электронов  $2s$ - и  $2p$ -подуровней заполняют пять молекулярных орбиталей. Расположенные ниже остальных  $\sigma 2s$ - и  $\sigma^* 2s$ -орбитали (связывающая и разрыхляющая) из-за компенсации своих энергетических вкладов практически ничего не вносят в энергию образования  $N_2$ . Заполнение трех последующих связывающих орбиталей соответствует образованию одной  $\sigma 2p$ - и двух  $\pi 2p$ -связей. Суммарная энергия тройной связи в  $N_2$  очень велика и составляет 941 кДж/моль.

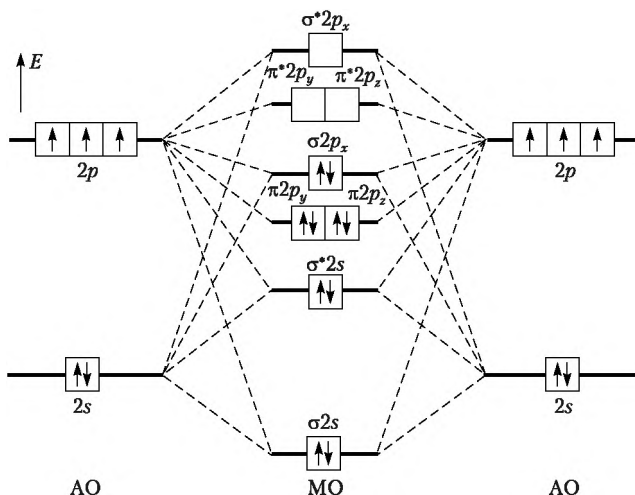


Рис. 19.1. Схема заполнения энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы  $N_2$

Разрыхляющие орбитали  $\pi^*2p_z$  и  $\pi^*2p_y$  расположены гораздо выше, чем верхняя связывающая орбиталь  $\pi2p_x$ . Для перехода одного электрона с верхней связывающей орбитали на одну из разрыхляющих орбиталей требуется энергия в сотни килоджоулей на моль, поэтому возбуждение молекулы  $N_2$  — чрезвычайно энергоемкий и трудный процесс. Молекулу  $N_2$  в соответствии с теорией валентных связей можно изображать как имеющую несвязывающие электронные пары у каждого атома азота  $:N \equiv N:$ , но в действительности электронная плотность сосредоточена в основном между атомами (рис. 19.2).

Азот не поглощает свет из-за того, что энергия фотонов видимого спектра недостаточна для возбуждения молекулы  $N_2$ , поэтому азот бесцветен в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Так как молекулы  $:N \equiv N:$  имеют симметричное распределение электронной плотности (см. рис. 19.2) и не обладают электрическими дипольными моментами, между ними действуют слабые дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Отсутствие дипольного момента — причина малой растворимости  $N_2$  в воде и других полярных растворителях. По этой же причине у него очень низкие температуры плавления и кипения (см. табл. 19.2).

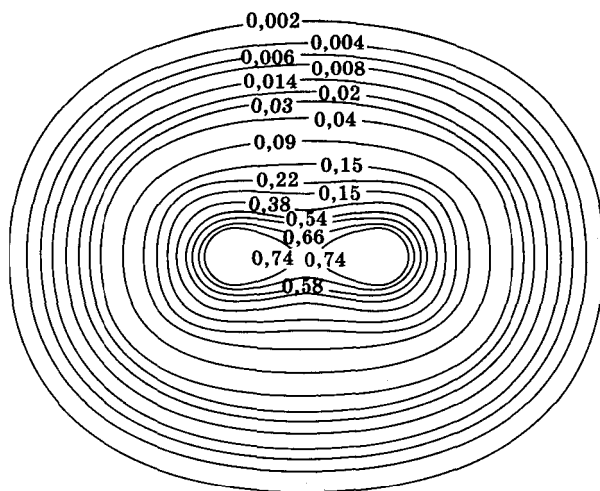
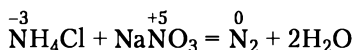
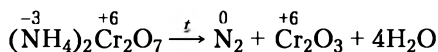


Рис. 19.2. Распределение электронной плотности (ат. ед.) в молекуле  $N_2$  (1 ат. ед. =  $7,71 \cdot 10^{11}$  Кл/м<sup>3</sup>)

**Получение.** В лаборатории азот можно получить в результате реакции компропорционирования, происходящей при смешении растворов хлорида аммония и нитрита натрия:



или при разложении дихромата аммония:



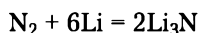
Обычно же в лаборатории используют газообразный азот из стальных баллонов, где он сжат до давления  $\approx 15$  МПа ( $\approx 150$  атм).

В промышленности получение азота осуществляется *ректификацией* жидкого воздуха. Ректификация — это разделение летучих компонентов жидких растворов за счет их многократного испарения и конденсации в специальных ректификационных колоннах. В верхней части ректификационных колонн концентрируется жидкий кислород ( $-183^\circ\text{C}$ ), чем азот ( $-195,8^\circ\text{C}$ ), а в нижней части колонн — жидкий азот.

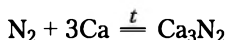
Жидкий азот широко используют как низкотемпературный хладагент. В частности, для хранения спермы ценных пород животных, в производстве некоторых пищевых продуктов, в научных исследованиях.

Основная масса азота, используемого в промышленности, расходуется для синтеза аммиака. Газообразный азот применяют также для создания регулируемой газовой среды при хранении плодоовощной продукции, для проведения ряда промышленных процессов в инертной атмосфере, а также для перекачивания легковоспламеняющихся жидкостей.

**Химические свойства.** Очень большая энергия связи, трудность возбуждения, отсутствие электрического дипольного момента, очень слабая донорная способность молекулы служат причинами химической инертности азота. При обычных температурах самопроизвольно происходит только медленная реакция с металлическим литием, на поверхности которого образуется слой нитрида лития:



Повышение температуры до  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  умеренно активирует азот, и он начинает реагировать со щелочноземельными металлами, образуя ионные *нитриды*:

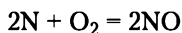


При очень высоких температурах азот реагирует с бериллием, алюминием, бором, кремнием с образованием нитридов этих элементов.

Сильная активация азота достигается в плазме электрического разряда. Удары быстрых электронов возбуждают молекулу  $N_2$ , и она диссоциирует в плазме с образованием химически очень активного атомного азота с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Этот процесс в естественных условиях происходит в грозовых разрядах — молниях:

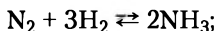


Активный атомный азот воздуха вступает при этом в реакцию образования оксида азота(II):



В электрическом разряде азот реагирует также с натрием и белым фосфором с образованием нитридов  $Na_3N$  и  $P_3N_5$ .

Повышение температуры активирует азот лишь в отношении небольшого числа реакций. Важнейшая из них — реакция взаимодействия с водородом, обычно называемая реакцией синтеза аммиака:



$$\Delta G^\circ = -33,4 \text{ кДж}; \Delta H^\circ = -92,4 \text{ кДж}; -T\Delta S^\circ = +59,0 \text{ кДж}.$$

Для осуществления этой реакции требуются высокие температуры (от 450 до 500°C), высокие давления (~30 МПа) и катализаторы.

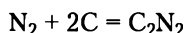
Это обуславливает сложность технологии и высокую себестоимость производства аммиака и азотных удобрений, так как все синтетические соединения азота получаются в химической промышленности из  $NH_3$ .

Перечисленные выше условия проведения реакции позволяют, во-первых, повысить скорость реакции и, во-вторых, сместить равновесие в сторону продукта реакции — аммиака. Даже лучшие металлические катализаторы обеспечивают достаточно высокую скорость прохождения этой реакции лишь при температурах выше 673 К (400°C). Однако при увеличении температуры резко уменьшается константа равновесия:  $K(673 \text{ К}) = 1,4 \cdot 10^{-1}$ ,  $K(873 \text{ К}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}^{-2}$ . При таких температурах равновесные концентрации аммиака при обычном давлении снижаются до  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль/л. Получить значительный выход аммиака удастся только используя особенности стехиометрии реакции и принцип Ле Шателье. Так как

из 3 моль  $\text{H}_2$  и 1 моль  $\text{N}_2$  образуется 2 моль  $\text{NH}_3$ , увеличение давления сдвигает равновесие в этой гомогенной газовой системе вправо и выходы аммиака при высоких давлениях и температурах достигают десятков процентов.

Прохождение реакции синтеза аммиака на металлических катализаторах указывает еще на один способ активации инертной молекулы  $\text{N}_2$ . Молекулярный азот может взаимодействовать с атомами переходных металлов как лиганд, проявляя при этом свойства, аналогичные свойствам молекулы  $\text{CO}$ . При такой координации один из атомов азота передает несвязывающую пару электронов для взаимодействия с вакантными орбиталями атома металла. Образующаяся связь делается более прочной за счет взаимодействия  $d$ -электронов металла с вакантными разрыхляющими  $\pi^*$ -орбиталями молекулы  $\text{N}_2$ . Координация резко ослабляет тройную связь, и азот приобретает возможность вступать в реакции. Однако эти реакции не являются самопроизвольными ( $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$ ) и для их протекания требуется подвод энергии. Такой механизм реализуется на *нитрогеназе* — природном катализаторе фиксации азота клубеньковыми микроорганизмами. В белковой глобуле этого фермента существует сложный активный центр — сульфидный комплекс молибдена и железа. Он способен не только координировать азот, но и превращать его в аммиак. Эта ферментативная реакция не может идти самопроизвольно и происходит за счет энергии аденозинтрифосфата (АТФ).

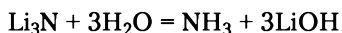
При взаимодействии азота с раскаленным угольным коксом образуется циан:



Азот не реагирует с галогенами и серой.

**Бинарные соединения.** Известны бинарные соединения азота со всеми  $s$ - и  $p$ -элементами второго и третьего периодов (табл. 19.3). Они разделяются на нитриды и молекулярные соединения азота. *Нитриды — это соединения азота с элементами, электроотрицательность которых меньше, чем электроотрицательность азота.*

Нитриды  $s$ -элементов — это кристаллические соединения с преимущественно ионной связью. В кристаллических структурах присутствуют катионы металлов и нитрид-ионы  $\text{N}^{3-}$ , имеющие устойчивую электронную конфигурацию благородного газа неона  $2s^2 2p^6$ . Ионные нитриды подвергаются гидролизу с образованием аммиака и гидроксидов соответствующих металлов:



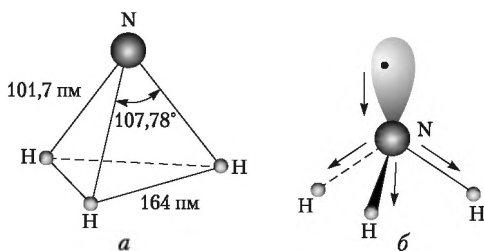
**Бинарные соединения азота и их значения  $\Delta G_{f, 298}$  (кДж/моль)**

						$\text{NH}_3(\text{г})$ -16
$\text{Li}_3\text{N}(\text{к})$ -155	$\text{Be}_3\text{N}_3(\text{к})$ -538	$\text{BN}(\text{к})$ -228	$\text{C}_2\text{N}_2(\text{г})$ +297	$\text{N}_2(\text{г})$ 0,00	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{к})$ +114	$\text{NF}_3(\text{г})$ -91
$\text{Na}_3\text{N}(\text{к})$ -4 ( $\Delta H_{f, 298}^\circ$ )	$\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{к})$ -401	$\text{AlN}(\text{к})$ -287	$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{к})$ -643	$\text{P}_3\text{N}_5(\text{ам})$ -160	$\text{S}_4\text{N}_4(\text{к})$ > +400	$\text{NCl}_3(\text{ж})$ +235
Ионные нитриды		Ковалентные нитриды		Ковалентные молекулярные соединения		

*Нитрид бора*  $\text{BN}$ , *нитрид алюминия*  $\text{AlN}$  и *нитрид кремния*  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — твердые кристаллические вещества с преимущественно ковалентной связью. При обычных условиях они не реагируют с водой, кислородом воздуха, растворами кислот и оснований. Их устойчивость к нагреванию и химическим воздействиям сохраняется вплоть до очень высоких температур. На этом основано их использование в качестве огнеупорных материалов. Благодаря высокой твердости они находят применение в качестве абразивных материалов.

Газообразные, жидкие и твердые молекулярные соединения азота — соединения с галогенами (за исключением трифторида азота  $\text{NF}_3$ ), оксиды, нитрид серы  $\text{S}_4\text{N}_4$ , циан  $\text{C}_2\text{N}_2$  — термодинамически неустойчивы. Однако из-за кинетической инертности многие из них играют важную роль в химии и биологии. Особенно большое значение имеют соединения азота с водородом и кислородом, испытывающие взаимные превращения в природном круговороте азота. Соединения азота с углеродом рассмотрены в гл. 18.

**Аммиак.** Молекула  $\text{NH}_3$  имеет геометрию тригональной пирамиды. Углы между связями составляют  $107,78^\circ$ , т.е. очень близки к тетраэдрическим. Атом азота имеет несвязывающую электронную пару, вносящую вклад в электрический дипольный момент молекулы (рис. 19.3). Связи  $\text{N}-\text{H}$  обладают малой степенью ионности, так как электроотрицательности азота (3,04) и водорода (2,2) довольно близки. Поэтому положительные заряды на атомах  $\text{H}$  (+0,27) и втрое больший отрицательный заряд на атоме  $\text{N}$  невелики. Средняя энергия ковалентных  $\sigma$ -связей  $\text{N}-\text{H}$  велика и составляет 391 кДж/моль. Аммиак бесцветен, так как в молекуле  $\text{NH}_3$  нет вакантных орбиталей, расположенных энергетически близко к связывающим.



**Рис. 19.3. Строение молекулы аммиака:**

*a* — геометрические размеры; *б* — полярность молекулы (стрелками указаны направления электрических дипольных моментов связей и электрического дипольного момента, возникающего в результате наличия несвязывающей электронной пары)

Молекулы NH<sub>3</sub> имеют большие электрические дипольные моменты ( $4,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), поэтому они способны к энергичным диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействиям. Благодаря высокой электроотрицательности азота аммиак может образовывать водородные связи. На одну молекулу в жидком аммиаке приходится в среднем меньше двух водородных связей. В жидком аммиаке существует трехмерная структура, обусловленная образованием водородных связей и диполь-дипольными взаимодействиями молекул NH<sub>3</sub>. Эта структура является более рыхлой, чем структура воды, где каждая молекула имеет около четырех водородных связей с соседними молекулами. Поэтому плотность жидкого аммиака гораздо ниже, чем плотность воды: 0,68 против 1,00 г/см<sup>3</sup>. По этой же причине температура кипения (–33°С) и плавления (–78°С) жидкого аммиака ниже, чем у воды. Образование водородных связей и диполь-дипольное взаимодействие между молекулами NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O приводят к неограниченной растворимости жидкого аммиака в воде. Растворимость газообразного NH<sub>3</sub> в воде при обычных условиях составляет 700 объемов в 1 объеме жидкой воды. Массовая доля аммиака в насыщенном растворе при 20°С равна 33,1%, что соответствует концентрации 17,2 моль/л. Молекула NH<sub>3</sub> имеет большой электрический дипольный момент, поэтому жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель. В нем хорошо растворяются многие соли.

Хотя химические свойства аммиака весьма разнообразны, их можно объединить в пять групп и связать с главными характеристиками молекулы NH<sub>3</sub>.

- Наличие у атомов Н положительных зарядов и электронной пары у атома N придает аммиаку способность отщеп-

лять и присоединять протон и проявлять в растворах свойства амфолита, подобного воде.

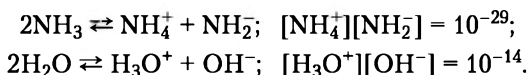
- Ковалентный характер трех связей N—H предполагает возможность замещения водорода и на электроотрицательные, и на электроположительные заместители.

- Наличие неподеленной электронной пары у атома азота придает аммиаку свойства N-донорного лиганда.

- Степень окисления атома азота –3, поэтому аммиак – слабый восстановитель. Степень окисления атомов водорода +1 указывает на возможность проявления водородом аммиака окислительных свойств.

- Для  $\text{NH}_3$  и особенно для его производных большое значение имеет их способность образовывать водородные связи.

**Аммиак как амфолит.** Чистый жидкий аммиак подобно воде способен к диссоциации, но ионное произведение у него гораздо меньше, чем у воды:

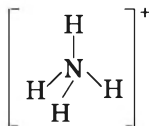


Образующиеся катион аммония  $\text{NH}_4^+$  и амид-ион  $\text{NH}_2^-$  аналогичны катиону оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксид-иону  $\text{OH}^-$ .

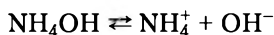
**Катион аммония**  $\text{NH}_4^+$  образуется по донорно-акцепторному механизму:



Он имеет форму правильного тетраэдра:



Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  обычно рассматривают как слабое основание



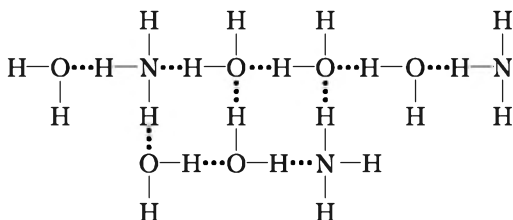
с константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Однако в действительности это соединение в водных растворах не существует. Водные растворы аммиака, как разбавленные, так и концентрированные, представляют собой специфические системы. В этих растворах молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  или



соединений  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  нет как таковых, а существуют связанные водородными связями в нерегулярную трехмерную структуру молекулы аммиака и воды:

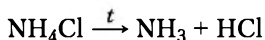


Появление в водном растворе аммиака катионов  $\text{NH}_4^+$  и гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  объясняется тем, что молекула  $\text{NH}_3$  прочнее связывает катион  $\text{H}^+$ , чем молекула  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Соли аммония* во многом аналогичны солям щелочных металлов, особенно солям калия, так как радиус катиона  $\text{NH}_4^+$  (151 пм) почти равен радиусу катиона  $\text{K}^+$  (152 пм).  $\Delta G_{\text{образования}}$  ионных решеток солей аммония сравнимы с  $\Delta G_{\text{образования}}$  ионных решеток солей калия. Соли аммония редко содержат кристаллизационную воду, но всегда хорошо растворимы в воде. Вместе с тем они заметно отличаются от солей щелочных металлов способностью катиона  $\text{NH}_4^+$  отщеплять протон. Поэтому соли аммония и летучих кислот возгоняются с разложением при невысоких температурах. При этом чем слабее кислота, тем легче возгоняются аммонийные соли этой кислоты. Легкость возгонки связана с силой кислот, потому что возгонка происходит с полной диссоциацией соли на  $\text{NH}_3$  и соответствующую летучую кислоту. Так, например, карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  неустойчив уже при комнатной температуре:



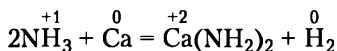
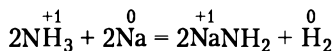
а хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  возгоняется только при температурах выше  $250^\circ\text{C}$ :



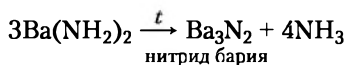
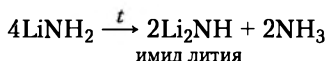
Наконец, соли аммония иначе, чем соли щелочных металлов, ведут себя в водных растворах. Соли аммония испытывают гидролиз по катиону. При этом, естественно, гидролиз протекает сильнее, если соль образована слабой кислотой. Соли аммония со слабыми кислотами, таким образом, неустойчивы и термически, и гидролитически.

**Реакции замещения водорода в молекуле аммиака.** Эти реакции очень разнообразны и протекают с заместителями различной электроотрицательности.

При взаимодействии аммиака со щелочными и щелочно-земельными металлами происходят реакции окислительно-восстановительного замещения, в которых азот не изменяет своей степени окисления, а водород восстанавливается. Щелочные и щелочноземельные металлы растворяются в жидком аммиаке и медленно реагируют с ним, образуя бесцветные солеобразные *амиды*:

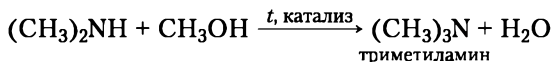
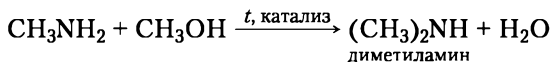
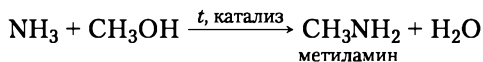


Прокаливание амидов приводит к образованию *имидов* и *нитридов*:

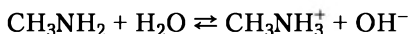


Очень большое значение имеют производные аммиака, в которых водород замещен на углерод, имеющий электроотрицательность (2,55), близкую к электроотрицательности водорода (2,2).

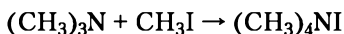
В химической промышленности используют *амины* — производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Возникающие при таком замещении связи N—C по прочности сравнимы со связями N—H (см. параграф 19.1). В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают *первичные* (замещен один атом H), *вторичные* (замещены два атома H) и *третичные* (замещены три атома H) *амины*. Существует несколько способов получения этих веществ. Их можно получить, например, при взаимодействии аммиака со спиртами в присутствии катализаторов, ускоряющих процесс дегидратации:



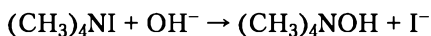
Растворенные в воде амины, подобно аммиаку, проявляют свойства слабых оснований:



Если на третичный амин подействовать алкилгалогенидом, то образуется четвертичная аммониевая соль, содержащая *катион алкиламмония*, который можно рассматривать как катион аммония, в котором все четыре атома водорода замещены на углеводородные радикалы. Например, при взаимодействии триметиламина с метилиодидом образуется соль иодид тетраметиламмония:

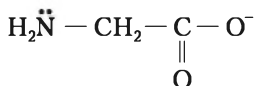


Соли, содержащие катионы алкиламмония, — кристаллические вещества. Из четвертичных аммониевых солей можно получить четвертичные аммониевые основания. Например, из иодида тетраметиламмония можно получить гидроксид тетраметиламмония:

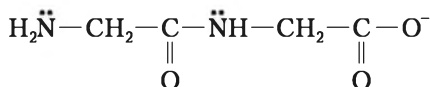


Четвертичные аммониевые основания — сильные электролиты, сравнимые по силе с гидроксидами натрия и калия.

**Аммиак и его производные как лиганды.** У аммиака и его производных, за исключением тригалогенидов азота, очень сильно выражена электронодонорная способность. Поэтому аммиак, а также практически все соединения, имеющие аминогруппы и группы  $\text{>C}=\ddot{\text{N}}-\text{R}$ , являются N-донорными лигандами, образующими комплексные соединения с катионами многих металлов. Эти же свойства присущи и многим хелатообразующим лигандам, имеющим один, два или более донорных атомов азота. К числу N-донорных лигандов относятся, например, этилендиамин и этилендиаминтетраацетат-ион, описанные в табл. 13.2, а также глицинат-ион



и глицилглицинат-ион



Обычно при образовании комплексных соединений с участием N-донорных лигандов сохраняется такая же конфигу-

рация координационной сферы, которая существует в аква-комплексах того же иона-комплексобразователя. Комплексы с N-донорными лигандами чаще всего лабильны, т.е. они быстро образуются и быстро диссоциируют. О прочности комплексов с этими N-донорными лигандами можно судить по значениям  $\lg K_{1\text{уст}}$  представленным в табл. 19.4.

Комплексы сложных лигандов, имеющих N-донорные группы, очень многочисленны. Среди них следует выделить металлопротеины, включая металлоферменты, в которых катион металла и лиганды белковой природы связаны в очень прочное целое. Существуют, кроме того, белки и ферменты, активируемые металлами, т.е. менее прочные и более лабильные комплексные соединения. В этих комплексах функциональными донорными группами, включающими азот, могут быть аминогруппы  $-\text{NH}_2$ , триалкиламиногруппы

$-\ddot{\text{N}}^-\text{C}(\text{O})-\ddot{\text{N}}\text{H}-$  и ряд других.

Координация металлов белками изменяет электронное и структурно-геометрическое состояние белка, т.е. его конформацию, а это изменяет его реакционную способность и тем самым обеспечивает его химические функции как молекулярного механизма.

#### **Окислительно-восстановительные реакции аммиака.**

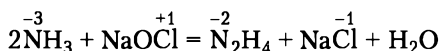
Как уже отмечалось, аммиак проявляет свойства очень слабого окислителя и очень медленно окисляет растворенные в нем щелочные и щелочноземельные металлы с выделением водорода. Степень окисления азота при этом не изменяется. Вместе с тем известно большое число реакций, в которых  $\text{NH}_3$  и катион  $\text{NH}_4^+$  проявляют восстановительные свойства и окисляются до соединений с более высокими степенями окисления атома азота.

Таблица 19.3

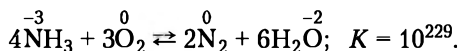
**Значения  $\lg K_{1\text{уст}}$  некоторых комплексных соединений с N-донорными лигандами в водных растворах при 25°C**

Комплексы	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,23	—	0,80	1,40	2,11	2,79	4,15	2,37
$[\text{M}(\text{Этилендиамин})_2]^{2+}$	0,37	—	2,73	4,28	5,93	7,66	10,72	5,92
$[\text{M}(\text{ЭДТА})]^{2-}$	9,12	11,0	14,04	13,09	16,2	18,56	18,79	16,5
$[\text{M}(\text{Глицин})]^+$	3,44	1,38	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52
$[\text{M}(\text{Глицилглицин})]^+$	1,06	1,25	2,15	—	3,49	4,49	6,04	3,80

Гипохлориты в растворе окисляют  $\text{NH}_3$  до гидразина, в котором оба атома азота имеют степень окисления +2:

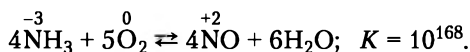


Кислород окисляет аммиак до молекулярного азота с очень большой константой равновесия:



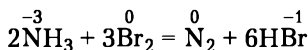
Эта реакция не идет при контакте аммиака с воздухом, но в пламени аммиак сгорает полностью.

Большую роль в производстве азотной кислоты и соединений азота играет каталитическое окисление  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$ , в котором азот имеет степень окисления +2:

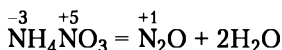


Хотя константа равновесия этой реакции много меньше, ее осуществляют в промышленности с высоким выходом оксида азота(II) за счет выбора избирательно действующего катализатора при температурах 750–900°C.

Аммиак окисляется также галогенами в водных растворах при обычной температуре с образованием или галогенозамещенных производных (см. с. 419), или молекулярного азота:



Многие реакции окисления катиона аммония  $\text{NH}_4^+$  проходят в твердой фазе при нагревании как внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции:



**Некоторые производные аммиака.** Важную роль в химии и агрохимии азота играют гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  и мочевины (карбамиды)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

*Гидразин*  $\text{N}_2\text{H}_4$  можно считать продуктом замещения одного атома водорода молекулы аммиака  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$  на аминогруппу  $-\text{NH}_2$ . У каждого из двух атомов азота в молекуле  $\text{N}_2\text{H}_4$  имеется неподеленная электронная пара. Эти электронные пары препятствуют вращению групп  $-\text{NH}_2$  вокруг оси, проходящей через ядра атомов азота. Вследствие этого молекула  $\text{N}_2\text{H}_4$  имеет конфигурацию, изображенную на рис. 19.4. Такое взаимное расположение в пространстве полярных связей  $\text{N}-\text{H}$  и несвязывающих электронных пар приво-

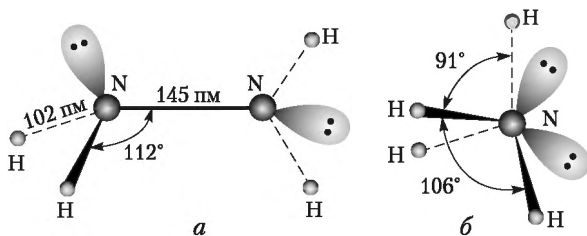


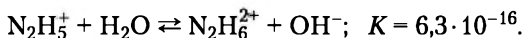
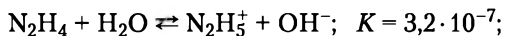
Рис. 19.4. Структура молекулы гидразина:

*a* — вид сбоку; *б* — вид с торца молекулы

дит к появлению у молекулы гидразина большого электрического дипольного момента, благодаря которому  $\text{N}_2\text{H}_4$  смешивается в любых отношениях с водой и аммиаком, молекулы которых также полярны. Сильные ион-дипольные взаимодействия служат причиной растворимости в гидразине многих солей.

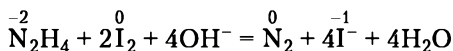
Гидразин — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, сходная по температурам замерзания ( $1,5^\circ\text{C}$ ) и кипения ( $114^\circ\text{C}$ ) с водой. Причина сходства заключается в том, что молекулы обоих веществ способны образовывать по четыре водородные связи.

Благодаря наличию у каждого из двух атомов азота несвязывающих электронных пар гидразин проявляет донорные свойства и может связывать катионы водорода, образующиеся при диссоциации молекул воды. Эти донорно-акцепторные взаимодействия придают гидразину свойства слабого двухкислотного основания:



Соответственно гидразин образует два ряда солей, содержащих катионы *гидразиния* ( $1+$ )  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и *гидразиния* ( $2+$ )  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ .

Так как два атома азота в молекуле  $\text{N}_2\text{H}_4$  связаны слабой N—N-связью, а степень окисления азота в этом соединении  $-2$ , *гидразин — довольно сильный восстановитель*. Например, он восстанавливает в щелочной среде слабый окислитель  $\text{I}_2$ :



Подобно аммиаку гидразин образует органические производные. Одно из таких производных — несимметричный диметилгидразин  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ , который благодаря малой

прочности связи N—N служит лучшим ракетным топливом. На основе гидразина синтезируют регуляторы роста растений и лекарственные средства. Предположительно он образуется как промежуточный продукт в реакции азотфиксации — восстановления  $N_2$  до  $NH_3$ .

*Гидроксиламин*  $NH_2OH$  можно рассматривать как производное аммиака, в молекуле которого один атом водорода замещен на гидроксильную группу —OH. Его молекула имеет форму тригональной пирамиды (рис. 19.5).

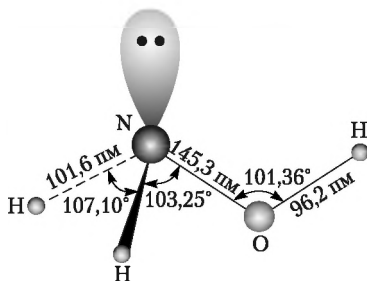
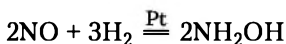


Рис. 19.5. Структура молекулы гидроксиламина

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при  $35^\circ C$ . Он неустойчив при нагревании и взрывоопасен ввиду слабости  $\sigma$ -связи N—O и неустойчивости степени окисления азота  $-1$ . Гидроксиламин получают каталитическим восстановлением NO молекулярным водородом:

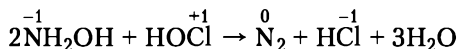
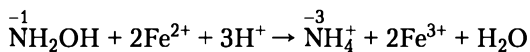


*Гидроксиламин — слабое основание:*



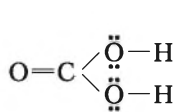
Он образует соли гидроксиламмония  $NH_3OH^+$ .

*Гидроксиламин проявляет свойства окислителя и восстановителя:*

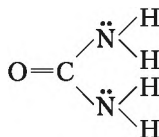


Гидроксиламин — промежуточный продукт в реакции микробиологической нитрификации.

*Мочевина* (карбамид) по строению молекулы — аналог угольной кислоты, но в ней с углеродом связаны не две гидроксильные группы —OH, а две амидные группы —NH<sub>2</sub>:

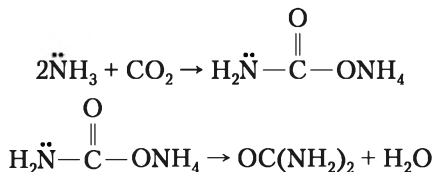


$\text{OC}(\text{OH})_2$   
угольная кислота



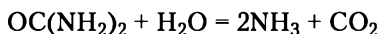
$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$   
мочевина

Мочевина — бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха, холодящее на вкус. Она легко возгоняется в вакууме, не достигая температуры плавления ( $133^\circ\text{C}$ ). Мочевина хорошо растворима в воде и жидком аммиаке. Получение мочевины осуществляют с помощью двух последовательно проходящих реакций при  $180^\circ\text{C}$  и давлении около 20 МПа:



В первой реакции получается карбамат — аммонийная соль карбаминовой кислоты  $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$ , которая является промежуточным соединением между угольной кислотой и мочевиной. Во второй реакции происходит термическое разложение карбамата аммония.

При кипячении водных растворов мочевины, содержащих кислоты или щелочи, она гидролизруется:

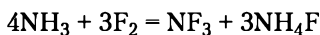


Эта реакция медленно идет и в почвенных растворах. Благодаря ей азот мочевины переходит в усвояемый растениями аммиак.

Мочевина — конечный продукт белкового обмена у многих беспозвоночных и большинства позвоночных животных и человека.

**Соединения с галогенами.** Азот с галогенами непосредственно не реагирует. Соединения со связями  $\text{N}-\text{Г}$ , где  $\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , получают косвенными путями. За исключением трифторида азота  $\text{NF}_3$ , соединения азота с галогенами — термодинамически неустойчивые, опасные в обращении вещества.

Трифторид азота  $\text{NF}_3$  получают по реакции

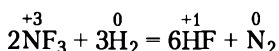


$\text{NF}_3$  — бесцветный газ, молекула которого построена аналогично молекуле  $\text{NH}_3$ , но, несмотря на большую геометрию



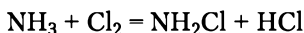
ческую близость, свойства этих соединений очень различны. Прежде всего азот в  $\text{NF}_3$  имеет степень окисления +3, а не -3, как в аммиаке. Электрические дипольные моменты связей направлены в  $\text{NF}_3$  иначе: атомы фтора несут частичные отрицательные заряды. Поэтому электрические дипольные моменты связей N—F компенсируют электрический дипольный момент свободной электронной пары  $\text{NF}_3$ . Это резко снижает температуру кипения  $\text{NF}_3$  ( $t_{\text{кип}} = -209^\circ\text{C}$ ) и приводит к очень слабой донорной способности этого соединения.

Положительная степень окисления азота в  $\text{NF}_3$  делает это соединение сильным окислителем. При нагревании с водородом происходит бурная реакция:

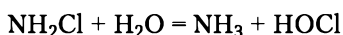


Связи N—Cl много слабее, чем связи N—F, и потому жидкий при обычных условиях трихлорид азота  $\text{NCl}_3$  — взрывоопасное вещество.

Практическое значение имеет *моноклорамин*  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , который является промежуточным продуктом хлорирования аммиака в водном растворе:



Моноклорамин, известный под товарным названием «хлорамин», широко используют как дезинфицирующее средство, благодаря тому, что в его водных растворах образуется сильный окислитель — хлорноватистая кислота:



**Оксиды.** Оксиды азота имеют две существенные особенности. Первая состоит в том, что при обычных температурах эти соединения термодинамически неустойчивы и должны самопроизвольно распадаться на молекулярный азот и кислород, что очевидно из приведенных ниже значений  $\Delta G_{f, 298}^\circ$ :

Оксид	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2\text{O}_5$
$\Delta G_{f, 298}^\circ$ , кДж/моль	+104,1	+87,6	+140,6	+52,3	+79,2	+95,3

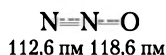
Этого, однако, не происходит, так как соответствующие реакции имеют слишком высокие энергии активации. Вторая особенность заключается в том, что при наличии окислителей, восстановителей и воды происходят превращения оксидов. При небольших изменениях условий равновесия в соответствующих системах легко сдвигаются в сторону тех или иных продуктов.

Существует пять оксидов азота со степенями окисления азота +1, +2, +3, +4 и +5. Азот в этих соединениях имеет или  $sp$ -, или  $sp^2$ -гибридизацию. Некоторые оксиды имеют кратные или полукратные связи азота с кислородом, энергия этих связей возрастает с их кратностью:

Соединение и связь	$ON \equiv O$	$NN \equiv O$	$N \equiv O$	$N \equiv \overset{+}{O}$
Кратность связи	1,5	1,5	2,5	3
Энергия связи, кДж/моль	468	535	627	1046

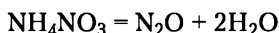
**Монооксид диазота** [оксид азота(I), закись азота]  $N_2O$  — бесцветный газ ( $t_{кип} = -89^\circ C$ ,  $t_{пл} = -91^\circ C$ ) со сладковатым вкусом, вызывающий при малых дозах смех, благодаря чему его называют веселящим газом. При больших дозах он оказывает анестезирующее действие, поэтому его используют в медицине. Монооксид диазота образуется в почве как один из промежуточных продуктов микробиологического процесса денитрификации и частично выделяется в атмосферу, где играет роль одного из парниковых газов.

Молекула  $N_2O$  линейна:

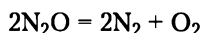


Центральный атом азота имеет две  $sp$ -гибридные орбитали. Молекула  $N_2O$  обладает небольшим дипольным моментом, поэтому монооксид диазота умеренно растворим в воде.

Получение  $N_2O$  осуществляют медленным разложением нитрата аммония при  $250^\circ C$ :

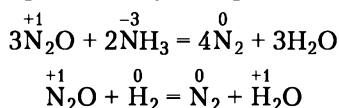


При нагревании выше  $500^\circ C$  оксид азота(I) разлагается на азот и кислород:



**Монооксид диазота — несолеобразующий оксид.** Он не взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей.

**Монооксид диазота — сильный окислитель.** Реакции  $N_2O$  с аммиаком и водородом могут сопровождаться взрывом:



В водном растворе  $N_2O$  взаимодействует с катионом олова  $Sn^{2+}$ , восстанавливаясь до  $NH_2OH$ ; раствор  $SO_2$  в воде восстанавливает  $N_2O$  до молекулярного азота.

**Монооксид азота** NO [оксид азота(II), окись азота] — бесцветный, малорастворимый в воде газ. Имеет более низкие температуры кипения и плавления, чем N<sub>2</sub>O:  $t_{\text{кип}} = -152^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = -164^\circ\text{C}$ . Он токсичен, связывает гемоглобин крови.

В отличие от молекул N<sub>2</sub> и CO в NO имеется неспаренный электрон, который находится на разрыхляющей  $\pi$ -орбитали, поэтому кратность связи  $\text{N}\equiv\text{O}$

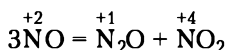
$$w = \frac{6 - 1}{2} = 2,5.$$

В лаборатории монооксид азота можно получить при действии 8 М раствора азотной кислоты на металлическую медь:



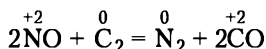
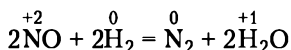
В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты. В природе он образуется при грозовых разрядах в атмосфере и при денитрификации почвенного азота.

*Монооксид азота термодинамически неустойчив.* При повышенных давлениях и температурах он диспропорционирует:

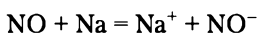


*Монооксид азота — несолеобразующий оксид.* Он не взаимодействует с водой и разбавленными растворами кислот и щелочей.

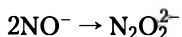
*Монооксид азота проявляет и окислительные, и восстановительные свойства.* Как окислитель реагирует при нагревании со многими веществами, в том числе простыми:



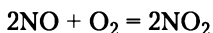
При взаимодействии NO со щелочными металлами образуется *нитроксил-ион* NO<sup>-</sup>, который является электронным аналогом молекулы O<sub>2</sub> и имеет кратность связи 2:



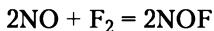
Нитроксил-ион NO<sup>-</sup>, по-видимому, играет роль промежуточного соединения в обратимых процессах нитрификации. Он димеризуется с образованием *гипонитрит-иона*:



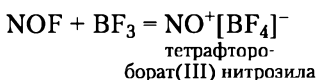
Для NO характерна также роль восстановителя. Промышленное значение имеет окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV), являющееся важной стадией в процессе получения азотной кислоты:



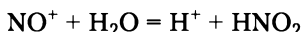
Реагирует NO и с другими окислителями, например, образуя с галогенами газообразные галогениды нитрозила:



Молекула NO относительно легко теряет электрон, превращаясь в прочный *катион нитрозила*  $\text{NO}^+$ , изоэлектронный молекулам  $\text{N}_2$  и CO. Этот катион образует соли нитрозила:



В водных растворах соли нитрозила гидролизуются:

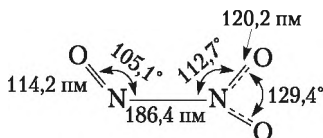


*Моноксид азота может быть лигандом в комплексных соединениях.* При составлении названий комплексных соединений, в которых NO выступает в качестве лиганда, его называют «нитрозил». Например,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$  — сульфат нитрозилпентаакважелеза(II),  $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$  — тетранитрозилжелезо,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  — пентацианонитрозилферрат(III) натрия.

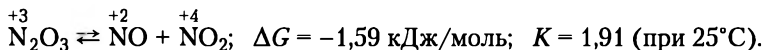
В живых организмах молекулы NO образуются в результате окисления аминокислоты аргинина при помощи фермента NO-синтазы и могут регулировать многие биологические процессы. Молекулы NO служат сигнальными частицами, регулирующими тонус сосудов. Их биологическая активность оказывает влияние на рост и развитие живых существ, на их память и способность к обучению. Они помогают организму бороться с бактериями, раковыми клетками и грибами.

**Триоксид диазота** [оксид азота(III), азотистый ангидрид]  $\text{N}_2\text{O}_3$  существует в виде светло-синих кристаллов при температуре ниже  $-101^\circ\text{C}$ .

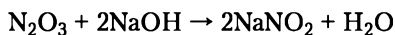
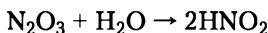
Молекула  $\text{N}_2\text{O}_3$  имеет плоское строение:



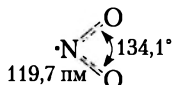
Жидкий  $N_2O_3$  при низких температурах имеет интенсивную синюю окраску. С повышением температуры он приобретает зеленый цвет вследствие частичного разложения и смешения с  $NO_2$ . В жидком и газообразном состоянии  $N_2O_3$  неустойчив и частично диспропорционирует:



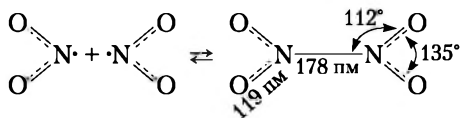
Обратная реакция, проводимая при пониженных температурах, служит для получения  $N_2O_3$ . С водой  $N_2O_3$  реагирует, образуя азотистую кислоту, со щелочами — с образованием нитритов:



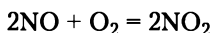
**Диоксид азота** [оксид азота(IV)]  $NO_2$  — бурый, очень токсичный газ. Молекула  $NO_2$  угловая:



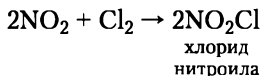
Ее неспаренный электрон находится на связывающей орбитали. Благодаря этому при повышении давления и понижении температуры  $NO_2$  переходит в бесцветный димер:



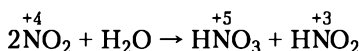
Молекула димера — *тетраоксида диазота*  $N_2O_4$  — плоская. При  $22^\circ\text{C}$   $N_2O_4$  конденсируется в жидкость, при  $-11^\circ\text{C}$  — замерзает. Оксид азота(IV) получают окислением  $NO$  как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты:



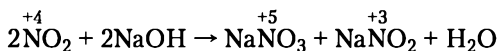
**Диоксид азота** — *сильный окислитель и умеренный восстановитель*. В  $NO_2$  сгорают многие металлы, уголь, сера, фосфор, превращаясь в высшие оксиды. Взаимодействуя с окислителями,  $NO_2$  образует соли *катиона нитроила*  $NO_2^+$ , аналога молекулы  $CO_2$  с *sp*-гибридизацией орбиталей атома азота:



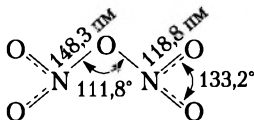
$\text{NO}_2$  взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот:



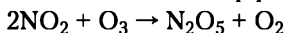
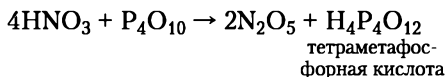
а со щелочами  $\text{NO}_2$  реагирует с образованием нитратов и нитритов:



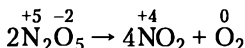
**Пентаоксид диазота** [оксид азота(V), азотный ангидрид]  $\text{N}_2\text{O}_5$  — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее  $t_{\text{пл}} = +45^\circ\text{C}$  и состоящее из катионов нитроила  $\text{NO}_2^+$  и нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$ . Его более точное название для этого состояния — нитрат нитроила. Выше  $33^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}_5$  возгоняется с образованием молекулярной формы. Молекула газообразного пентаоксида диазота имеет неплоскую структуру:



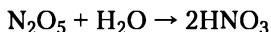
$\text{N}_2\text{O}_5$  получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  или из  $\text{NO}_2$  окислением озоном:



Пентаоксид диазота термодинамически неустойчив. При комнатной температуре он самопроизвольно разлагается:



**Пентаоксид диазота** — очень сильный окислитель, превосходящий азотную кислоту. Он окисляет уголь, серу, фосфор до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Оксид азота(V) поглощает влагу из воздуха и образует азотную кислоту:



**Нитриды серы.** Азот с серой непосредственно не реагирует, поэтому нитриды серы получают косвенными путями.

Например,  $\text{N}_4\text{S}_4$  получают в безводной среде при взаимодействии серы с аммиаком. Это вещество представляет собой оранжево-желтые кристаллы ( $t_{\text{пл}} = 179^\circ\text{C}$ ). Циклические молекулы  $\text{N}_4\text{S}_4$  изогнуты таким образом, что атомы серы в них

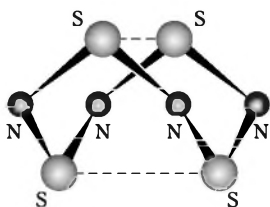


Рис. 19.6. Структура молекулы  $N_4S_4$

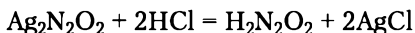
образуют тетраэдр (рис. 19.6);  $N_4S_4$  термодинамически неустойчив: при нагревании выше температуры плавления разлагается со взрывом. Кроме  $N_4S_4$ , известны также циклические нитриды серы составов:  $N_2S_2$ ,  $N_2S_3$ ,  $N_3S_3$ ,  $N_2S_4$  и их многочисленные производные.

**Нитриды фосфора.** При взаимодействии азота с парами фосфора в электрическом разряде образуется смесь аморфных *нитридов фосфора*  $P_3N_5$  и  $PN$ .

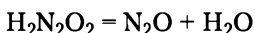
Нитриды фосфора химически довольно устойчивы: они не разлагаются холодной водой и растворами кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) и щелочей.

**Кислородсодержащие кислоты азота и их соли.** Как и оксиды азота, кислородсодержащие кислоты термодинамически неустойчивы и при наличии подходящих условий легко вступают в реакции, в результате которых образуются другие кислоты, их соли или оксиды азота.

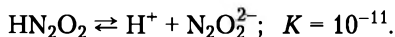
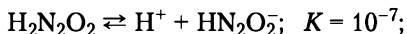
**Азотноватистая кислота, гипонитриты.** Азотноватистая кислота  $H_2N_2O_2$  — бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе, хорошо растворимое в воде. Ее получают действием хлороводородной кислоты на нерастворимый в воде гипонитрит серебра:



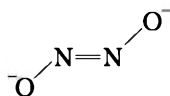
Термодинамически азотноватистая кислота неустойчива: при  $25^\circ C$  разлагается:



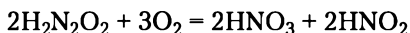
*Азотноватистая кислота — слабая двухосновная кислота:*



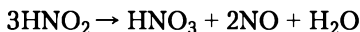
Она образует два ряда солей: *гипонитриты* например  $Na_2N_2O_2$ , и *гидрогипонитриты* например  $NaHN_2O_2$ . Гипонитрит-ион имеет *транс-конфигурацию*:



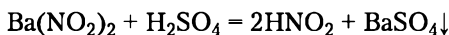
У азотноватистой кислоты преобладают восстановительные свойства. Она легко окисляется кислородом воздуха до азотной и азотистой кислот:



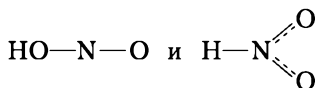
**Азотистая кислота, нитриты.** В свободном состоянии азотистая кислота неизвестна. Она разлагается даже в водных растворах, особенно при нагревании



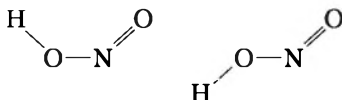
Растворы азотистой кислоты получают действием неорганических кислот на ее соли — **нитриты**. Не содержащий других ионов раствор можно получить по реакции



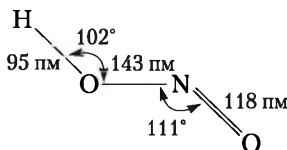
Азотистая кислота существует в двух таутомерных формах:



Каждой из форм соответствуют свои органические производные, содержащие соответственно нитритогруппу —ONO или нитрогруппу —NO<sub>2</sub>. Первая форма существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров:



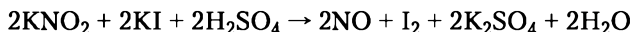
Более устойчивый *транс*-изомер имеет следующие геометрические размеры:



**Азотистая кислота — слабая кислота:**



**Азотистая кислота и ее соли — нитриты** — проявляют **и окислительные, и восстановительные свойства**, так как содержат азот в промежуточной степени окисления +3. Как окислители они реагируют с восстановителями средней силы:



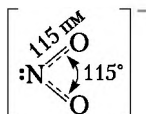


Напротив, в реакциях с сильными окислителями нитриты проявляют свойства восстановителей и окисляются до нитратов:



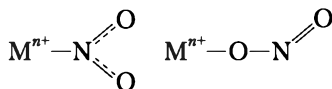
Восстановление  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}$  и окисление  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$  — составные части цикла круговорота азота в природе.

Нитриты калия, натрия и бария хорошо растворимы в воде, нитриты переходных металлов малорастворимы. Нитрит-ион имеет угловую форму:

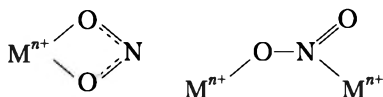


Атом азота в  $\text{NO}_2^-$  образует три  $sp^2$ -гибридные орбитали, одна из которых занята несвязывающей электронной парой, а две другие перекрываются с  $p$ -орбиталями атомов кислорода с образованием  $\sigma$ -связей. Негибридизованная  $p$ -орбиталь атома азота перекрывается еще с двумя  $p$ -орбиталями атомов кислорода, образуя делокализованную  $\pi$ -связь.

*Нитрит-ион может быть лигандом в комплексных соединениях.* При этом донорным атомом может быть как атом азота, так и атом кислорода:



Нитрит-ион может быть не только монодентатным, но и бидентатным лигандом, образуя донорно-акцепторные связи как с одним, так и с двумя ионами-комплексобразователями:



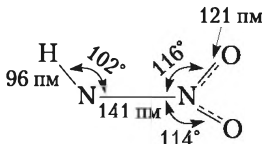
При составлении наименований комплексных соединений с анионом  $\text{NO}_2^-$  в качестве лиганда его называют «нитрито», например, комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  называется гексанитритокобальтатом(III) натрия.

Нитрит натрия используют в пищевой промышленности как улучшитель окраски и консервант изделий из мяса и рыбы. Это пищевая добавка E250.

*Нитриты токсичны.* Они переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород. Кроме того,

при взаимодействии нитритов и органических аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте могут образовываться еще более токсичные, к тому же обладающие канцерогенным и мутагенным действием *нитрозамины*  $R_2N-NO$ .

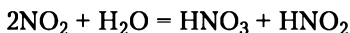
**Азотная кислота, нитраты.** Безводная азотная кислота  $HNO_3$  — бесцветная жидкость довольно высокой плотности (1,51 г/мл) с  $t_{кип} = 83^\circ C$  и  $t_{пл} = -42^\circ C$ . В парообразном состоянии  $HNO_3$  существует в виде плоских молекул:



в которых три валентные орбитали атома азота (одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали) образуют три гибридные  $sp^2$ -орбитали, участвующих в образовании трех  $\sigma$ -связей с тремя атомами кислорода, а четвертая валентная орбиталь азота, негибридизованная  $p$ -орбиталь, перекрывается с  $p$ -орбиталями двух атомов кислорода с образованием делокализованной  $\pi$ -связи.

В промышленности азотную кислоту получают в несколько стадий. Первой из них является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха при  $750-900^\circ C$ . В результате получают  $NO$ . После охлаждения  $NO$  окисляется также кислородом воздуха до  $NO_2$ .

При взаимодействии  $NO_2$  с водой образуется смесь азотной и азотистой кислот:



При увеличении общей концентрации азотной и азотистой кислот последняя разлагается:

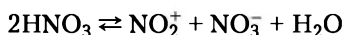


Оксид  $NO$  окисляется до  $NO_2$  избытком кислорода и вновь вступает в реакцию.

Промышленность производит 30–60%-ные растворы  $HNO_3$  (разбавленная азотная кислота) и 97–99%-ные растворы (концентрированная азотная кислота).

Азотная кислота термодинамически неустойчива. Значение  $\Delta G^\circ$  для реакции разложения  $HNO_3$  на  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  составляет  $-77,6$  кДж.

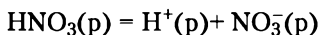
Безводная  $HNO_3$  слабо диссоциирует с образованием катиона нитроила  $NO_2^+$ , и нитрат-иона:



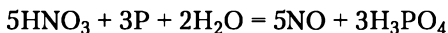
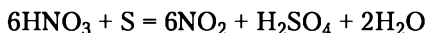
На свету и при повышенных температурах безводная  $\text{HNO}_3$  и ее концентрированные растворы разлагаются с образованием  $\text{NO}_2$  и со временем приобретают бурую окраску:



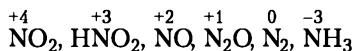
*Азотная кислота — сильная одноосновная кислота.* В водных растворах она практически полностью диссоциирует:



*Азотная кислота — очень сильный окислитель.* Она окисляет элементные серу и фосфор до серной и фосфорной кислот, уголь — до  $\text{CO}_2$ :



В азотной кислоте растворяются многие металлы. При этом водород, как правило, не выделяется, а образуется смесь продуктов восстановления нитрат-ионов:

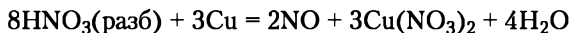


Состав этой смеси зависит от природы металла-восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. При записи уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{HNO}_3$  указывают тот продукт восстановления, который содержится в смеси в наибольшем количестве.

При растворении в концентрированной  $\text{HNO}_3$  чаще всего основным продуктом восстановления является  $\text{NO}_2$ , так как избыток  $\text{HNO}_3$  может окислить до  $\text{NO}_2$  все другие соединения азота:



Разбавленная  $\text{HNO}_3$  восстанавливается тяжелыми металлами (медью, серебром, ртутью) до  $\text{NO}$ , а активными металлами (щелочноземельными, железом, цинком) — до  $\text{NH}_3$  (выделяющийся аммиак реагирует с избытком азотной кислоты и образует нитрат аммония):

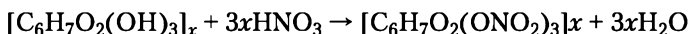


При уменьшении концентрации  $\text{HNO}_3$  возрастает выход соединений азота с низшими степенями окисления. Влияние

концентрации  $\text{HNO}_3$  на состав продуктов ее восстановления показано на рис. 19.7. Повышение температуры, напротив, увеличивает выход высших оксидов.

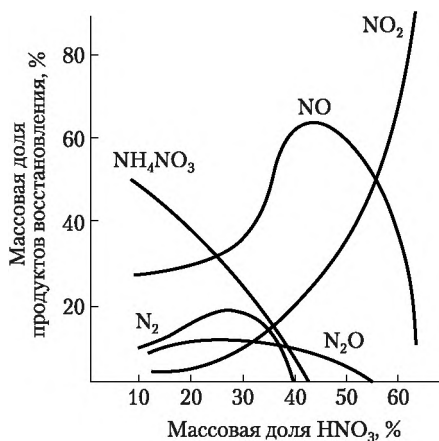
Существует несколько металлов, которые не растворяются в  $\text{HNO}_3$ . В холодной концентрированной  $\text{HNO}_3$  не растворяются железо, алюминий, кобальт, никель, хром, золото, платина. Причины их устойчивости различны. Так, алюминий и переходные металлы четвертого периода покрываются в концентрированной  $\text{HNO}_3$  защитными оксидными пленками, не растворяющимися в ней. Нагревание и разбавление  $\text{HNO}_3$  приводят к растворению этих металлов. Золото же и платина не вступают в реакцию с  $\text{HNO}_3$ .

Специфичная особенность азотной кислоты — это ее способность замещать водород различных органических соединений на нитрогруппу  $-\text{NO}_2$ . Например, целлюлоза  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$  под действием концентрированной  $\text{HNO}_3$  превращается во взрывчатую тринитроцеллюлозу:



Некоторые нитросоединения являются пестицидами и медицинскими препаратами, оказывающими воздействие на кровеносные сосуды и сердце.

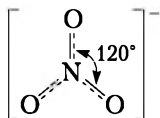
При работе с концентрированной азотной кислотой требуется большая аккуратность. При попадании на кожу она причиняет ожоги. Выделяющийся из  $\text{HNO}_3$  оксид азота(IV) вызывает отек легких.



**Рис. 19.7. Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты железом от ее массовой доли в растворе**

Соли азотной кислоты — *нитраты* — известны почти для всех металлов.

Нитрат-ион имеет структуру плоского треугольника:

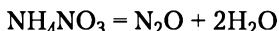


Атом азота образует в нем три  $\sigma$ -связи за счет  $sp^2$ -гибридных орбиталей. В дополнение к  $\sigma$ -связям возникает делокализованная  $\pi$ -связь. Длина связи N—O меняется в зависимости от природы катиона. В ряде нитратов она близка к 125 пм. Существуют безводные нитраты и их кристаллогидраты. Причем физические и химические свойства безводного нитрата и его кристаллогидрата могут сильно различаться. В отличие от безводных нитратов в кристаллогидратах катионы металла чаще всего связаны не с нитрат-ионами, а с молекулами воды. При нагревании кристаллогидратов безводные нитраты, как правило, не образуются.

Нитраты термически неустойчивы и разлагаются с образованием различных продуктов. Состав продуктов разложения зависит от природы и степени окисления металла, скорости нагревания, температуры и ряда других условий. Например, нитрат аммония при быстром нагревании может разлагаться со взрывом, при этом образуются азот, кислород и вода:



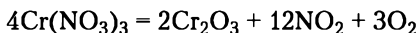
При медленном нагревании нитрата аммония получают другие продукты:



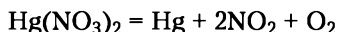
При разложении нитратов щелочных металлов, за исключением лития, образуются нитриты и кислород:



Большинство нитратов разлагается с выделением оксида соответствующего металла, диоксида азота и кислорода:



При разложении нитратов металлов, оксиды которых неустойчивы, образуются свободный металл, диоксид азота и кислород:



Расплавленные безводные нитраты проявляют свойства сильных окислителей. В щелочных растворах алюминий и цинк восстанавливают нитраты до аммиака.

Нитраты аммония, натрия, калия и кальция используют как минеральные удобрения.  $\text{NaNO}_3$  служит консервантом в пищевой промышленности. Это пищевая добавка E251.

*Нитраты токсичны.* Смертельная доза составляет 8—15 г.

### 19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве

**Свойства и роль химических связей азота в биомолекулах.** Азот — один из четырех важнейших биогенных элементов (Н, С, N, О). Молекулы органических веществ, содержащие азот, проявляют *функциональную активность* в отношении многих тысяч реакций живой клетки. Эта биогенная функция азота была бы невозможна, если бы он одновременно не обладал способностью входить в состав углеродных цепей и циклов биомолекул, не уменьшая их прочности. Иначе говоря, в биомолекулах азот одновременно с функциональной активностью проявляет *структурообразующую способность*.

В биомолекулах азот обнаруживает очень большое сходство с углеродом. Все эти соединения построены из атомов углерода и азота с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей, т.е. валентные углы между связями в них всегда близки к 109 или 120°. Азот при этом образует ковалентные связи только с углеродом и водородом, причем средние энергии его связей не намного меньше средних энергий соответствующих связей углерода:

Связь	N—H	N—C	N=C	N=C
$E$ , кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C=C	C=C
$E$ , кДж/моль	413	348	487	607

В соединениях с водородом и углеродом атом азота обладает активной неподеленной парой электронов. Из-за большей, чем у углерода, электроотрицательности связь N—H является более полярной и лабильной, чем связь C—H, поэтому водород связи N—H легче и быстрее замещается. Эти два свойства делают азот биомолекул очень похожим на азот аммиака. Их сходство проявляется в том, что для азотсодержащих биомолекул характерны те же основные типы реакций и взаимодействий, что и для молекулярного аммиака:

- реакции присоединения протона неподеленной электронной парой с образованием положительно заряженных групп  $\text{—NH}_3^+$  или  $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$ ;
- реакции замещения водорода связей  $\text{N—H}$  и образование связей  $\text{N—C}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}$ ,  $\text{N=C}$ ;
- реакции комплексообразования, в которых неподеленная электронная пара азота образует донорно-акцепторные связи с катионами;
- образование водородных связей, в которых участвует или атом водорода связей  $\text{N—H}$ , или неподеленная электронная пара атома азота.

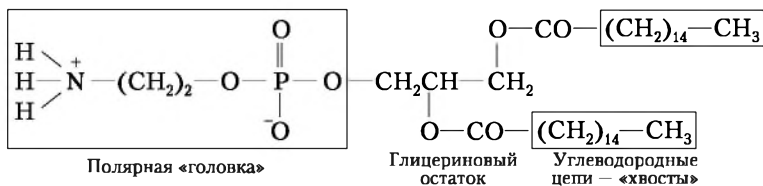
Только один тип реакций, свойственный  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ , не характерен для азота биомолекул. В условиях внутренней среды живой клетки азотсодержащие молекулы не участвуют в реакциях окисления азота. Азот в биомолекулах всегда имеет степень окисления  $-3$ .

Важное свойство азотсодержащих групп — их подвижность. Группы с большой подвижностью легко занимают в пространстве такие положения, которые необходимы для взаимодействия с другой группой, молекулой или ионом. Это свойство, необходимое для биохимических превращений, обеспечивается свободным осевым вращением вокруг  $\sigma$ -связей  $\text{N—C}$  и связей  $\text{C—C}$  цепеобразных молекул. Напротив, образование связей  $\text{N=C}$  и  $\text{N}\equiv\text{C}$ , а также включение атомов азота в циклические структуры придает азотсодержащим фрагментам пространственную жесткость и направленность связей  $\text{N—H}$  или неподеленных пар. Это свойство также является биохимически необходимым. Например, оно предопределяет пространственные условия прохождения реакций на активных центрах ферментов и обеспечивает сохранность генетического кода организмов.

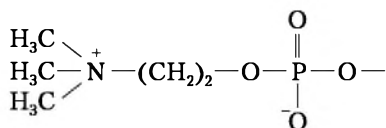
Рассмотрим с позиций поведения связей азота наиболее важные биомолекулы и образуемые ими структуры биополимеров.

**Связи азота в фосфолипидах.** Способность атома азота с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей образовывать аммонийподобные катионы  $\text{H}_3\text{NR}^+$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$  используется природой для построения клеточных мембран. Мембраны клетки построены из молекул фосфолипидов. Молекула фосфолипида содержит полярную «головку», связанную при помощи глицеринового остатка с неполярными углеводород-

ными цепями — «хвостами», что хорошо видно на примере строения молекулы фосфатидилэтаноламина:



Этот фосфолипид входит в состав митохондриальных мембран. В большинстве мембран клеток млекопитающих ведущую роль играет *фосфатидилхолин*, полярная «головка» которого имеет несколько отличающееся строение:



Полярные «головки», в которых положительно заряженные аммонийподобные группы связаны с отрицательно заряженными ортофосфатными группами, представляют собой *цвиттер-ионы*, имеют большие электрические дипольные моменты и поэтому хорошо смачиваются водой. В клеточной мембране они обращены в сторону внешней или внутриклеточной водной среды. Несмачиваемые водой (гидрофобные) углеводородные цепи фосфолипидов удерживают друг друга внутри слоя (рис. 19.8). Такая двухслойная конструкция мембран образуется самопроизвольно. Значительная толщина углеводородного среднего слоя создает необходимую клеткам непроницаемость мембран по отношению к случайным молекулам, способным нарушить работу механизмов клетки.

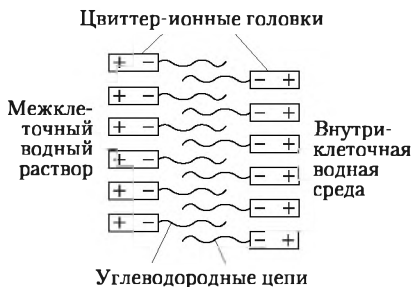
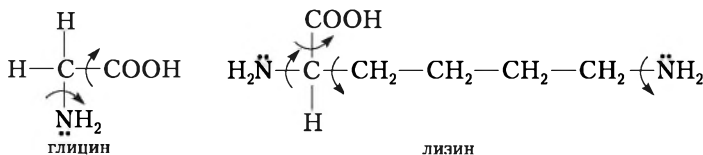


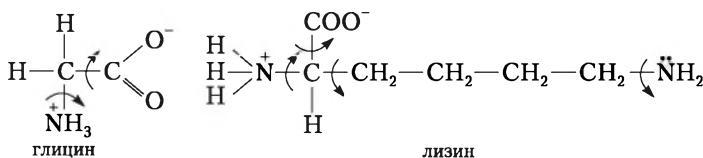
Рис. 19.8. Схематическое изображение фосфолипидной мембраны



**Связи азота в аминокислотах и белках.** Обычно используемые формулы аминокислот, например:



отражают свободу осевого вращения вокруг всех  $\sigma$ -связей C—N или C—C. Но они не отражают их действительное состояние в водных средах. В водном растворе при pH 7,0 все аминокислоты, будучи амфолитами, переходят в цвиттер-ионную форму:



Именно поэтому аминокислоты хорошо растворимы в воде. Получающаяся при взаимодействии аминокислот пептидная связь (рис. 19.9) уже не обладает осевой свободой вращения вокруг C—N-связи. Эта связь имеет кратность около 1,5, а орбитали связанных с ней атомов Си N имеют  $sp^2$ -гибридизацию. Выделенные на рис. 19.9 четыре атома каждой из аминокислот образуют жесткий плоский четырехатомный фрагмент. Гибкость полипептидных белковых цепей определяется только возможностью осевых вращений вокруг атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей. Но эта так называемая первичная структура полипептидной цепи характеризуется, как очевидно из схемы ее фрагмента, попеременно чередующимися направлениями связей C=O и N—H. Способность атома Н аминогруппы образовывать водородную связь, попеременное чередование связей C=O

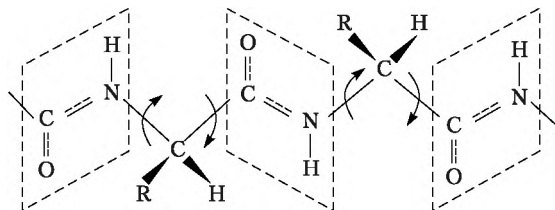
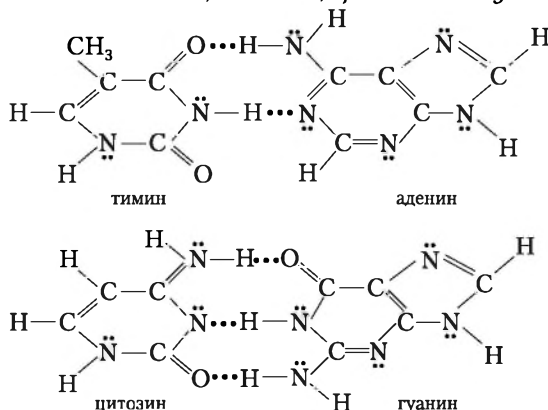


Рис. 19.9. Схема первичной структуры полипептидной цепи

и N—H приводят к образованию вторичной структуры белков, т.е. к взаимосвязанности цепей полипептидов. Жесткость возникающих из-за водородных связей структур лежит в основе работы белков как очень разнообразных молекулярных механизмов.

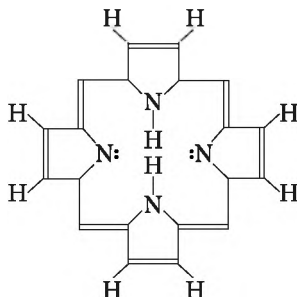
**Связи азота в нуклеиновых кислотах.** В нуклеиновых кислотах особенности связей N—H и образуемых ими водородных связей создают так называемую комплементарность. Это взаимное парное соответствие строения четырех азотистых оснований: тимина, аденина, цитозина и гуанина:



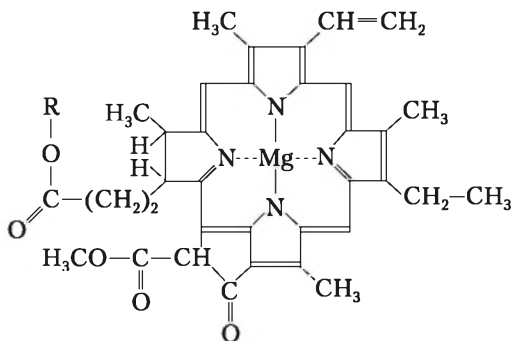
Пара тимин — аденин связана двумя водородными связями, а пара цитозин — гуанин — тремя. При этом в обеих парах плоские структуры взаимодействующих гетероциклов (тимина и аденина, цитозина и гуанина) могут лежать в одной плоскости друг с другом и соединяющими их водородными связями или образовывать пространственную фигуру, напоминающую пропеллер. Эти возможности обусловлены связями. А именно, атомы азота, связанные водородной связью, обладают  $sp^2$ -гибридизацией, и поэтому ось связи N—H совпадает с осью электронной пары противоположащего атома азота. Иными словами, в каждой взаимодействующей паре образуется осевая структура  $\text{>N—H}\cdots\text{N}<$ , которая дополнительными водородными связями превращается в общую плоскую или пропеллерообразную комплементарную структуру.

**Связи азота в металлсодержащих биомолекулах.** Азот очень часто играет роль донорного атома в полидентатных лигандах, участвующих в образовании биологически активных комплексных соединений. Донорные свойства атомов азота в этом случае обусловлены их электронными парами, так же

как и донорные свойства молекулы аммиака. Эти неподеленные пары способны образовывать с вакантными орбиталями многих катионов донорно-акцепторные связи. Образование подобных связей — необходимое условие работоспособности многих ферментов. Но ярче всего роль донорно-акцепторных связей азота видна на примере комплексов порфина. Молекула порфина — плоский тетрадентатный макроциклический лиганд:



Если какие-либо из восьми внешних атомов водорода пиррольных циклов порфина замещены на какие-либо группы органической природы, то образованные таким образом соединения называются *порфиринами*. Именно к семейству порфиринов относятся макроциклические лиганды, образующие хлорофилл, цитохромы, гемоглобин и миоглобин. Два атома водорода внутреннего тетрадентатного макроцикла в этих соединениях могут замещаться на катион металла с образованием макроциклических комплексов. При замещении катионом магния  $Mg^{2+}$  образуется *хлорофилл*:



Этот порфириновый комплекс поглощает все фотоны видимого света, за исключением тех, для которых длины волн соответствуют зеленой части спектра, и переходит в возбуж-

денное электронное состояние. Энергия возбуждения затрачивается на удаление электрона с одной из орбиталей фотосистемы. В результате работы фотосинтетической системы растений образуется универсальный аккумулятор химической энергии аденозинтрифосфат, который далее используется для восстановления  $\text{CO}_2$  и образования сахаров.

В гемоглобине и миоглобине роль центрального иона играет  $\text{Fe}^{2+}$ . Комплекс  $\text{Fe}^{2+}$  с порфирином называется гемом. Если структуру гема изобразить в виде диска, то присоединение молекулы кислорода представляется схемой, изображенной на рис. 19.10, из которой очевидно, что атомы азота участвуют не только в образовании четырех координационных связей внутри макроцикла гема, но и входят в состав гистидиновых групп белка глобина. Атом азота одного из гистидиновых циклов (он изображен в правой части рис. 19.10) образует дополнительную, пятую координационную связь с катионом  $\text{Fe}^{2+}$ . Атом азота другого гистидинового цикла участвует в образовании водородных связей группы NH (на рисунке слева), благодаря которым дополнительно удерживается молекула кислорода, занимающая шестое координационное место катиона  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Азот в питании человека.** Азот составляет около 3% живой массы и около 10% сухой массы организма человека. На долю белков приходится большая часть азота, на долю нуклеиновых кислот и липидов — меньшая. Почти 100% азотсодержащих веществ в системе пищеварения человека претерпевают ферментативный гидролиз и распадаются на 20 аминокислот. Из них затем заново строятся все нужные человеческому организму белки, нуклеиновые кислоты, фосфолипиды.

Растительная и животная пища различаются по своему аминокислотному составу. Растения не содержат или содержат

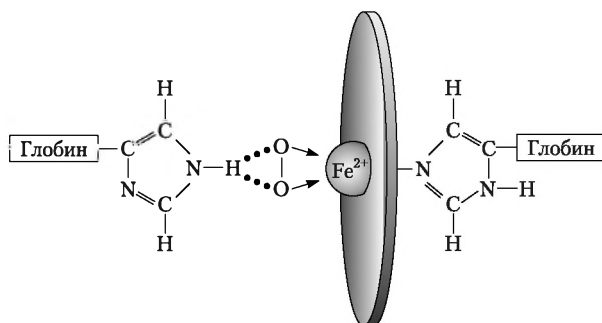


Рис. 19.10. Схема координации молекулы кислорода гемом

жат очень мало лизина, треонина и триптофана, т.е. три из 20 протеиногенных аминокислот в растениях отсутствуют. Эти аминокислоты не могут синтезироваться человеческим организмом. Именно поэтому человек нуждается в животном белке и не может ограничиться растительной пищей. Но производство животного белка приблизительно в 10 раз дороже производства растительного белка. Причина заключается в том, что животные усваивают и накапливают в своей биомассе только около 10% энергии и 10% белка, содержащихся в их растительной пище. Поэтому проблема производства пищи всегда имеет два аспекта — растениеводческий и животноводческий, которые теснейшим образом связаны с наличием в природных агроэкосистемах усвояемого азота и возможностью внесения в них азотных удобрений.

**Ресурсы и круговорот азота в природе.** Основная химическая форма существования азота в природе — молекулярный азот атмосферы  $N_2$ . В гидросфере, где азот присутствует главным образом в виде растворенных молекул  $N_2$ , его содержание меньше, чем в атмосфере. Очень значительны, хотя и не определены точно, запасы азота в литосфере, в гумусе почв и в живой биомассе. Но известно, что содержание азота в почвах более чем на порядок превышает его содержание в живой биомассе.

Общая схема круговорота азота в природе представлена на рис. 19.11. Количественные оценки потоков и содержания азота в разных частях агроэкосистем даны на рис. 19.12 и в табл. 19.5.

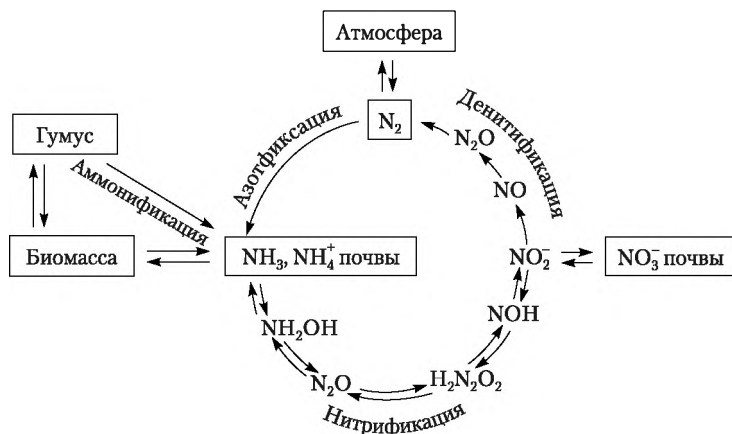
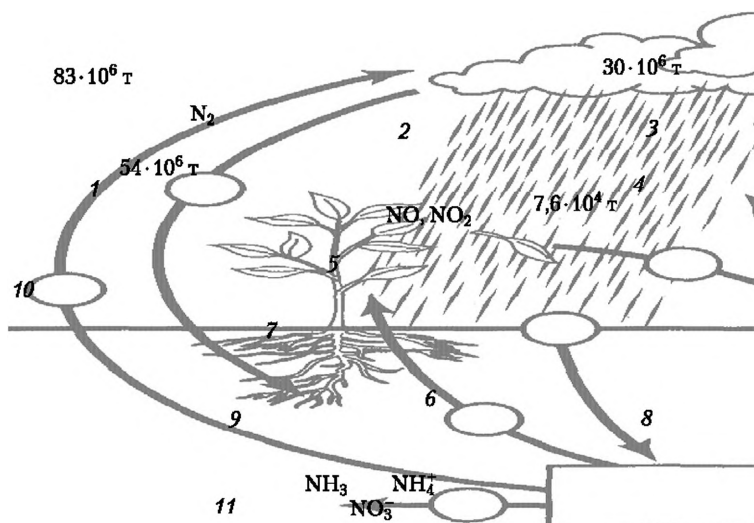


Рис. 19.11. Общая схема круговорота азота



**Рис. 19.12. Важнейшие потоки круговорота азота в агроэкосистеме:**

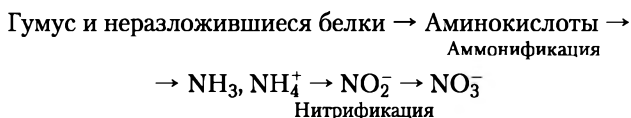
1 — связывание атмосферного азота клубеньковыми бактериями, свободноживущими бактериями и сине-зелеными водорослями; 2 — поступление в атмосферу соединений азота в результате фотоокисления, грозовых разрядов и вулканической деятельности; 3 — связывание азота в промышленности (азотные удобрения); 4 — загрязнение атмосферы газообразными соединениями азота в результате хозяйственной деятельности человека; 5 — образование органических азотсодержащих соединений почвы в результате разложения остатков погибших растений и животных; 6 — аммонификация и нитрификация органического азота; 7 — поступление азота в почву с осадками; 8 — поступление соединений азота в почву с удобрениями; 9 — потребление минерального азота растениями и синтез органических азотсодержащих соединений; 10 — почвенная и морская денитрификация; 11 — потери азота вследствие вымывания

**Таблица 19.5**

### Земные ресурсы азота

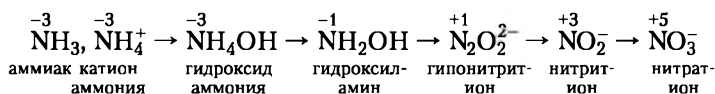
Среда	Основная химическая форма	Масса, т
Литосфера	Гуминовые кислоты каменных углей и нефти	$10^{10} - 10^{11}$
Гидросфера	Молекулярный азот	$2 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	То же	$4 \cdot 10^{14}$
Почва	Гумус, гуминовые и фульвокислоты	$10^{12}$
Биосфера	Нуклеиновые кислоты, белки, азотсодержащие липиды	$2 \cdot 10^{10}$

Корневая система растений усваивает только ионные формы азота — катион аммония  $\text{NH}_4^+$  и нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ . Это так называемый минеральный азот почвы. Его содержание составляет обычно около 1% от общего количества почвенного азота. Растения возвращают азот в почву с листовым опадом и отмирающими частями, т.е. в форме органического азота. Основной формой почвенного азота является гумус. Если бы азот гумуса усваивался растениями, его хватило бы на многие десятилетия даже в случае бедных почв. Но минерализация органического азота микроорганизмами протекает медленно и поэтому почвы часто бедны минеральным азотом. Общая схема минерализации азота гумуса такова:

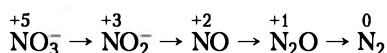


Превращение органического азота в аммиак и соединения аммония называется процессом *аммонификации*. Его химическая суть состоит в отщеплении аминогрупп, в реакции дезаминирования. Этот процесс проходит под действием специфических аммонифицирующих микроорганизмов почвы.

Превращение аммиака или аммония в нитраты называется процессом *нитрификации*, который протекает в результате жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий:



В результате аммонификации и нитрификации азот не теряется почвой, а только переходит из органической формы в минеральную. Однако азот почвы все же уносится тремя потоками. Первый поток — вынос азота с биомассой урожая культурных растений — основная причина обеднения почв по азоту. Второй по масштабу поток — вымывание минеральных форм азота водой атмосферных осадков и грунтовыми водами. Третий поток — процесс микробиологического восстановления нитратного азота в низшие оксиды  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и молекулярный азот  $\text{N}_2$ , называемый *денитрификацией*, идет через следующие стадии:



Денитрификация осуществляется группой бактерий-денитрификаторов и по масштабу сопоставима с вымыванием минерального азота водами.

Возмещение потерь почвенного азота происходит из нескольких источников. Это прежде всего органические остатки отмирающей биомассы, образующие самый мощный поток азота, вносимый в почву. Второе место по значению занимает процесс фиксации молекулярного азота атмосферы (азотфиксации) клубеньковыми бактериями, живущими в симбиозе с бобовыми и другими растениями. Кроме клубеньковых бактерий азотфиксация осуществляется свободно живущими в почве микроорганизмами рода азотобактер, клубеньковыми бактериями, одноклеточными грибами и водорослями. Все эти микроорганизмы восстанавливают азот при участии фермента нитрогеназы и железосодержащих белков ферредоксинов.

**Азотные удобрения.** Различают простые и сложные азотсодержащие удобрения. Здесь рассмотрены только простые азотные удобрения, содержащие один питательный элемент — азот. Некоторые их химические и агрохимические свойства представлены в табл. 19.6. Ценность простых азотных удобрений определяется в первую очередь содержанием в них азота, которое колеблется от 15% в натриевой селитре до 82,4% в жидком аммиаке. В мировом производстве возрастает доля концентрированных удобрений — аммиака, мочевины, нитрата аммония.

Производство азотных удобрений энергоемко и дорого, поэтому выгодно использовать аммиачные удобрения, которые получают как побочные продукты химических производств. Основные же методы получения азотных удобрений базируются на процессах синтеза аммиака и окисления аммиака в азотную кислоту.

**Экологические аспекты химии азота.** Связанный азот удобрений является главной причиной изменения природного круговорота этого элемента. Внесение больших доз азотных удобрений не только возмещает его недостаток в почвах, но и служит причиной усиления процессов вымывания и денитрификации. Это следствие низких коэффициентов усвоения азотных удобрений растениями и снижения этих коэффициентов с ростом вносимых доз. Кроме того, систематическое применение больших доз азота приводит к заражению «перекормленных» растений вредными соединениями и к неблагоприятным изменениям самой почвы. Рассмотрим коротко каждый из этих экологических факторов.



## Некоторые свойства азотных удобрений

Удобрение	Источники и реакции промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция раствора
Аммиак жидкий $\text{NH}_3$	Химическая фиксация азота $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	82,4	Щелочная
Аммиачная вода	Растворение синтетического аммиака Из коксового газа	Не менее 25 18,0—18,5	Щелочная
Хлорид аммония $\text{NH}_4\text{Cl}$	Побочный продукт производства соды: $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25	Кислая
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Нейтрализация серной кислотой аммиака из коксового газа: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,8—21,0	Кислая
Мочевина, карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{p, t} (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,0	Нейтральная
Нитрат аммония, аммиачная селитра $\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	34,0—34,5	Кислая
Нитрат натрия, натриевая селитра $\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	15,0—16,0	Нейтральная
Нитрат кальция, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	17,5	Нейтральная

Вымывание подвижных минеральных форм азота  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  грунтовыми водами и водами осадков может приводить к локальным загрязнениям питьевых водоемов и рек. Известны случаи заражения колодцев и прудов аммиаком и нитратами с сильным превышением предельно допустимых доз (50 мг/л). Подобные заражения и развитие патогенной микрофлоры в источниках питьевой воды приводят к отравлению скота и людей. Помимо этого в водоемах и реках в результате поступления больших количеств азота развивается процесс *эвтрофикации* — зарастания водными растениями и микрофлорой, в результате чего они перестают быть источниками питьевой воды.

Процессы денитрификации загрязняют атмосферу прежде всего оксидами  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Вместе с выбросами оксидов тепловыми электростанциями, промышленными предприятиями и автотранспортом это создает значительное заражение атмосферы.

Возникает неуправляемый перенос ядовитых оксидов ветрами на значительное расстояние — до сотен километров. В воздухе  $\text{NO}$  окисляется до  $\text{NO}_2$ , который является фитотоксичным, т.е. токсичным для растений. Уже при содержании  $10^{-4}\%$  в воздухе он задерживает рост растений, а при содержании  $6 \cdot 10^{-4}\%$  их биомасса начинает разрушаться. Для человека предельно допустимое содержание  $\text{NO}_2$  в воздухе составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Неуправляемые переносы оксидов азота ветрами заканчиваются выпадением кислотных дождей, содержащих азотную кислоту.

Монооксид диазота  $\text{N}_2\text{O}$  — парниковый газ.

Непосредственное попадание нитратов и нитритов в пищевые продукты происходит из-за завышенного внесения азотных удобрений в почву. Нитрат-ионы восстанавливаются в организме человека до нитрит-ионов, которые вызывают метгемоглобинемию (гемоглобин взаимодействует с  $\text{NO}_2$  и теряет способность переносить кислород). В кишечном тракте нитриты превращаются в нитрозамины — сильные канцерогенные агенты.

Систематическое применение высоких доз азотных удобрений при недостаточных дозах органических приводит к отрицательным последствиям для плодородия почв. В этих условиях активизируется деятельность разлагающих гумус бактерий, гумус минерализуется, и содержание этого вещества плодородия постепенно уменьшается.

## 19.4. Фосфор

**Элементное состояние.** Фосфор образует несколько аллотропных модификаций. Важнейшие среди них — белый, красный и черный. Белый и красный фосфор термодинамически неустойчивы, но могут существовать при нормальных условиях из-за малых скоростей превращения в устойчивую модификацию — черный фосфор.

*Белый фосфор* — белое мягкое воскообразное вещество или прозрачные кристаллы, состоящие из тетраэдрических молекул  $\text{P}_4$  (рис. 19.13). Углы  $\text{P}-\text{P}-\text{P}$  в таких тетраэдрах равны  $60^\circ$ , что гораздо меньше  $90^\circ$  между осями  $p$ -орбиталей.

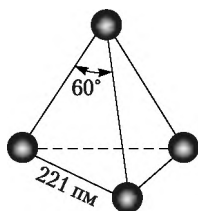


Рис. 19.13. Структура молекулы белого фосфора

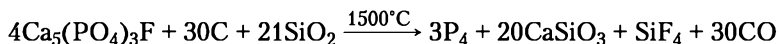
Эти углы, таким образом, очень напряжены, что придает белому фосфору большую химическую активность. Так как он легко окисляется и может самовоспламеняться на воздухе, его хранят под водой. *Белый фосфор ядовит и очень огнеопасен.*

Молекулярный характер кристаллов придает этой модификации легкоплавкость ( $t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$ ), летучесть ( $t_{\text{кип}} = 257^\circ\text{C}$ ) и растворимость в органических растворителях.

*Красный фосфор* существует в нескольких кристаллических формах, которые состоят из связанных между собой бесконечных цепей, образующихся при размыкании тетраэдров (рис. 19.14). Он обладает меньшей химической активностью, чем белый, не ядовит, загорается только при поджигании, нерастворим в органических растворителях.

*Черный фосфор* имеет графитоподобную слоистую структуру, в которой каждый атом Р связан с тремя другими (рис. 19.15). Слои связаны между собой слабо. Черный фосфор — наименее химически активная аллотропная модификация фосфора.

**Получение.** Белый фосфор получают при нагревании в электрической печи смеси фосфорита или апатита, кокса и кварцевого песка:



В результате длительного нагревания белого фосфора без доступа воздуха при атмосферном давлении образуется крас-

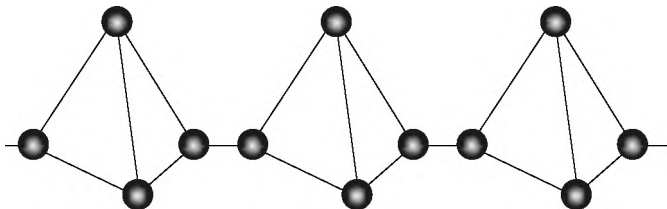


Рис. 19.14. Структура молекулы красного фосфора

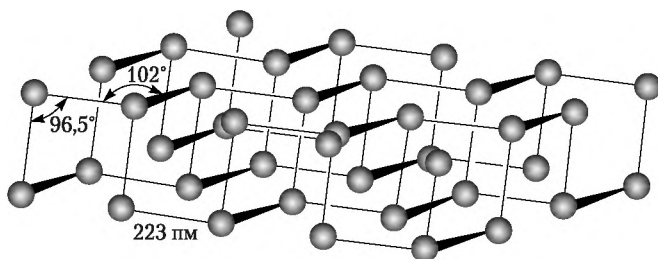
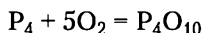


Рис. 19.15. Структура молекулы черного фосфора

ный фосфор, а при высоком давлении — кристаллический черный фосфор.

**Химические свойства.** Белый и красный фосфор активно взаимодействуют с галогенами с образованием различных галогенидов фосфора. Белый фосфор светится в темноте вследствие протекающей даже при пониженных температурах реакции окисления его паров кислородом воздуха. Тонко измельченный белый фосфор самопроизвольно возгорается при комнатной температуре, компактный белый фосфор загорается при нагревании до 50°C. Температура воспламенения красного фосфора 210°C, черный фосфор загорается примерно при 500°C. При горении фосфора образуется оксид:



При сплавлении белого фосфора с серой и нагревании образовавшейся массы образуются сульфиды фосфора. Пары фосфора реагируют с азотом (в электрическом разряде), углеродом (2000°C) и кремнием (1000°C) с образованием соответственно нитридов и карбида фосфора и фосфида кремния. С бором и со всеми металлами фосфор при нагревании дает фосфиды. С водородом фосфор не взаимодействует.

При обычных условиях фосфор не реагирует с водой и растворами неокисляющих кислот. Азотная кислота окисляет его до ортофосфорной кислоты. При нагревании фосфор вступает в реакцию с растворами щелочей, при этом выделяется фосфин. При взаимодействии белого фосфора с растворами солей электроположительных металлов образуются фосфиды этих металлов.

**Бинарные соединения.** В большинстве бинарных соединений (табл. 19.7) фосфор образует ковалентные связи с атомами других элементов. Частично ионные связи существуют только в некоторых солеобразных фосфидах.

**Бинарные соединения фосфора и их значения  $\Delta G_f^{\circ}$ , 298**  
(кДж/моль)

						PH <sub>3</sub> (г) +13
Li <sub>3</sub> P(к) < 0	Be <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (к) < 0	BP(к) -95	P <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (ам) > 0	P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (ам) -1160	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (к) -2697	PF <sub>3</sub> (г) -897 PF <sub>5</sub> (г) -1517
Na <sub>3</sub> P(к) < 0	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (к) < 0	AlP(к) -178,7	SiP(к) -71,7	P <sub>4</sub> (белый) 0	P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> (к) -334	PCl <sub>3</sub> (ж) -272 PCl <sub>5</sub> (к) -318
Солеобразные фосфиды		Ковалентные фосфиды		Молекулярные ковалентные соединения		

**Фосфиды** — соединения фосфора с менее электроотрицательными, чем фосфор, элементами. Щелочные, щелочноземельные металлы и магний образуют солеобразные фосфиды, которые содержат фосфид-ион P<sup>3-</sup>. Эти соединения легко гидролизуются водой и разлагаются кислотами с выделением фосфина. Некоторые металлы образуют несколько типов фосфидов с разнообразными формулами и типами структур. Анионы в таких фосфидах состоят из атомов фосфора, соединенных связями P—P в цепи, кольца и слои.

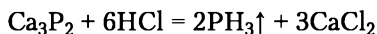
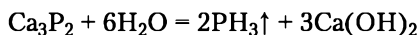
Элементы 13-й и 14-й групп, а также бериллий образуют ковалентные фосфиды. Это тугоплавкие соединения, устойчивость которых к химическим воздействиям зачастую определяется наличием или отсутствием примесей. Химически чистые ковалентные фосфиды могут быть достаточно устойчивыми веществами. Свойства этих соединений рассмотрены в предыдущих главах.

С элементами 15-й, 16-й и 17-й групп фосфор образует ковалентные молекулярные соединения, отличающиеся большим разнообразием свойств. Нитриды фосфора рассмотрены в параграфе 19.2.

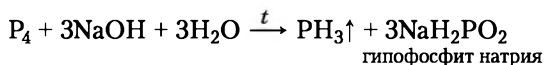
**Соединения с водородом.** Фосфор образует с водородом несколько соединений. Важнейшими из них являются *монофосфин* PH<sub>3</sub> и *дифосфин* P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Монофосфин — бесцветный газ с запахом гнилой рыбы,  $t_{\text{кип}} = -87,4^{\circ}\text{C}$ . Дифосфин — бесцветная летучая жидкость,  $t_{\text{пл}} = -99,0^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 65,2^{\circ}\text{C}$ . Молекула PH<sub>3</sub> имеет форму тригональной пирамиды, подобно молекуле аммиака, но отличается от нее гораздо меньшим ва-

лентным углом ( $\angle \text{HPH} = 94^\circ$ ,  $\angle \text{HNN} = 107^\circ$ ), что свидетельствует о практически полном отсутствии гибридизации орбиталей (см. рис. 11.8). Дифосфин по строению молекулы подобен гидразину (см. рис. 19.4). Практическое равенство электроотрицательностей фосфора (2,19) и водорода (2,2) придает связям P—H ковалентный характер. Водородные связи между молекулами  $\text{PH}_3$  не образуются, поэтому фосфин имеет более низкие температуры плавления и кипения, чем аммиак (см. рис. 14.2).

Простейший способ получения монофосфина — гидролиз солеобразных фосфидов металлов или их взаимодействие с кислотами:



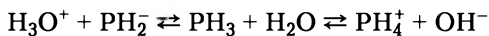
Монофосфин можно получить также при нагревании белого фосфора с концентрированным раствором сильного основания:



Во всех этих реакциях в качестве побочного продукта в небольших количествах образуется также и дифосфин.

*Монофосфин и дифосфин термодинамически неустойчивы.* При нагревании без доступа воздуха они разлагаются. В продуктах разложения дифосфина наряду с фосфором и монофосфином содержатся твердые аморфные соединения фосфора с водородом, имеющие составы:  $\text{P}_2\text{H}$ ,  $\text{P}_5\text{H}_2$ ,  $\text{P}_9\text{H}_2$  и др.

Электрический дипольный момент молекулы  $\text{PH}_3$  очень мал, поэтому монофосфин растворяется в воде намного хуже, чем аммиак. В отличие от аммиака монофосфин взаимодействует с водой очень слабо. В его водном растворе устанавливаются равновесия:

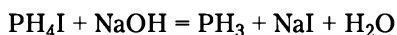


Однако константы равновесия для обоих процессов очень малы и почти равны между собой, поэтому *водные растворы монофосфина не проявляют ни кислотного, ни основного характера*. Дифосфин не растворяется в воде и не взаимодействует с ней.

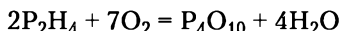
*Катион фосфония  $\text{PH}_4^+$  малоустойчив.* Он образуется, например, при смешении газообразных  $\text{PH}_3$  и  $\text{HI}$ :



Образующаяся в результате этой реакции соль — иодид фосфония — существует при низких температурах в виде бесцветных кристаллов. Соли фосфония разлагаются водой и растворами сильных оснований с выделением  $\text{PH}_3$ :

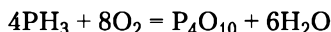


*Монофосфин, соли фосфония и дифосфин — сильные восстановители.* Дифосфин самовоспламеняется на воздухе и горит с образованием оксида фосфора(V):



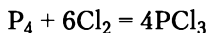
То же самое происходит с монофосфином, если он содержит примеси  $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Очищенный  $\text{PH}_3$  загорается на воздухе при нагревании до температур выше  $100^\circ\text{C}$ , при его горении также образуется оксид фосфора(V):

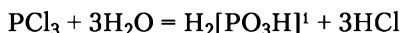


**Галогениды.** В отличие от азота фосфор образует два ряда галогенидов:  $\text{PG}_3$  и  $\text{PG}_5$  ( $\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), в которых фосфор имеет степени окисления +3 и +5.

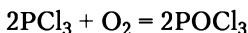
*Тригалогениды*  $\text{PG}_3$  имеют строение тригональных пирамид с валентными углами ГРГ около  $100^\circ$ . При обычных условиях  $\text{PF}_3$  — бесцветный газ,  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_3$  — бесцветные жидкости,  $\text{PI}_3$  — красное кристаллическое вещество. Их получают синтезом из простых веществ:



Гидролиз тригалогенидов приводит к образованию фосфористой кислоты:



Окисление кислородом превращает тригалогениды в тригалогенид-оксиды (оксотригалогениды), молекулы которых имеют структуру искаженного тетраэдра:



Аналогичное строение имеет трихлорид-сульфид (тиохлорид) фосфора  $\text{PSCl}_3$ .

Трихлорид  $\text{PCl}_3$  и трихлорид-сульфид  $\text{PSCl}_3$  фосфора используют для получения многих пестицидов.

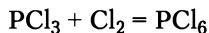
*Пентагалогениды*  $\text{PG}_5$  со степенью окисления фосфора +5 образуются фтором, хлором и бромом:  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$ . При

---

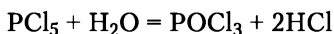
<sup>1</sup> Вне квадратных скобок находятся катионы водорода, отщепляемые при диссоциации в водных растворах, а внутри квадратных скобок — анион.

обычных условиях  $\text{PF}_5$  — бесцветный газ.  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$  — кристаллические вещества. Кристаллы  $\text{PCl}_5$  состоят из тетраэдрических катионов  $\text{PCl}_4^+$  и октаэдрических анионов  $\text{PCl}_6^-$ . Молекулы этих соединений в жидком и газообразном состоянии имеют геометрию тригональной бипирамиды с  $sp^3d$ -гибридизацией валентных орбиталей атома фосфора. Структура  $\text{PF}_5$  изображена на рис. 11.27.

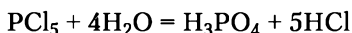
Получают пентагалогениды из тригалогенидов:



При взаимодействии с водой пентагалогениды фосфора подвергаются гидролизу: в холодной воде из пентахлорида получается трихлорид-оксид фосфора:

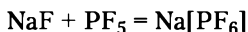


в кипящей воде образуется ортофосфорная кислота:



При гидролизе  $\text{POCl}_3$  также образуется ортофосфорная кислота.

При взаимодействии пентафторида фосфора с фторидами металлов во фтороводородной кислоте образуются комплексные соединения — *гексафторофосфаты*, например *гексафторофосфат(V) натрия*:



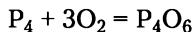
Гексафторофосфаты(V) лития, натрия и аммония хорошо растворимы в воде. В растворах этих солей присутствует гексафторофосфат(V)-ион  $[\text{PF}_6]^-$ , который вследствие  $sp^3d^2$ -гибридизации электронных орбиталей атома фосфора имеет форму правильного октаэдра. Гексафторофосфаты — соли *гексафторофосфорной кислоты*  $\text{H}[\text{PF}_6]$ .

Известны также монофторофосфорная  $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$  и дифторофосфорная  $\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$  кислоты и их соли.

Галогениды фосфора токсичны.

**Оксиды.** Известно несколько оксидов фосфора, важнейшие из них — гексаоксид тетрафосфора  $\text{P}_4\text{O}_6$  и декаоксид тетрафосфора  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

**Гексаоксид тетрафосфора** [оксид фосфора(III)]  $\text{P}_4\text{O}_6$  — летучее бесцветное вещество ( $t_{\text{пл}} = 24^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 175^\circ\text{C}$ ). Структура молекулы  $\text{P}_4\text{O}_6$  показана на рис. 19.16. Этот оксид образуется с 50%-ным выходом при горении фосфора при ограниченном доступе сухого воздуха:





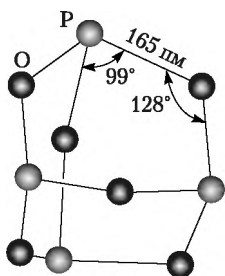


Рис. 19.16. Строение молекулы  $P_4O_6$

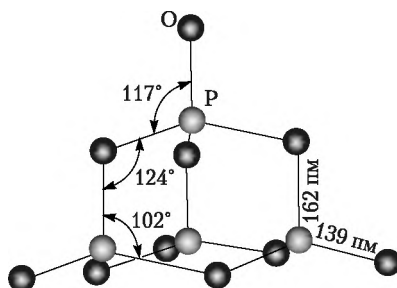
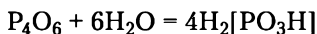
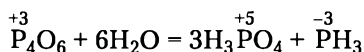


Рис. 19.17. Строение молекулы  $P_4O_{10}$

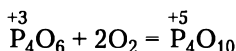
**Гексаоксид тетрафосфора** — кислотный оксид. При растворении его в холодной воде образуется фосфористая кислота:



В горячей воде он диспропорционирует с образованием ортофосфорной кислоты и фосфина:



При нагревании на воздухе  $P_4O_6$  окисляется до  $P_4O_{10}$



**Декаоксид тетрафосфора** (оксид фосфора(V))  $P_4O_{10}$  образует несколько кристаллических и аморфную стекловидную модификацию. Структура молекулы  $P_4O_{10}$  показана на рис. 19.17. Эта молекула и кристаллические модификации оксида фосфора(V) состоят из тетраэдров  $PO_4$ , соединенных вершинами. Получают  $P_4O_{10}$  сжиганием белого фосфора в избытке кислорода.

**Гексаоксид тетрафосфора** очень гигроскопичен. Он жадно поглощает воду и используется как эффективный осушитель и сильный дегидратирующий агент.

**Декаоксид тетрафосфора** — кислотный оксид. Он реагирует с водой с образованием смеси фосфорных кислот. С основными оксидами образует фосфаты.

Оксиды фосфора токсичны.

**Сульфиды.** При взаимодействии фосфора и серы образуется ряд сульфидов. Все они представляют собой желтые кристаллические вещества. Важнейшие из них — трисульфид тетрафосфора  $P_4S_3$  и декасульфид тетрафосфора  $P_4S_{10}$ . Структура молекулы  $P_4S_{10}$  показана на рис. 19.18. Это ве-

щество — компонент зажигательной смеси для спичечных коробков (температура воспламенения 80–89°C).  $P_4S_{10}$  имеет ту же структуру, что и  $P_4O_{10}$ . Его используют в производстве инсектицидов и антикоррозионных добавок к смазочным маслам.

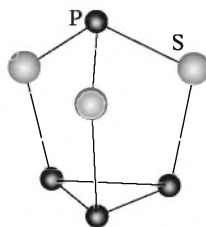
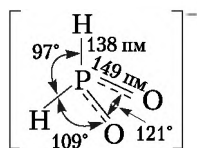


Рис. 19.18. Строение молекулы  $P_4S_{10}$

**Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли.** В степенях окисления от +1 до +5 фосфор образует большое количество разнообразных по строению и химическим свойствам кислородсодержащих кислот. К отщеплению катиона водорода в их молекулах способны только группы —ОН. Атомы водорода, непосредственно связанные с атомом фосфора, не способны к электролитической диссоциации. Молекулы и анионы кислородсодержащих кислот либо имеют форму правильного или искаженного тетраэдра, либо состоят из структурных единиц, представляющих собой тетраэдры вследствие  $sp^3$ -гибридизации электронных орбиталей атома фосфора. Ниже будут рассмотрены только важнейшие из кислородсодержащих кислот фосфора.

**Фосфорноватистая кислота, гипофосфиты.** Фосфорноватистая кислота  $H[PO_2H_2]$  — твердое белое вещество ( $t_{пл} = 26,5^\circ C$ ), хорошо растворимое в воде. При нагревании до температуры выше  $50^\circ C$  разлагается с выделением фосфина, красного фосфора, ортофосфорной кислоты и водорода.

**Фосфорноватистая кислота** — слабая одноосновная кислота,  $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$ . При взаимодействии с основаниями образует соли — гипофосфиты, например гипофосфит натрия  $NaH_2PO_2$ . Гипофосфит-ион имеет форму искаженного тетраэдра:



**Фосфорноватистая кислота и ее соли** — сильные восстановители, так как содержат фосфор в низкой степени окисления +1.

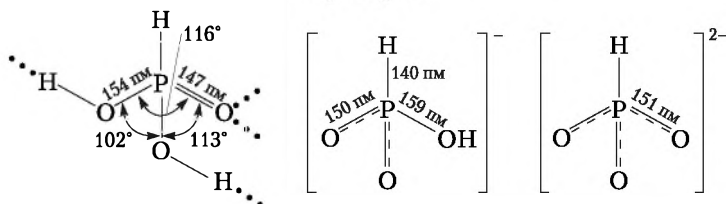
Гипофосфиты получают кипячением белого фосфора в растворах сильных оснований, их используют в качестве восстановителей при нанесении покрытий из никеля, кобальта и олова на металлы и пластмассы. Фосфорноватистую кис-

лоту получают действием серной кислоты на гипофосфиты, ее используют в производстве полимерных материалов.

**Фосфористая кислота, фосфиты.** Фосфористая кислота  $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$  — расплывающееся бесцветное твердое вещество ( $t_{\text{пл}} = 73,6^\circ\text{C}$ ), очень хорошо растворимое в воде.

*Фосфористая кислота — слабая двухосновная кислота.*  $K_1 = 5,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-7}$ . При взаимодействии с основаниями она образует два ряда солей — фосфиты, например фосфит натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , и гидрофосфиты, например гидрофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ .

Молекула  $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$ , гидрофосфит- и фосфит-ион имеют структуры искаженных тетраэдров:

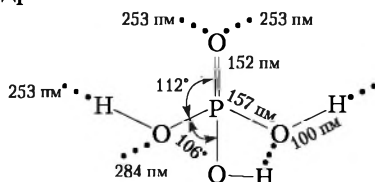


Атом водорода, непосредственно связанный с атомом фосфора, не может отщепляться при электролитической диссоциации и участвовать в образовании водородной связи, обозначенной в графической формуле тремя точками.

*Фосфористая кислота и ее соли — восстановители.* Фосфористую кислоту получают гидролизом трихлорида фосфора  $\text{PCl}_3$ , растворением  $\text{P}_4\text{O}_6$  в воде или действием серной кислоты на фосфиты.

**Ортофосфорная кислота, ортофосфаты.** Ортофосфорная (фосфорная) кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — бесцветное кристаллическое гигроскопичное вещество ( $t_{\text{пл}} = 42,5^\circ\text{C}$ ), расплывающееся на воздухе.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — самая устойчивая из кислородсодержащих кислот фосфора. Она настолько хорошо растворима в воде, что смешивается с ней практически в любых соотношениях. Концентрированные растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  обладают очень высокой вязкостью, они сиропобразны.

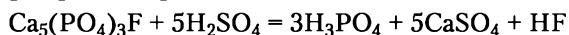
Молекулы ортофосфорной кислоты имеют форму искаженного тетраэдра:



Кристаллы безводной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имеют слоистую структуру. Каждая молекула внутри слоя соединена с шестью другими водородными связями двух типов и различной длины: короткими связями  $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  (253 пм) и длинными связями между двумя группами  $-\text{OH}$  (284 пм). В водных растворах наряду с этими связями образуются более прочные водородные связи  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с молекулами воды.

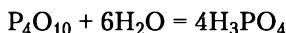
В промышленности ортофосфорную кислоту получают экстракционным и термическим способами.

*Экстракционный способ* заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой:



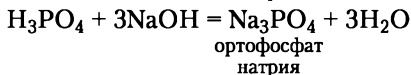
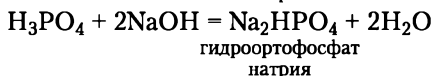
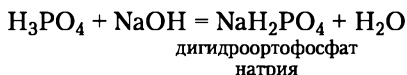
Массовая доля  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в экстракционной ортофосфорной кислоте составляет 40%. Она содержит много примесей. Ее используют главным образом для производства фосфорных удобрений.

*Термический способ* основан на взаимодействии с водой  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , полученного при сжигании белого фосфора:

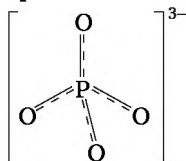


Этот способ требует больших затрат энергии, но позволяет получать более чистую ортофосфорную кислоту. Массовая доля  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в термической ортофосфорной кислоте составляет 85%.

*Ортофосфорная кислота — слабая трехосновная кислота.*  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ . Она реагирует с гидроксидами, карбонатами и некоторыми металлами с образованием дигидроортофосфатов, гидроортофосфатов и ортофосфатов:



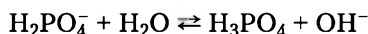
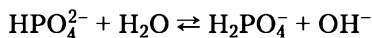
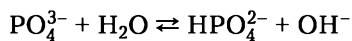
Ортофосфат-ион — правильный тетраэдр:



Из средних ортофосфатов в воде хорошо растворимы соли щелочных металлов и аммония. Средние ортофосфаты, содержащие многозарядные катионы металлов, в воде не растворяются. Растворимость гидро- и дигидроортофосфатов выше, чем у средних солей. Многие соли ортофосфорной кислоты выделяются из водных растворов в виде разнообразных кристаллогидратов, которые при нагревании теряют кристаллизационную воду ступенчато без изменения состава аниона. Практически все безводные ортофосфаты (за исключением солей аммония и ртути) устойчивы при нагревании вплоть до температур плавления. Анионы кислых солей при нагревании ниже температур плавления превращаются в анионы конденсированных фосфорных кислот.

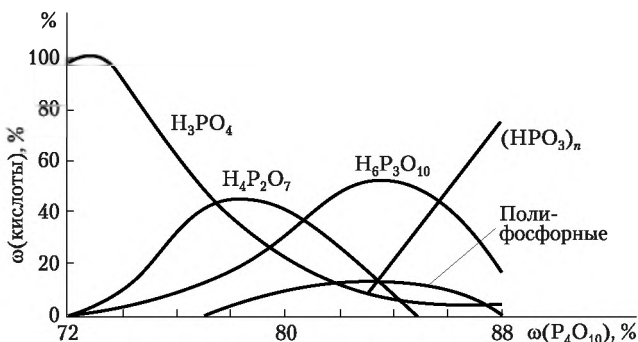
Наибольшее практическое значение имеют соли, которые ортофосфорная кислота образует с аммонием, калием и кальцием. Гидроортофосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и дигидроортофосфат  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  аммония, ортофосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , гидроортофосфат  $\text{CaHPO}_4$  и дигидроортофосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  кальция находят применение в качестве удобрений. Дигидроортофосфат калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  входит в состав удобрений, пекарских порошков, жидких моющих средств, гидроортофосфат калия  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  используют как питательную среду для выращивания плесневых грибов, продуцирующих пенициллины. Обе кислые соли калия входят в состав пищевых дрожжей.

Поскольку фосфорная кислота слабая, ее соли в водных растворах подвергаются гидролизу по аниону:



Растворы, содержащие одновременно дигидрофосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов, обладают буферными свойствами. Их называют фосфатными буферными растворами и используют для поддержания постоянных значений pH в диапазоне от 5,4 до 8,0. Фосфатные буферные растворы существуют и в природе. Внутри клеток действует фосфатная буферная система, состоящая из  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , в межклеточной жидкости — из  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

**Конденсированные фосфорные кислоты и их соли.** Массовая доля  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в 100%-ной ортофосфорной кислоте составляет 72,4%. Более высокое содержание  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  имеет *фосфолеум*, или *суперфосфорная кислота*, — равновесная система, в со-

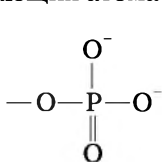


**Рис. 19.19. Состав фосфолеума  
в зависимости от массовой доли  $P_4O_{10}$**

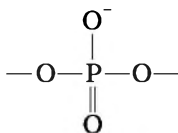
став которой наряду с ортофосфорной входят конденсированные фосфорные кислоты (рис. 19.19).

*Конденсированными фосфорными кислотами называют кислоты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие связи  $P-O-P$ .*

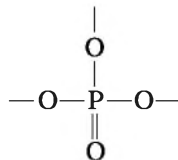
Они образуются при обезвоживании ортофосфорной кислоты. Все конденсированные фосфорные кислоты содержат в качестве структурной единицы ортофосфатный тетраэдр  $PO_4$ , который может иметь один, два или три общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Соединяясь, тетраэдры образуют цепи, циклы и разветвленные структуры. По структуре молекул конденсированные фосфорные кислоты делят на полифосфорные (с цепной структурой), метафосфорные (циклические) и ультрафосфорные (с разветвленной структурой). Тетраэдры  $PO_4$ , находящиеся на концах цепи (концевые тетраэдры), связаны с соседним тетраэдром одним общим атомом кислорода. Тетраэдры  $PO_4$ , находящиеся в середине цепи или в цикле (срединные тетраэдры), связаны со своими соседями двумя атомами кислорода. Тетраэдры, находящиеся в точках разветвления цепи, имеют три связывающих атома кислорода:



концевой тетраэдр



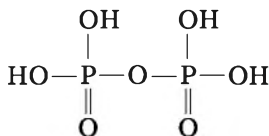
срединный тетраэдр



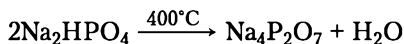
тетраэдр в точке разветвления

Все конденсированные кислоты являются многоосновными. Они образуют средние и кислые соли.

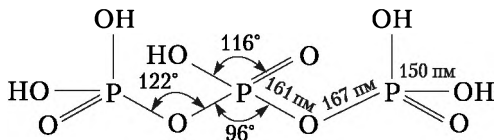
**Полифосфорные кислоты, полифосфаты.** Эти вещества образуют цепочечные структуры. В цепь может быть связано различное число ортофосфатных тетраэдров, начиная с двух. Простейшая полифосфорная кислота — это четырехосновная *пирофосфорная (дифосфорная) кислота*  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :



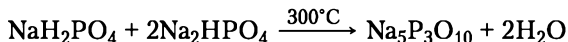
Она значительно отличается от других полифосфорных кислот по строению молекулы, которая состоит из двух концевых тетраэдров  $\text{PO}_4$ , соединенных общим атомом кислорода. Молекулы других полифосфорных кислот содержат срединные тетраэдры. Угол  $\text{ROP}$  в зависимости от размеров катиона металла меняется от  $123$  до  $180^\circ$ . Соли этой кислоты — *пирофосфаты* (дифосфаты). Их получают термической дегидратацией гидроортофосфатов:



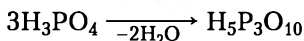
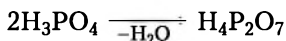
Следующая по длине цепи — пятиосновная трифосфорная кислота  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ :



Ее соль, трифосфат натрия, можно получить по реакции



Полифосфорные кислоты образуются при дегидратации ортофосфорной кислоты:



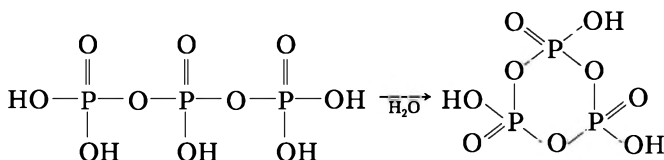
При увеличении числа срединных тетраэдров образуются полифосфорные кислоты, цепи которых содержат десятки, сотни и даже тысячи атомов фосфора. Полифосфорные кислоты неустойчивы, при добавлении к фосфолеуму воды они

быстро разлагаются с образованием ортофосфорной кислоты и выделением большого количества теплоты.

Большинство полифосфатов нерастворимо в воде. Растворяются только полифосфаты щелочных металлов. В водных растворах эти соли неустойчивы и разлагаются с образованием ортофосфатов. Однако высокие энергетические барьеры (энергии активации) этих реакций сильно их замедляют. Для достижения равновесия при обычных условиях требуются многие часы, сутки, иногда годы. Скорость реакции существенно возрастает при нагревании и в присутствии ферментов.

Из всех полифосфатов в наибольших количествах производится трифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . В виде безводной соли он входит в состав моющих средств, используется в производстве цемента, при бурении нефтяных скважин и в текстильной промышленности. Кристаллогидрат  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  находит применение в пищевой промышленности: его добавляют в сыры, колбасы и сгущенное молоко для повышения их однородности и улучшения консистенции. Полифосфаты натрия используют также для умягчения воды, потому что они образуют комплексные соединения с катионами магния и кальция.

**Метафосфорные кислоты, метафосфаты.** Молекулы кислот и анионы их солей имеют циклическое строение. В циклах каждый ортофосфатный тетраэдр связан двумя общими атомами кислорода с соседними тетраэдрами. Общая формула метафосфорных кислот  $(\text{HPO}_3)_n$ , где  $n$  может принимать значения от 3 до 12. При более высоких значениях  $n$  не удается отличить циклические структуры от линейных. Простейшая из метафосфорных кислот — трехосновная *триметафосфорная (трициклофосфорная) кислота*  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  или  $(\text{HPO}_3)_3$  может быть получена при замыкании в цикл цепи трифосфорной кислоты:



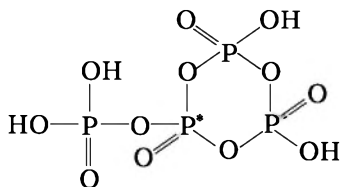
Соли этой кислоты — *триметафосфаты* (трициклофосфаты), например триметафосфат натрия  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ . Известны также тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октаметафосфаты. Некоторые из них образуют кристаллогидраты, например  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду без разрыва циклов. В воде хорошо



растворимы только метафосфаты щелочных металлов и аммония. Соли, содержащие многозарядные катионы, растворяются плохо.

В разбавленных водных растворах метафосфорные кислоты медленно разрушаются. Этот процесс начинается с размыкания цикла и заканчивается образованием ортофосфорной кислоты. Метафосфаты устойчивы в нейтральных водных растворах при комнатной температуре, но разлагаются в щелочных растворах. Процесс, как и в случае метафосфорных кислот, начинается с размыкания цикла.

**Ультрафосфорные кислоты, ультрафосфаты.** Молекулы ультрафосфорных кислот и анионы их солей — ультрафосфатов — имеют разветвленное строение. Они могут содержать и линейные, и циклические фрагменты. Простейшая из ультрафосфорных кислот имеет следующее строение:



Получить ее можно при взаимодействии  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  с парами воды.

В молекулах ультрафосфорных кислот и анионах их солей всегда присутствуют тетраэдры  $\text{PO}_4$ , связанные тремя общими атомами кислорода с соседними тетраэдрами. (В графической формуле центральный атом P такого тетраэдра отмечен звездочкой.) Наличие таких групп является причиной малой устойчивости этих веществ. При соприкосновении с водой ультрафосфорные кислоты разлагаются по точкам разветвления на полифосфорные и метафосфорные кислоты, а ультрафосфаты — на поли- и метафосфаты.

## 19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве

**Свойства и роль химических связей фосфора в биомолекулах.** Фосфор для биохимической активности клетки важен так же, как и основные биогенные элементы: H, C, N, O. Однако фосфор не включен в их число, потому что его содержание в сухой биомассе вдвое меньше, чем азота.

Тетраэдрическая ортофосфатная группа —  $\text{PO}_4$  является единственным фосфорсодержащим фрагментом биомолекул.

При рН, характерных для внутриклеточной среды, ортофосфорная кислота существует в виде  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ионов, концентрации которых различаются, как правило, не более чем на порядок. Именно из этих неорганических анионов заимствуется фосфор, входящий в биомолекулы. Гидроортофосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  и дигидроортофосфат-ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  образуют достаточно устойчивые и одновременно химически реакционноспособные формы фосфора. При вхождении в структуру биомолекул фрагменты ортофосфорной кислоты играют и структурообразующую роль и обеспечивают высокую реакционную способность фосфорсодержащих биоактивных соединений.

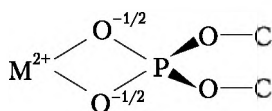
Биохимически важные свойства ортофосфатного тетраэдра, проявляемые им в биомолекулах, таковы.

- Подобно азотсодержащим катионам, образующим положительный полюс биомолекул, ортофосфат-ион образует в них отрицательный полюс (см. рис. 19.8), который обладает гидрофильностью и придает несущим его биомолекулам растворимость в воде.

- Ортофосфат образует сложноэфирные связи  $\text{C}-\text{O}=\text{PO}_3$  и  $\text{C}-\text{O}=\text{PO}_2-\text{OC}$ , в которых играет роли концевой или соединяющей структурных групп. Поскольку связи  $\text{P}=\text{O}$  в этих группах не являются одинарными, осевое вращение вокруг них затруднено. Это делает ортофосфатную группу довольно жестким структурным фрагментом биомолекул.

- Сложноэфирные связи ортофосфорной кислоты — высокоэнергетические, макроэргичные. Реакции, в которых такие связи образуются, — способ запасаения энергии в клетке. Эта энергия может быть освобождена в реакциях гидролиза, которые и используются в биохимических процессах для проведения стадий, характеризующихся  $\Delta G > 0$ . Энергия, запасенная в макроэргичных сложноэфирных связях  $\text{P}-\text{O}$ , используется в клетке направленно, без рассеивания, что обусловлено способностью ортофосфатного тетраэдра к образованию координационных связей.

- Неорганические гидроортофосфат- и пиррофосфат-ионы, а также ортофосфатные группы, входящие в состав практически любых биомолекул, могут координироваться двухзарядными катионами  $\text{M}^{2+}$ . Ортофосфатная группа может координировать катионы двумя своими кислородными атомами с образованием хелатного цикла из четырех звеньев-связей:



- При координации катионов происходит смещение электронной плотности донорных атомов ортофосфатной группы. Это уменьшает отталкивание между отрицательно заряженной ортофосфатной группой и несущим эффективный отрицательный заряд атомом кислорода или азота каких-либо лигандов. В результате с атомом фосфора может образоваться пятая связь Р—О или Р—N и вместе с ней — неустойчивый активированный комплекс с  $sp^3d^2$ -гибридизацией орбиталей этого атома, как у  $PF_5$ . Подобные активированные комплексы играют очень большую роль в направленном использовании энергии сложноэфирных связей.

- Общий источник энергии, приводящий в движение все молекулярные механизмы клетки, — это клеточное дыхание, сводящееся к окислению липидов (жиров) и сахаров кислородом. Окисление этих веществ до  $CO_2$  и  $H_2O$  расчленено на огромное число стадий, что предотвращает потери энергии и исключает непродуктивную передачу энергии водной среде клетки. Процессы окисления представляют собой окислительное дробление липидов, полисахаридов и, что еще важнее, дробление небольших молекул типа глюкозы. В длинных последовательностях элементарных стадий дробления огромную роль играют стадии *фосфорилирования*, т.е. присоединения фосфатного тетраэдра. Реакции фосфорилирования осуществляются в клетке специальными ферментами — киназами и фосфорилазами. Эти ферменты переносят и присоединяют ортофосфорную группу в точке дробления молекулы. Их активные центры действуют по принципу образования неустойчивого активированного комплекса с пятью связями Р—О. Образование этих комплексов стимулируется предварительно протекающим возникновением донорно-акцепторных связей между кислородными атомами ортофосфатной группы и двухзарядными катионами.

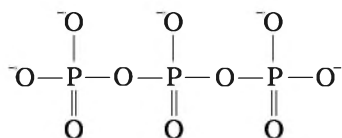
**Фосфорсодержащие биомолекулы.** Ортофосфатные группы в качестве структурообразующих фрагментов входят в состав двух важнейших классов биологически активных соединений. Это классы фосфолипидов и нуклеиновых кислот. Фосфолипиды были достаточно подробно рассмотрены ранее (см. с. 434), а структурообразующая роль ортофосфатных групп в нуклеиновых кислотах еще не затрагивалась.

**Нуклеиновые кислоты.** Нить дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) состоит из соединенных в цепочку сложноэфирными связями ортофосфатных групп и молекул дезоксирибозы (см. с. 375). Каждая из ортофосфатных групп несет отрицательный заряд, благодаря чему нуклеиновые кислоты являются полиэлектролитами. Отрицательно заряженные ортофосфатные группы, отталкиваясь друг от друга, растяги-

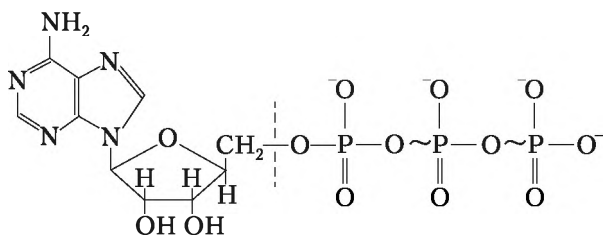
вают, выпрямляют нить нуклеиновых кислот, но катионы  $H^+$  или другие, находящиеся в клеточном растворе и обеспечивающие электронейтральность нуклеиновых кислот, создают вокруг их молекул ионную атмосферу из катионов. В результате отрицательный заряд нитей нуклеиновых кислот компенсируется и они приобретают гибкость.

**Аденозинтрифосфат.** Для энергетики клетки очень важны так называемые сопряженные реакции, каждая из которых состоит из двух стадий: первая протекает самопроизвольно с выделением свободной энергии, расходуемой для проведения второй стадии, которая не может идти самопроизвольно.

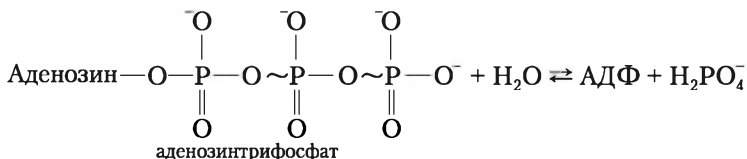
Биосинтез белков, нуклеиновых кислот, сахаров и эфиров, т.е. всех сложных биомолекул клетки, не может происходить без затрат химической энергии, самопроизвольно. Для синтеза любого из этих веществ необходим молекулярный источник энергии, который с помощью соответствующей сопряженной реакции передает энергию вновь образующемуся термодинамически неустойчивому веществу. Такой универсальный поставщик химической энергии для синтеза биомолекул, а также других процессов, требующих затрат энергии, — молекула аденозинтрифосфата, сокращено АТФ. В молекуле АТФ аккумуляция энергии происходит в фрагменте, который представляет собой трифосфат-ион. Запасенная в трифосфат-ионе энергия лишь ненамного меньше энергии АТФ. Основной причиной возникновения энергетического запаса на связях трифосфат-иона и АТФ являются отрицательные заряды, возникающие при отщеплении протонов от трифосфорной кислоты:



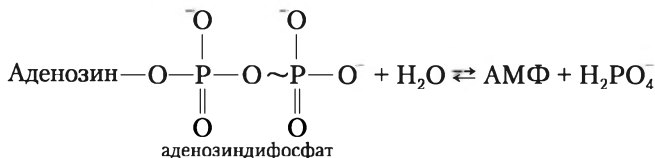
Эти заряды, отталкиваясь друг от друга, растягивают трифосфат-ион, что и означает возникновение запаса потенциальной энергии его связей. Молекулы АТФ служат одновременно накопителями, переносчиками и источниками энергии для тех реакций клетки, которые не могут протекать самопроизвольно. В этой молекуле три ортофосфатные группы соединены между собой высокоэнергетическими связями, обозначаемыми знаком  $\sim$ :



При гидролизе происходят последовательное отщепление двух дигидрофосфат-ионов и образование аденозиндифосфата (АДФ) и аденозинмонофосфата (АМФ). Первая стадия гидролиза:



Вторая стадия гидролиза:



Каждая из двух стадий гидролиза сопровождается освобождением 30 кДж/моль энергии. Однако в клетке используется обычно только первая стадия. После ее прохождения АДФ и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  вновь образуют АТФ. Для обратной реакции тоже требуется расход химической энергии. Она осуществляется за счет окислительного расщепления глюкозы до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **Фосфор в питании человека и кормлении животных.**

В организме человека в среднем содержится около 1,5 кг фосфора. Из этой массы около 1,4 кг приходится на кости, состоящие из гидроксилapatита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Зубная эмаль состоит из фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Суточная потребность взрослого человека в фосфоре составляет 0,8—1,0 г.

Фосфор поступает в организмы человека и животных с продуктами питания и кормом, главным образом в виде фосфолипидов, фосфопротеидов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и фитина (смеси кальциевых и магниевых солей очень богатой фосфором фитиновой кислоты). В желудке

под действием желудочного сока, имеющего кислую реакцию и содержащего пищеварительные ферменты, фосфаты переходят в растворимую форму и могут всасываться. Фосфор, содержащийся в фитине, усваивается плохо, так как кальциевые и магниевые соли фитиновой кислоты плохо перевариваются. Всасыванию фосфатов препятствует избыток катионов кальция, магния и железа, образующих нерастворимые соли. Механизм усвоения и обмена фосфат-ионов в организме тесно связан с механизмом кальциевого равновесия, рассмотренного в гл. 16.

Для восполнения дефицита фосфора в кормах сельскохозяйственных животных применяют кормовые фосфаты, которые способствуют нормализации обмена веществ, увеличивают продуктивность, повышают качество и снижают себестоимость продукции. Характеристики выпускаемых в нашей стране кормовых фосфатов представлены в табл. 19.8.

Низкая скорость обновления фосфора в организме не свидетельствует о кинетической инертности биосоединений фосфора. Соединения фосфора часто очень лабильны. Так, АТФ имеет среднее время жизни от 1 с до 1–2 мин в различных тканях. Поскольку АТФ — главный молекулярный энергоноситель, скорость обновления фосфора многих небольших биомолекул сопоставима со временем жизни АТФ.

**Ресурсы и круговорот фосфора в природе.** Уже разведанные на суше доступные для разработок мировые запасы фосфатного сырья в пересчете на  $P_4O_{10}$  составляют 60 млрд т. Богатые фосфатами месторождения немногочисленны. Их интенсивная разработка и постепенное истощение ставят вопрос о поиске новых источников фосфора, в частности морских месторождений, и создании дешевых способов переработки бедных фосфорных руд в удобрения.

Круговорот фосфора в природе существенно отличается от круговорота азота: из-за нелетучести природных соединений фосфора в нем не участвует атмосфера.

Основным естественным источником поступления фосфатов в почвы является медленная эрозия, химическое разложение минеральных фосфатов под действием воды, углекислого газа, кислот и микроорганизмов почвы. Растворенные фосфаты становятся доступными для усвоения.

Наиболее важный цикл круговорота включает растения и животных суши, которые возвращают фосфор почве после своей смерти, а также с продуктами жизнедеятельности. Отмершие организмы или их сезонно отмирающие части, на-

## Некоторые характеристики кормовых фосфатов

Кормовой фосфат (в скобках приведены технические названия)	Способ и реакции получения	Содержание фосфора, %	Содержание других элементов питания	Максимальное содержание примесей
Моногидрат дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (монокальций-фосфат)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$	24	18% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-2}\%$ Pb
Дигидрат гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кальцийгидрофосфат, преципитат кормовой, дикальцийфосфат)	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	20	24% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-2}\%$ Pb
Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальцийфосфат, обесфторенный фосфат)	Обжиг апатитов или фосфоритов при $1450\text{--}1600^\circ\text{C}$ с добавкой фосфорной кислоты	12	30% Ca	$2 \cdot 10^{-1}\%$ F; $2 \cdot 10^{-4}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb
Гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (диаммоний-фосфат)	$2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23	20% N	$1 \cdot 10^{-1}\%$ F; $6 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb
Гидрофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (динатрийфосфат)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	21	31% Na	$2,5 \cdot 10^{-2}\%$ F; $4 \cdot 10^{-3}\%$ As; $2 \cdot 10^{-3}\%$ Pb

пример листья, минерализуются микроорганизмами и возвращаются в почву. Минеральные фосфаты почвы подвержены процессу *ретроградации* — превращению в практически нерастворимые фосфаты и гидроксофосфаты. Из этих соединений фосфор способны усваивать лишь очень немногие растения. Процесс ретроградации, таким образом, омертвляет фосфор почв, является тупиковым каналом его круговорота. Потребность животных в фосфоре выше, чем у растений, так как фосфаты входят в состав костей скелета, мозга и клеток нервной системы.

Годовой сток фосфатов в океаны оценивается в  $(3\text{--}4) \cdot 10^6$  т  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . В водоемах фосфор усваивается фитопланктоном и по

пищевой цепи, включающей рыб и птиц, в малой своей части возвращается в круговорот в виде гуано птиц. Другая, большая часть фосфатов осаждается в морских водоемах в виде конкреций — шаровидных минеральных образований, по составу близких к апатитам. Этот поток лишь на 7—10% меньше стока фосфатов в океаны.

В настоящее время мировая добыча фосфатов составляет около 50 млн т в пересчете на  $P_4O_{10}$ . Это на порядок больше, чем годовой сток в океаны, и лишь в несколько раз меньше годового усвоения фосфора биомассой. Таким образом, человек очень сильно деформировал природный круговорот фосфора, который оказался незамкнутым.

**Фосфорные удобрения.** Фосфор усваивается растениями только в виде растворимых в воде  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ -ионов, и поэтому их концентрация в почвенных водах в вегетационный период должна быть достаточно высокой. Однако избыточная растворимость фосфатов способствует их потерям. Фосфорные удобрения теряются также в виде взвесей из-за их выноса почвенными водами в водоемы и процессов ретроградации, т.е. образования нерастворимых фосфатов и гидроксифосфатов алюминия и железа(III):  $AlPO_4$ ,  $Al_2(OH)_3PO_4$ ,  $FePO_4$ ,  $Fe_2(OH)_3PO_4$ .

Основная масса вносимых фосфорных удобрений обратимо связывается катионами кальция, которые всегда присутствуют в почвах. Эти катионы образуют с фосфатами хорошо доступную для усвоения соль  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , которая через продолжительное время превращается в аморфный, а затем в кристаллический фосфат кальция  $Ca_3(PO_4)_2$ . Значительные количества анионов  $H_2PO_4^-$  обратимо поглощаются глинистыми минералами по механизму ионного обмена, вытесняя анионы  $OH^-$ . Общая способность почв к поглощению фосфатов очень велика. Она в 1,5—3 раза превышает среднее содержание фосфора в почвах. Коэффициенты усвоения фосфорных удобрений растениями невелики. В первый год после внесения усваивается только 25—30% фосфорных удобрений. Для полной реализации фосфорных удобрений требуется много лет. Поэтому очень важной проблемой является управление содержанием доступного растениям фосфора в почвах.

Основные применяемые в настоящее время фосфорные удобрения, а также некоторые их характеристики приведены в табл. 19.9.

Большой интерес представляют также новые сложные удобрения на основе поли- и метафосфатов аммония и калия. Эти



## Некоторые свойства фосфорных удобрений

Удобрение	Способы и реакции получения	Содержание $P_4O_{10}$ , %	Растворимость (примеси)
Фосфоритная мука $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$	Измельчение фосфоритов	19–30	Не растворяется в воде ( $F^-$ )
Простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4$	$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + 3H_2O = 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF$	15–20	Растворим (до 50% $CaSO_4$ )
Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$	43–49	Растворим
Обесфторенный фосфат $Ca_3(PO_4)_2$	Удаление фтора из природных фосфатов водяным паром	20–30	Растворяется в лимонной кислоте
Термофосфат $CaNaPO_4, CaKPO_4$	Сплавление фосфоритов с карбонатами или сульфатами натрия или калия	20–30	То же
Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$	22–38	Растворяется в растворе цитрата аммония
Аммофос $NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	42–52 $P_4O_{10}$ , 10–12 N	Растворим, $(NH_4)_2SO_4$
Диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$	$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$	48–52 $P_4O_{10}$ , 18–19 N	Растворим

удобрения обладают регулируемыми свойствами. В частности, можно так подбирать их состав, чтобы оптимизировать скорость их гидролитического расщепления и отщепления ортофосфат-ионов, а следовательно, и увеличивать коэффициент усвоения фосфора.

**Экологические аспекты химии фосфора.** Фосфор циркулирует в экосистемах по существу в единственной химической форме — в виде ортофосфат-иона  $PO_4^{3-}$ . Превращения фосфора не затрагивают атмосферу и, главное, химические

превращения природных фосфатов и удобрений не порождают ядовитых фосфорсодержащих соединений. Опасность для экосистем и человека представляют только фосфорсодержащие пестициды, но их сложное поведение не является предметом неорганической химии.

Урожайность почв обычно лимитируется содержанием в них усвояемых фосфатов, получающихся в естественном процессе выветривания почв. Внесение фосфорных удобрений вместе с азотными, калийными увеличивает урожаи и выносы фосфатов вместе с урожаями. Поток фосфора, уносимого с урожаем, является главным, первым по значению исходящим из агросистем потоком этого элемента. Потоки фосфора из эродирующих почв лесных массивов и промышленных зон меньше.

Вторым по экологическому значению потоком фосфора, исходящим из почв сельскохозяйственных угодий, являются смывы этого элемента с дождем и снегом, в которых присутствуют как растворенные соли, так и суспензии. Этим путем теряется до 70% фосфора, вносимого с фосфорными удобрениями. Столь большие потери со смывами характерны для агросистем, в которые вносят высокие дозы азотных и других удобрений. Высокие дозы удобрения приводят к разрушению структуры почвы и истощению гумуса. Важный экологический аспект применения фосфорных удобрений — внесение вместе с ними в почву следов токсичных металлов — кадмия, свинца, цинка, мышьяка. Фосфаты, вымытые из почвы, собираются в водоемах и оседают, увлекая вместе с собой тяжелые металлы и фторид-ион, что создает дополнительную опасность в водоемах. Но главный вред от концентрирования фосфора в реках и водоемах суши состоит в *эвтрофикации*, приводящей к невозможности использовать их как питьевые источники.

Локальный характер имеют сильные загрязнения отдельных водоемов и рек детергентами — моющими средствами, содержащими полифосфаты.

## 19.6. Мышьяк, сурьма, висмут

**Элементное состояние.** Устойчивыми аллотропными формами мышьяка, сурьмы и висмута являются их металлические модификации. Это серый мышьяк и серебристо-белые сурьма и висмут, имеющие слоистую структуру (рис. 19.20) и сочетающие электрическую проводимость и хрупкость.

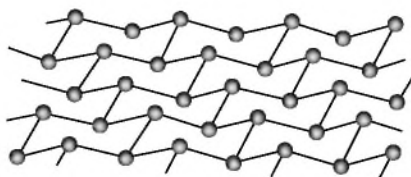
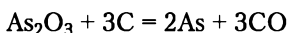


Рис. 19.20. Структура мышьяка, сурьмы и висмута: показан фрагмент одного из расположенных друг над другом бесконечных слоев

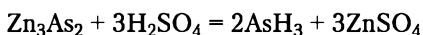
**Получение.** Эти элементы получают из оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , восстанавливая их углеродом:



**Бинарные соединения.** Среди бинарных соединений подгруппы мышьяка известны арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды, образуемые элементами 1-й, 2-й и 13-й групп, оксиды, галогениды и гидриды.

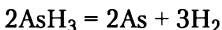
**Арсениды, стибиды и висмутиды.** Их получают прямыми синтезами. Они представляют собой соединения с металлической связью ( $\text{K}_3\text{As}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ) или алмазоподобные по строению полупроводники ( $\text{AlAs}$ ,  $\text{GaAs}$  и др.). Арсенид галлия  $\text{GaAs}$  по своим полупроводниковым свойствам превосходит германий.

**Гидриды.** При взаимодействии арсенидов, стибидов и висмутидов с кислотами образуются газообразные *арсин*  $\text{AsH}_3$ , *стибин*  $\text{SbH}_3$  и *висмутин*  $\text{BiH}_3$ . Например:



По строению и свойствам они аналогичны фосфину  $\text{PH}_3$ .

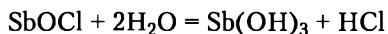
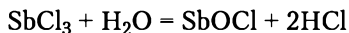
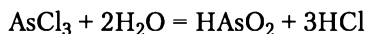
Арсин и стибин — очень токсичные горючие газы с резкими неприятными запахами. Висмутин неустойчив при обычных температурах, арсин и стибин разлагаются при нагревании. Реакция термического разложения  $\text{AsH}_3$  используется в криминалистике для обнаружения очень малых содержаний мышьяка по характерному зеркальному налету этого элемента на стекле:



Арсин  $\text{AsH}_3$ , как и фосфин  $\text{PH}_3$ , — родоначальник многих боевых отравляющих веществ. Его органические и галогенозамещенные производные образуют большое семейство газов, обладающих общим поражающим действием.

**Галогениды.** Ковалентные по характеру связей галогениды мышьяка и сурьмы по структуре и свойствам в целом по-

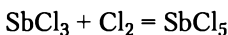
добны галогенидам фосфора, но проявляют меньшую склонность к гидролизу. *Тригалогениды мышьяка и сурьмы* подвергаются обратимому гидролизу с образованием амфотерных производных — метамышьяковистой кислоты  $\text{HAsO}_2$ , нерастворимых солей катиона антимонилла  $\text{SbO}^+$  и в небольшой степени — гидроксида сурьмы(III)  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ :



Обладающие большей ионностью связей солеобразные *тригалогениды висмута* гидролизуются еще слабее, и в их растворах существуют вместе с катионами  $\text{Bi}^{3+}$  катионы висмута  $\text{BiO}^+$ . Точно так же ведут себя соли висмута(III) с кислородсодержащими кислотами:

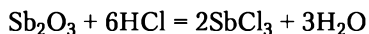


Некоторые тригалогениды мышьяка и сурьмы могут быть окислены галогенами до *пентагалогенидов*, например:

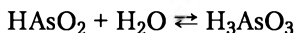


Устойчивы только газообразный  $\text{AsF}_5$  и жидкие  $\text{SbF}_5$  и  $\text{SbCl}_5$ . Твердый пентафторид висмута  $\text{BiF}_5$  неустойчив и является очень сильным окислителем. Пентагалогениды легко гидролизуются и образуют комплексные анионы типа  $[\text{AsF}_6]^-$ .

**Оксиды.** В соединениях с кислородом мышьяк, сурьма и висмут имеют степени окисления +3 или +5. Кристаллические бесцветные *оксид мышьяка(III)*  $\text{As}_2\text{O}_3$ , *оксид сурьмы(III)*  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и *оксид висмута(III)*  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  можно получить синтезом из простых веществ. Структура  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в парах соответствует структуре молекул  $\text{As}_4\text{O}_6$  и  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ . В воде  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворим с образованием метамышьяковистой кислоты  $\text{HAsO}_2$ . Оксиды  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в воде нерастворимы, но растворяются в соляной кислоте:



Оксиду мышьяка(III)  $\text{As}_2\text{O}_3$  отвечают слабые ортомышьяковистая  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и метамышьяковистая  $\text{HAsO}_2$  кислоты. В водных растворах существует равновесие:



Известны твердые кристаллические соли обеих мышьяковистых кислот: *ортоарсениты* и *метаарсениты*.

*Гидроксиды сурьмы(III)  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и висмута(III)  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  — слабые основания.*

*Оксид мышьяка(V)  $\text{As}_2\text{O}_5$  — бесцветное, стеклообразное, гигроскопичное вещество, которое можно получить обезвоживанием при нагревании ортомышьяковой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :*

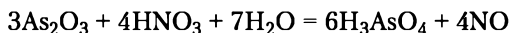


Нагревание до  $500^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению  $\text{As}_2\text{O}_5$ :



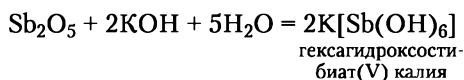
Оксид сурьмы(V)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  и оксид висмута(V)  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  термически еще менее устойчивы.

*Ортомышьяковую кислоту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  получают окислением  $\text{As}_2\text{O}_3$  азотной кислотой:*



$\text{H}_3\text{AsO}_4$  является очень хорошо растворимой трехосновной кислотой средней силы. Она лишь немного слабее ортофосфорной кислоты — своего аналога. Соли ортомышьяковой кислоты — *ортоарсенаты* — подобны ортофосфатам. Ортоарсенаты  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{CaHAsO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  используют в сельском хозяйстве как инсектициды. Известны также *пироарсенаты* и *метаарсенаты*, аналогичные пирофосфатам и метафосфатам. В отличие от ортофосфорной кислоты ортомышьяковая кислота проявляет окислительные свойства.

*Оксид сурьмы(V)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  плохо растворим в воде. В растворах щелочей образуются гексагидроксостибиаты:*



**Мышьяк, сурьма и висмут в природе.** *Мышьяк, сурьма и висмут — токсичные элементы.* Особенно токсичен мышьяк. Эти элементы загрязняют окружающую среду, так как предприятия цветной металлургии неполностью улавливают пыль, возникающую на стадии обжига сульфидных руд. В составе аэрозолей As, Sb и Bi разносятся атмосферными ветрами на значительные расстояния. Другим источником загрязнения мышьяком являются примеси этого элемента в фосфорных удобрениях. Попадая в почвы с аэрозолями и удобрениями, As, Sb и Bi усваиваются растениями в количествах, превышающих их очень малые естественные содержания.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Атом азота отличается от атома углерода лишь большим на единицу зарядом ядра и соответственно большим на единицу числом валентных электронов. Объясните, в чем причина различия химических свойств углерода и азота и как оно проявляется в тех ролях, которые они играют в биомолекулах. Почему в живом веществе углерода больше, чем азота?

2. Растения усваивают азот почвы или в виде  $\text{NO}_3^-$ , или в виде  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3$ . Объясните предположение, что нитратные удобрения для растений менее выгодны энергетически. Можно ли подтвердить это предположение количественным расчетом?

3. Какие требования, по вашему мнению, следует предъявлять к удобрениям? Красный фосфор является самым концентрированным из возможных фосфорных удобрений, он хорошо усваивается растениями по мере его медленного превращения в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , медленность его превращения уменьшает непроизводительные потери фосфора. Однако красный фосфор не используют как удобрение. Почему?

4. Если исходить из требования, что удобрение должно быть предельно концентрированным по элементам питания, то следует рассмотреть возможность применения нитрида калия  $\text{K}_3\text{N}$ , фосфида калия  $\text{K}_3\text{P}$ , а также нитрида фосфора  $\text{NP}$ . Рассмотрите причины, мешающие применять эти вещества.

## Глава 20

# ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ: КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ, ЛИВЕРМОРИЙ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства кислорода, серы и их важнейших химических соединений (оксидов, пероксида водорода, оксидов серы, сероводорода и сульфидов, оксидов серы, серной и сернистой кислот и их солей);

**уметь**

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием соединений кислорода и серы;

**владеть**

- представлениями о термодинамической устойчивости и распространенности соединений кислорода, об экологической роли кислорода и озона в атмосфере, о тиосерной и тиоциановой кислотах и их солях; о кислороде и сере как биогенных элементах, об особенностях химических свойств селена и его значении как микроэлемента.

---

### 20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов 16-й группы

Четыре элемента 16-й группы — *кислород* O, *сера* S, *селен* Se и *теллур* Te — неметаллы. Радиоактивный элемент *полоний* Po проявляет металлические свойства. Радиоактивный элемент *ливверморий* Lv впервые был синтезирован в 2000 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Химические свойства его не изучены. Неметаллы 16-й группы объединяют под названием *халькогены*, что означает «образующие руды».

**Распространение в природе.** Все элементы 16-й группы, за исключением полония, встречаются в природе как в свободном виде, так и в виде соединений.

Кислород — самый распространенный элемент литосферы (табл. 20.1). Свыше 75% объема земной коры принадлежит этому элементу. В главных минералах — силикатах и алюмосиликатах — он представлен тетраэдрическими ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$ . В гидросфере на кислород приходится около 86% ее массы, в атмосфере — 23% массы или 21% объема. Жизнь на Земле невозможна без кислорода и его соединений, в первую очередь воды.

Сера — распространенный элемент. Она встречается в самородном виде и образует многочисленные минералы: сульфиды, например *пирит*  $\text{FeS}_2$ , *антимонит*  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , *галенит*  $\text{PbS}$ , и сульфаты, из которых важнейшими являются *мирабилит*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и *гипс*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Огромные количества растворенных сульфатов содержатся в воде морей и океанов, где массовая доля серы составляет 0,09%.

Селен и теллур присутствуют в природе в самородном виде и образуют собственные минералы. Однако добывают их из медных, свинцовых и пиритных руд, в которых они присутствуют в небольших количествах как примеси.

Полоний — продукт радиоактивного распада урана, он присутствует в урановых рудах в следовых количествах.

**Свойства атомов.** Общая электронная формула валентных подуровней элементов 16-й группы  $ns^2np^4$ . Подобие ва-

Таблица 20.1

**Распространенность и типы природных соединений элементов 16-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
O	47	Силикаты, алюмосиликаты	Белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды. $\text{O}_2$ — важнейший окислитель в природе
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	Сульфиды, сульфаты, самородная сера	Белки, некоторые аминокислоты, витамины
Se	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Берцелианит $\text{Cu}_2\text{S}$ , самородный селен	Входит в состав многих ферментов. В больших концентрациях токсичен
Te	$1 \cdot 10^{-6}$	Самородный теллур, алтаит $\text{PbTe}$	Токсичен
Po	$2 \cdot 10^{-14}$	Микропримесь в урановых рудах	Высокотоксичен, радиоактивен



## Характеристики свойств элементов 16-й группы

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Валентные подуровни	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
Электроотрицательность	3,44	2,58	2,55	2,1	2,0
Степени окисления	<u>-2</u> , +1, +2, +4	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +4, <u>+6</u>	-2, +2, <u>+4</u>
Основные типы гибридизации	sp, sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d, sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основные геометрические формы соединений	Линейная, угловая, тетраэдр	Угловая, тетраэдр, октаэдр			
Ковалентный радиус, пм	74	103	116	143	167
Ионный радиус аниона Э <sup>2-</sup> , пм	126	170	184	207	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,13 (жидкий O <sub>2</sub> )	2,07 (ромб)	4,79	6,25	9,32
Температура плавления, °C	-219	113 (ромб)	217	450	282
Температура кипения, °C	-183	445	685	990	962

лентных подуровней в этой группе преобладает над различными атомными остовами, поэтому свойства атомов и простых веществ изменяются плавно (табл. 20.2). Наибольшие отличия проявляет кислород, в атоме которого нет близко расположенного вакантного подуровня.

**Химические свойства.** Закономерности изменения прочности связей кислорода с другими элементами довольно сложны. Одинарные σ-связи O—N, O—O и O—F слабы, а одинарные σ-связи O—Si и O—H заметно прочнее:

Связь	O—H	O—C	O—N	O—O	O—F	O—Si
Энергия, кДж/моль	463	352	201	139	192	368

Двойные σ-, π-связи кислорода обладают гораздо большей прочностью.

При этом прочности двойных связей с элементами второго и третьего периодов почти одинаковы:

Связь	O=C	O=N	O=O	O=P	O=S
Энергия, кДж/моль	724	607	494	584	502

Поэтому в неорганической природе большее распространение имеют соединения, в которых кислород связан с *p*-элементами кратными связями ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или прочными одинарными связями ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ), а в живой природе распространены соединения, имеющие следующие группы: гидроксильную  $\text{R}-\text{OH}$ , альдегидную  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  и кетонную  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , карбоксильную  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , эфирную  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ .

Наиболее прочные связи серы — это связи  $\text{S}-\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{S}-\text{F}$ ,  $\text{S}-\text{H}$ , менее прочны связи  $\text{S}-\text{C}$  и  $\text{S}-\text{S}$ :

Связь	S-H	S-F	S-O	S=O	S-C	S-S
Энергия, кДж/моль	339	327	387	502	259	213

Наибольшей устойчивостью обладают неорганические соединения серы с возможно большим числом прочных связей:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SF}_6$ . В живой природе достаточно часто встречаются соединения со связями  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{S}-\text{S}$ ,  $\text{S}-\text{H}$ . Связями  $\text{S}-\text{S}$  обусловлены биохимически целесообразные пространственные структуры белковых цепей.

Прочность связей селена и теллура меньше, чем соответствующих связей серы, но между связями серы и этих элементов сохраняется аналогия, и поэтому химия селена и теллура в целом подобна химии серы.

## 20.2. Кислород

**Элементное состояние.** Кислород известен в двух аллотропных модификациях, причем обе при обычных условиях газообразны. Это двухатомная молекула дикислород  $\text{O}_2$ , называемая обычно *молекулярным кислородом*, и трикислород или *озон*  $\text{O}_3$ .

**Дикислород** имеет более сложное электронное строение молекулы (рис. 20.1), чем азот. По два спаренных электрона внутренних *1s*- или *K*-оболочек не участвуют в образовании молекулярных орбиталей. Двенадцать электронов валент-

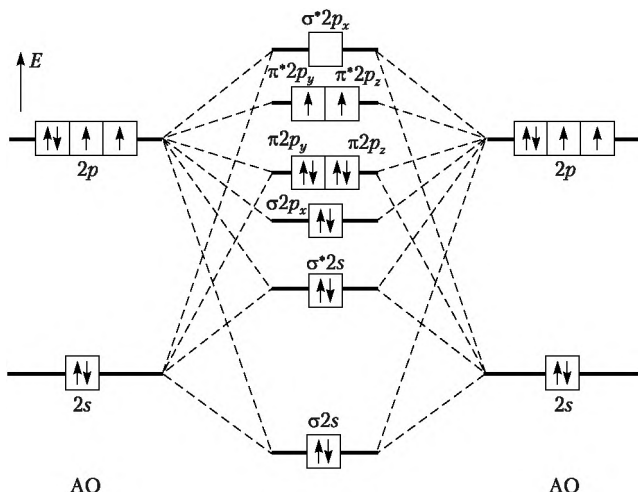


Рис. 20.1. Заполнение молекулярных орбиталей молекулы  $O_2$

ных  $2s$ - и  $2p$ -подуровней двух атомов кислорода образуют конфигурацию:

$$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)(\pi^* 2p_z).$$

Таким образом, молекула  $O_2$  имеет одну  $\sigma$ -связь, две  $\pi$ -связи, два неспаренных электрона на двух разрыхляющих  $\pi^* 2p$ -орбиталях и вакантную разрыхляющую  $\sigma^* 2p$ -орбиталь. Каждый из атомов кислорода, кроме того, имеет по одной несвязывающей электронной паре. В целом это симметричная молекула с энергией связи 494 кДж/моль. Ее строение передается формулой, где  $\sigma$ -связь изображена сплошной чертой, а две  $\pi$ -связи в сочетании с двумя электронами на разрыхляющих орбиталях — тремя короткими черточками:



Так как молекула  $O_2$  симметрична, у нее отсутствует электрический дипольный момент. Поэтому силы взаимодействия между молекулами  $O_2$  — это только слабые дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы. Следствием этого являются низкие температуры кипения ( $-183^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $-219^\circ\text{C}$ ). В газообразном состоянии кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, в сжиженном — бледно-голубая жидкость. Из-за слабости сил межмолекулярного взаимодействия растворимость  $O_2$  в воде — низкая, но достаточная для обеспечения дыхания водных организмов. В 100 объемах жидкой воды

при 20°C растворяется 3,1 объема газообразного O<sub>2</sub>. Специфическая особенность молекулы O<sub>2</sub> — парамагнетизм, обусловленный двумя неспаренными электронами на  $\pi^*2p_y$ - и  $\pi^*2p_z$ -орбиталях: газообразный, жидкий и твердый O<sub>2</sub> втягивается поэтому в магнитное поле.

**Озон** — голубой газ с характерным резким запахом. Температуры его кипения (–112°C) и плавления (–193°C) несколько выше, чем у кислорода, так как между его молекулами есть диполь-дипольное взаимодействие. В жидком состоянии это темно-синяя жидкость, твердый озон — темно-фиолетовые кристаллы. Озон растворяется в воде значительно лучше, чем O<sub>2</sub>.

Озон имеет нелинейную молекулу O<sub>3</sub> с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей центрального атома O. Угол между связями составляет 117°, т.е. близок к 120° (рис. 20.2). Электрический дипольный момент этой молекулы приблизительно вдвое меньше, чем у H<sub>2</sub>O. Центральный атом O несет положительный заряд.

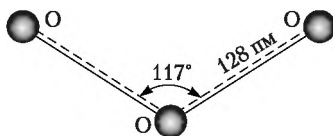
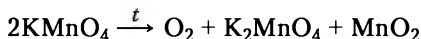
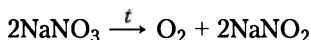


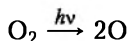
Рис. 20.2. Структура молекулы озона

**Получение.** В лабораторных условиях получение кислорода осуществляют термическим разложением солей, например нитрата натрия или перманганата калия:

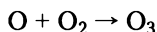


В промышленности кислород получают низкотемпературной ректификацией жидкого воздуха или электролизом водного раствора гидроксида натрия (при этом на аноде выделяется O<sub>2</sub>, а на катоде — H<sub>2</sub>).

Озон получают в плазме электрического разряда. В атмосфере озон образуется в результате фотодиссоциации двухатомных молекул O<sub>2</sub>:



и последующего взаимодействия атомов O с молекулой O<sub>2</sub>:



Основная масса озона, сосредоточенная в нижней части стратосферы на высоте между 18 и 35 км, защищает биосферу от губительного для нее ультрафиолетового излучения Солнца.

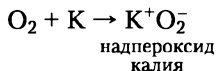
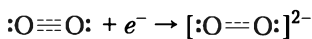
В приземном воздухе сельской местности содержание озона не превышает  $0,12 \text{ мг/м}^3$ . Его приносят сюда воздушные потоки из стратосферы и из городов. Небольшая часть озона поступает также из недр Земли, где он образуется под влиянием электрических разрядов, высоких температур и давления, а также естественного радиоактивного излучения.

Обычные для природных условий концентрации озона в воздухе стимулируют организмы человека и животных, повышают устойчивость к неблагоприятным воздействиям. Повышенные концентрации  $\text{O}_3$  вызывают раздражение верхних дыхательных путей, очень высокие концентрации приводят к опасным поражениям легких.

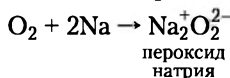
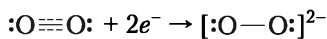
**Химические свойства.** Химические свойства молекулярного кислорода являются следствиями электронного строения его молекулы. Электронная структура молекулы  $\text{O}_2$  позволяет ей принимать один или два электрона на разрыхляющие  $\pi^*2p$ -орбитали и, кроме того, еще два электрона на разрыхляющую  $\sigma^*2p_x$ -орбиталь. Возможность ступенчатого присоединения электронов резко снижает энергии активации процессов окисления и делает кислород сильнейшим окислителем. Молекулярный кислород непосредственно окисляет все элементы, кроме азота, галогенов и благородных газов. Даже такие химически инертные металлы, как золото и платина, реагируют с кислородом: их поверхность покрыта тончайшей пленкой оксидов.

Вследствие ступенчатого заполнения разрыхляющих орбиталей молекулы  $\text{O}_2$  существуют три класса оксидов.

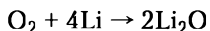
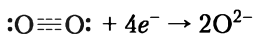
При заполнении одной  $\pi^*2p$ -орбитали образуются *надпероксиды* со связью  $\text{:O}\equiv\text{O:}$ , имеющей кратность 1,5:



При заполнении обеих  $\pi^*2p$ -орбиталей происходит образование *пероксидов* с одинарной слабой связью  $\text{:O}-\text{O:}$ :



Наконец, после заполнения двух  $\pi^*2p$ - и  $\sigma^*2p$ -орбиталей последовательно четырьмя электронами связи молекулы  $O_2$  разрываются и образуются *оксиды* с отрицательными степенями окисления ( $-2$ ) атомов O:



оксид лития

Легкость, с которой протекают реакции окисления молекулярным кислородом, имеет огромное практическое значение. С одной стороны, свободный кислород атмосферы обеспечивает энергетические потребности земной биосферы и человеческой цивилизации. С другой стороны, кислородное окисление приводит к химической деструкции отмерших организмов и коррозии таких металлических конструкционных материалов, как железо, алюминий и т.п.

Озон еще более сильный окислитель, чем дикислород. Его используют для обеззараживания питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий, для деодорации (устранения неприятного запаха) установок биологической очистки стоков и газообразных выбросов в животноводстве и птицеводстве, для ускорения старения алкогольных напитков в виноделии.

**Оксиды s- и p-элементов и их производные.** Оксиды и их производные — основания, амфолиты, кислоты и соли кислородсодержащих кислот относятся к наиболее важным соединениям. Исключительное разнообразие оксидов и их производных — следствие того, что связи кислорода различаются степенью ионности, типом гибридизации атома кислорода, кратностью, прочностью. Эти свойства кислородных связей проявляются в структурных характеристиках соединений, их физических и химических свойствах.

Способность атома кислорода присоединять два электрона приводит к существованию солеобразных оксидов электроположительных металлов типа  $Na_2O$  и  $CaO$ , связи в которых характеризуются высокой степенью ионности, хотя эффективный заряд оксид-иона гораздо меньше приписываемого ему значения  $-2$ .

В полимерных оксидах кислород образует ковалентные мостиковые одинарные связи  $\ddot{O}-O-\ddot{O}$  и проявляет несколько типов гибридизации. Так,  $sp^3$ -гибридизация проявляется в оксиде  $BeO$ , где каждый атом Be окружен четырьмя атомами кислорода. Этот же тип гибридизации кислорода проявляется и в  $H_2O$ , в ее кристаллической алмазоподобной структуре, во многих других оксидах, во всех кислотах, амфолитах

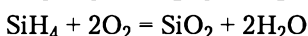
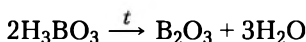
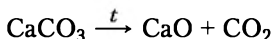
и основаниях с мостиковыми связями Э—О—Н. Часто проявляется кислородом *sp*-гибридизация и соответствующая ей линейная структура с мостиковым кислородом Э—О—Э. Этот тип гибридизации существует в кварце SiO<sub>2</sub>, где угол Si—О—Si равен 180°, в силикатах, GeO<sub>2</sub> и т.п.

В оксидах электроотрицательных элементов, начиная с углерода (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), образуются двойные связи.

Во многих оксидах и их производных существуют связи с кратностью, промежуточной между одинарной и двойной. Таковы, например, оксоанионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и многие другие, в которых π-связи делокализованы и «разделены» между равноценными σ-связями. Разнообразие таких связей у производных оксидов очень велико. Особенно часто они реализуются во многих кислородсодержащих кислотах и их анионах.

**Высшие оксиды s- и p-элементов.** Это обширный класс соединений, в которых максимальная степень окисления проявляется и стабилизируется благодаря большой электроотрицательности кислорода (табл. 20.3). В высших оксидах степень окисления s- и p-элементов равна номеру группы, к которой они относятся в периодической системе, т.е. числу имеющихся в атомах валентных электронов. Это максимальная из возможных степеней окисления. Исключение составляют фтор, бром и йод, не образующие оксидов, аналогичных Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и полоний, у которого не известен оксид, аналогичный SO<sub>3</sub>. Оксиды астата не получены.

От термодинамической устойчивости оксидов зависят способы их получения. Все устойчивые оксиды можно получать синтезом из простых веществ, а многие из них — также термическим разложением соединений или в ходе окислительно-восстановительных реакций. Например:



Невозможны прямые синтезы немногих термодинамически неустойчивых высших оксидов. Их чаще всего получают окислением низших оксидов тех же элементов более сильными окислителями, чем O<sub>2</sub>, или с помощью реакций дегидратации:

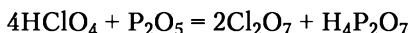
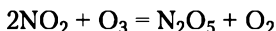


Таблица 20.3

Высшие оксиды *s*- и *p*-элементов и их значения  $\Delta G_{f, 298}$  (кДж/моль)

Устойчивые оксиды				Оксиды-окислители		
Li <sub>2</sub> O –595,8	BeO –582	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1193	CO <sub>2</sub> –398,4	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +114,1	—	OF <sub>2</sub> 42,5
Na <sub>2</sub> O –377,1	MgO –569,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –158,2	SiO <sub>2</sub> –856,7	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> –2697	SO <sub>3</sub> –368,4	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +399
K <sub>2</sub> O –322,1	CaO –604,2	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –998,2	GeO <sub>2</sub> –521,6	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –782,4	SeO <sub>3</sub> –94,1	—
Rb <sub>2</sub> O –288,0	SrO –559,8	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –831,9	SnO <sub>2</sub> –519,9	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –864,7	TeO <sub>3</sub> > 0	—
Cs <sub>2</sub> O –274,5	BaO –528,4	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –321,4	PbO <sub>2</sub> –606,2	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> > 0	—	—
Основные		Амфотерные		Кислотные		

По химическим свойствам оксиды чрезвычайно разнообразны. Большая часть высших оксидов не проявляет свойств окислителей и термодинамически устойчива. Вместе с тем многие высшие оксиды электроотрицательных элементов и элементов старших периодов неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Именно эти оксиды являются сильными окислителями, а их синтез из простых веществ затруднен или невозможен. В табл. 20.3 группы устойчивых оксидов и оксидов-окислителей разделены жирной линией.

При взаимодействии с водой большинство высших оксидов *s*- и *p*-элементов превращается в основания, амфотерные соединения и кислородсодержащие кислоты, формулы которых приведены в табл. 20.4. С ростом номера периода происходят относительно медленное ослабление кислотных и нарастание основных свойств. С увеличением номера группы

Таблица 20.4

**Основания, амфолиты и кислоты,  
соответствующие высшим оксидам *s*- и *p*-элементов**

LiOH	Be(OH) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	—	—
NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
KOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ga(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>
RbOH	Sr(OH) <sub>2</sub>	In(OH) <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
CsOH	Ba(OH) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
Сильные и слабые основания		Амфолиты		Кислоты		



происходят очень быстрое нарастание кислотных и ослабление основных свойств соединений. Окислительные свойства кислот очень близки к свойствам соответствующих им оксидов.

**Низшие оксиды *p*-элементов.** Низшие оксиды существуют почти у всех *p*-, *d*- и *f*-элементов. В табл. 20.5 приведены только те устойчивые и существующие при обычных условиях оксиды *p*-элементов, у которых степень окисления элементов на две единицы меньше, чем в высших оксидах:  $\text{с.о.} = \text{с.о.}_{\text{max}} - 2$ , а также амфолиты и кислоты, образующиеся при взаимодействии данных оксидов с водой.

Закономерности изменения свойств низших оксидов и соответствующих амфолитов и кислот аналогичны закономерностям, свойственным высшим оксидам и их производным. Основной характер амфолитов в подгруппах возрастает с номером периода, сила кислот уменьшается в том же порядке. У одного и того же элемента низшие оксиды являются менее кислотными, чем высший оксид.

В отличие от высших низшие оксиды могут проявлять свойства восстановителей. Их сила как восстановителей уменьшается по периодам и группам.

**Пероксид водорода.** Самый известный из пероксидов — пероксид водорода имеет строение, показанное на рис. 20.3. Благодаря тому что связи  $\text{O}-\text{H}$  расположены в разных плоскостях, она имеет большой электрический дипольный момент. Энергия связи  $\text{O}-\text{O}$  в ней невелика: 214 кДж/моль. Каждый из атомов кислорода имеет две несвязывающие электронные пары.

Чистый пероксид водорода — это бесцветная вязкая жидкость с  $t_{\text{кип}} = +150^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{пл}} = -0,4^\circ\text{C}$ . Близость значений тем-

Таблица 20.5

**Оксиды *p*-элементов со степенью окисления, равной  $\text{С.О.}_{\text{max}} - 2$ , и образуемые ими кислоты и амфолиты**

Оксиды и амфолиты	Оксиды и слабые кислоты		
	$\text{P}_4\text{O}_6$ $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$	$\text{SO}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_3$	— $\text{HClO}_3$
$\text{GeO}$ $\text{Ge}(\text{OH})_2$	$\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{SeO}_2$ $\text{H}_2\text{SeO}_3$	— $\text{HBrO}_3$
$\text{SnO}$ $\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{TeO}_2$ —	$\text{I}_2\text{O}_5$ $\text{HIO}_3$
$\text{PbO}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{PoO}_2$ $\text{H}_2\text{PoO}_3$	

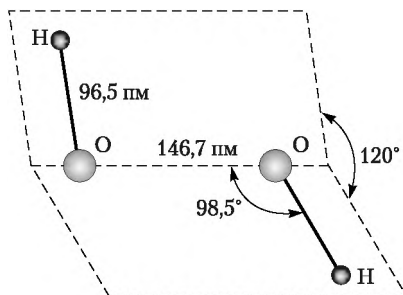
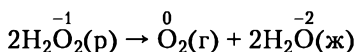


Рис. 20.3. Структура молекулы пероксида водорода

ператур кипения и плавления пероксида водорода и воды объясняется тем, что оба этих соединения в жидком состоянии образуют приблизительно одинаковое число водородных связей.

В чистом виде пероксид водорода довольно устойчив. Однако в присутствии катализаторов, при нагревании и освещении он быстро разлагается, иногда — со взрывом. При этом происходит реакция диспропорционирования



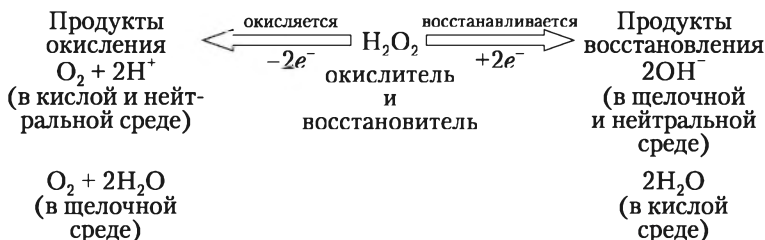
Промышленность выпускает пероксид водорода в виде водных растворов, содержащих от 30 до 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 30%-ный раствор с добавками стабилизаторов известен под техническим названием *пергидроль*.

В водных растворах *пероксид водорода диссоциирует как очень слабая кислота с образованием гидропероксид-иона*  $\text{HO}_2^-$ :

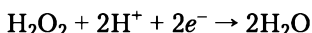


Как соли пероксида водорода можно рассматривать *гидропероксиды* (например, гидропероксид аммония  $\text{NH}_4\text{HO}_2$ ) и *пероксиды металлов*.

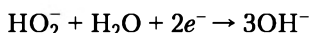
Кислород в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет промежуточную степень окисления  $-1$ , поэтому *пероксид водорода может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства*:



Окислительные свойства присущи пероксиду водорода в большей степени, чем восстановительные. Роль окислителя он играет при взаимодействии не только с сильными, но даже с умеренными по силе восстановителями. При этом каждая молекула пероксида водорода присоединяет два электрона, и в результате степень окисления кислорода уменьшается до  $-2$ . Продуктами восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной и нейтральной среде являются гидроксид-ионы. В кислой среде гидроксид-ионы связываются катионами водорода и образуются молекулы воды. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции

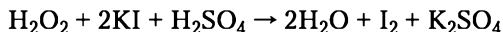
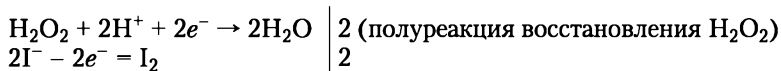


протекающей в кислой среде, равен  $+1,77$  В, а для полуреакции



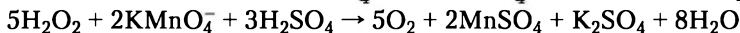
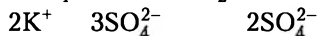
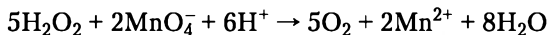
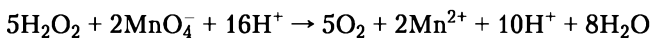
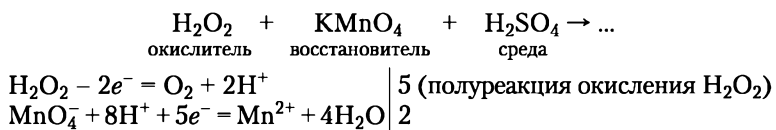
протекающей в щелочной и нейтральной среде, он равен  $+0,88$  В. Это означает, что пероксид водорода является более сильным окислителем в кислой среде.

Для примера составим уравнение реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде:

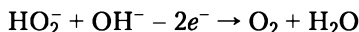


Окислительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  находят широкое применение. Разбавленные водные растворы пероксида водорода применяют как дезинфицирующее средство в медицине и при обезвреживании сточных вод, для отбеливания масел, жиров, тканей, бумаги, меха и кожи.

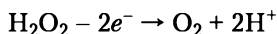
Восстановительные свойства пероксид водорода проявляет только в реакциях с сильными окислителями, например с перманганатом калия, при этом он окисляется до молекулярного кислорода:



Пероксид водорода более сильный восстановитель в щелочной среде, где осуществляется полуреакция



для которой стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен  $-0,076$  В. В кислой среде для полуреакции

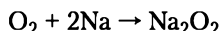


$E^\circ$  выше, чем в щелочной среде, и равен  $+0,682$  В.

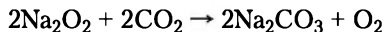
Благодаря наличию у атомов кислорода несвязывающих электронных пар молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  и *пероксид-ион*  $\text{O}_2^{2-}$  могут играть роли лигандов в комплексных соединениях. Пероксид-ион в качестве лиганда называется *пероксо*, например комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$  называется тетрапероксохромат(V) натрия.

**Пероксиды металлов.** Пероксиды щелочных  $\text{M}_2\text{O}_2$  и щелочноземельных металлов  $\text{MO}_2$  — это бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой, содержащие пероксид-ионы  $[\text{:O}—\text{O:}]^{2-}$ .

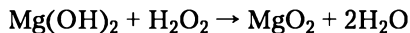
Пероксид натрия получают окислением расплавленного натрия кислородом воздуха:



Его используют для регенерации воздуха (поглощения углекислого газа и обогащения кислородом) в подводных лодках и изолирующих противогазах:



Пероксиды щелочноземельных металлов и магния получают при взаимодействии их гидроксидов или солей с пероксидом водорода:



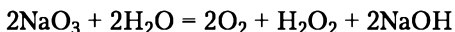
Пероксиды *d*-элементов (цинка и кадмия) имеют желтую окраску, которая объясняется наличием в них примесей надпероксидов.

**Пероксокислоты.** Кислоты, в которых имеется цепочка из двух атомов кислорода —O—O— (пероксидная группа), объединяют под общим названием пероксокислоты. К ним относится, например, *пероксоазотная кислота*  $\text{HNO}_4$  ( $\text{H—O—O—NO}_2$ ), которая играет важную роль в каталитических стратосферных циклах с участием оксидов азота. Хотя все пероксокислоты неустойчивы, соли некоторых из них стабильны. *Пероксокислоты и их соли — окислители.* Они разлагаются с выделением  $\text{O}_2$ .

**Надпероксиды (супероксиды).** Такие соединения известны только для щелочных металлов, например надпероксид калия  $\text{KO}_2$ . Они содержат надпероксид-ион  $\text{O}_2^-$ , кратность связи в котором равна 1,5:  $[\text{:O}=\text{O:}]^-$ . Надпероксиды образуются одновременно с пероксидами при горении наиболее активных щелочных металлов: калия, рубидия и цезия. *Надпероксиды — очень сильные окислители.*

**Озониды.** Это твердые вещества ярко-красного цвета. Общая формула озонидов  $\text{MO}_3$ , где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ . Они содержат озонид-ион  $\text{O}_3^-$ , имеющий угловую конфигурацию. Длина связи O—O и величина угла OOO зависят от природы катиона, например, для озонида калия  $\text{KO}_3$  длина связи 119 пм, угол OOO равен  $100^\circ$ . Получают озониды действием  $\text{O}_3$  на гидроксиды или надпероксиды металлов.

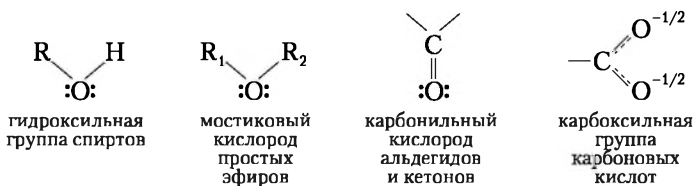
Озониды термически неустойчивы. Они гигроскопичны, при взаимодействии с водой разлагаются:



*Озониды — сильные окислители.*

**Кислород как донорный атом лигандов.** Атом кислорода О-донорных лигандов имеет меньший отрицательный эффективный заряд, чем фторид-ион  $\text{F}^-$  и, как правило, две неподеленные электронные пары. Известно большое число неорганических О-донорных лигандов. Примерами могут служить  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Лиганды-оксоанионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  могут координироваться катионами и как монодентатные, т.е. одним атомом кислорода, и как бидентатные, т.е. двумя атомами кислорода.

Особое место среди О-донорных лигандов занимает вода. Образуемые ею аквакатионы являются тем «стандартом», с которым сравнивают прочность всех комплексных соединений в водных растворах. Свойства донорного атома присущи также кислороду некоторых групп органических соединений, например:



Число полидентатных органических О-донорных лигандов чрезвычайно велико. К О-донорным лигандам относятся анионы многих карбоновых кислот (оксалат-, тартрат-, цитрат-ионы), аминокислоты, макроциклические эфиры, углеводы (сахара), белки, нуклеиновые кислоты. Многие из таких длинных цепочечных лигандов, как белки и нуклеиновые кислоты, могут взаимодействовать с несколькими катионами одновременно, образуя многоядерные комплексы. Образование хелатных циклов придает комплексам с полидентатными О-донорными лигандами большую прочность (см. табл. 16.8).

### 20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве

**Свойства и роль химических связей кислорода в биомолекулах.** Кислород входит в число четырех важнейших биогенных элементов (С, Н, N, О). В сухой биомассе растений содержится в среднем 45% кислорода против 1,5% азота. Это различие свидетельствует о том, что роль кислорода в биохимии растений отличается от роли азота. Помимо функциональной активности и структурообразующей способности, кислород окисляет углеводы и липиды и обеспечивает растворимость биомолекул в воде.

Отличия ролей кислорода и азота в клетке в конечном счете определяются тем, что атом кислорода имеет на своем валентном *p*-подуровне на один электрон больше, чем атом азота. Поэтому кислород образует чаще всего две одинарные, одну двойную, реже полуторные связи. Ниже приведены средние энергии связей биогенных элементов в характерных для биомолекул функциональных группах:

Связь	O—H	O—C	O=C	O=C
<i>E</i> , кДж/моль	463	352	535	724
Связь	N—H	N—C	N=C	N=C
<i>E</i> , кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C=C	C=C
<i>E</i> , кДж/моль	413	348	487	607

Наибольшей прочностью отличаются связи кислорода с водородом и углеродом. Энергии этих связей кислорода равны или превышают энергии аналогичных связей азота и углерода.

В биомолекулах кислород образует функциональные группы, в которых он проявляет  $sp^3$ - или  $sp^2$ -гибридизацию (табл. 20.6). В этих группах кислород всегда имеет значительные отрицательные эффективные заряды и две неподеленные электронные пары. Большая электроотрицательность и неподеленные пары придают атомам кислорода способность образовывать водородную связь и связь со свободным протоном, аналогичную третьей связи атома кислорода в катионе оксония  $H_3O^+$ .

Кислороду биомолекул присущи следующие свойства.

- Водород связи  $O-H$  легко замещается с образованием связей  $O-C$ ,  $O=C$ ,  $O=C$ , что приводит к синтезу многих биомолекул. Например, в качестве звена или мостика, связывающего части молекулярных цепей, кислород присутствует в углеводах и липидах, которые имеют или структурообразующие, или энергозапасующие функции.

- Карбоксильные группы  $-COOH$  и  $-COO^-$  легко отщепляются с образованием молекулы  $CO_2$ , в которой связи  $C=O$  еще прочнее, чем в карбонильной группе, их энергии составляют 803 кДж/моль. Это отщепление есть та конечная реакция декар-боксирования, которой заканчивается многоступенчатый процесс окисления углеводов и липидов.

- Наличие у кислорода двух неподеленных электронных пар придает ему способность к образованию водородных связей с молекулами воды, создает значительные электрические дипольные моменты функциональных групп. Другими сло-

Таблица 20.6

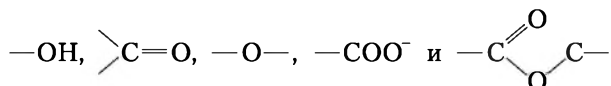
### Функциональные кислородсодержащие группы биомолекул

Гидро- кисильная группа спиртов и угле- водов	Карбоксильная группа кислот с атомом Н и без него		Карбо- нильная группа альдеги- дов, угле- водов	Мостиковые атомы кислорода простых эфиров, углеводов, сложных эфиров, липидов	

вами, кислородсодержащие функциональные группы сильно гидратируются. Энергия гидратации этих функциональных групп превышает энергию их водородных связей с водой на 10–15 кДж/моль. Это придает биомолекулам хорошую растворимость в воде, т.е. свойство, обеспечивающее способность биомолекул вступать в биохимические реакции в растворах.

- Так же, как группы  $-\text{NH}_2$  и  $=\text{NH}$ , все кислородсодержащие группы способны присоединять протон с образованием короткоживущих  $-\text{OH}_2^+$  и  $=\text{OH}^+$ -групп, аналогичных катиону оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Эти короткоживущие катионы, как и водородные связи с водой, играют важные роли в механизмах биохимических реакций.

- Полидентатные лиганды, содержащие группы



являются активными О-донорными лигандами, способными вступать в реакции координации с катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и многими двухзарядными катионами переходных металлов.

**Защитная функция соединений кислорода.** В живых организмах происходит восстановление кислорода. В частности, в белых кровяных клетках — лейкоцитах — молекулярный кислород  $\text{O}_2$  восстанавливается до надпероксид-ионов  $\text{O}_2^-$ , пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и гидроксильных радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . Главная функция этих частиц — защита организма от вторгающихся микробов. Кроме того, лейкоциты используют  $\text{H}_2\text{O}_2$  для окисления хлорид-ионов в хлорноватистую кислоту  $\text{HOCl}$ , которая также служит средством для уничтожения бактерий. Подобные защитные механизмы действуют не только у млекопитающих, но и у растений, насекомых и простейших организмов. К сожалению, реакционноспособные соединения кислорода и хлора не только убивают проникающие микроорганизмы, но могут наносить ущерб и тканям организма-хозяина, повреждая важные биомолекулы, такие, как липиды, белки и ДНК.

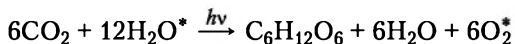
**Ресурсы и круговорот кислорода в природе.** Содержание кислорода в литосфере, гидросфере и атмосфере чрезвычайно велико (табл. 20.7). Основная масса кислорода сосредоточена в литосфере в виде силикатов, алюмосиликатов и оксидов, но литосфера практически не участвует в быстром круговороте кислорода, который захватывает биосферу, атмосферу и гидросферу.



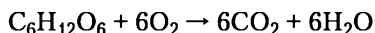
## Земные ресурсы кислорода

Среда	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера	Силикаты, алюмосиликаты, оксиды	$10^{19}$
Гидросфера	Вода $\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{18}$
Атмосфера	Молекулярный кислород $\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{14}$
Биосфера	Вода, белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды	$10^{12}$

Основные химические реакции обмена кислорода — это реакции фотосинтеза и дыхания. В реакции фотосинтеза

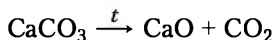


половина кислорода из атмосферного углекислого газа переходит в биомассу, а половина — во вновь образующуюся воду. Кислород же воды, помеченной звездочкой и взаимодействующей с  $\text{CO}_2$ , полностью переходит в  $\text{O}_2$  атмосферы. Таким образом, реакция фотосинтеза обеспечивает интенсивный перенос кислорода из гидросферы в атмосферу и из атмосферы в биосферу. Обратные фотосинтезу реакции дыхания, окислительной деструкции отмерших организмов и горения перемешивают кислород биосферы и атмосферы и переносят этот перемешанный кислород в атмосферу и гидросферу:



Интенсивность круговорота кислорода велика по отношению к его содержанию в биосфере. Полный обмен кислорода биомассы Земли происходит ориентировочно за 20–30 лет. Но по отношению к атмосфере интенсивность этого обмена невелика, так как содержание кислорода в ней на три порядка выше, чем в биосфере.

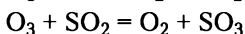
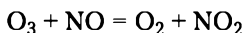
Часть кислорода, связанного сначала в  $\text{CO}_2$ , а затем в  $\text{CaCO}_3$  раковин моллюсков, захоранивается во вновь образующихся карбонатах литосферы. Этот кислород возвращается в атмосферу также в виде  $\text{CO}_2$  в результате термического разложения карбонатов:



Эта реакция происходит в зонах вулканической деятельности и очень медленно обновляет углекислый газ атмосферы.

**Экологические аспекты химии кислорода.** Эти аспекты присущи в первую очередь атмосфере как глобальному резервуару, из которого черпают кислород для дыхания почти все живые организмы. Главный аспект — загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности. Второй аспект — угроза нормальному содержанию озона на границе тропосферы и стратосферы.

Электро- и тепловая энергетика в значительной степени основана на сжигании каменного угля, нефти и т.п. в атмосферном кислороде. Это до настоящего времени не уменьшало содержания кислорода в воздухе, так как масштаб круговорота кислорода и его атмосферные ресурсы слишком велики. Действительно, даже полное сжигание каменного угля и всех других каустобиолитов может изменить содержание кислорода в атмосфере не более чем на сотые доли процента. Однако есть опасности другого рода. Массовое уничтожение лесов и опустынивание уменьшают поступление кислорода в атмосферу из-за гибели наземной биомассы. Одновременно сильно возрастает техногенная загрязненность атмосферы. Выбросы углеводородов, CO, SO<sub>2</sub>, NO и аэрозолей вовлекают атмосферный кислород в реакции и вызывают образование устойчивых смогов вблизи промышленных и городских центров. Атмосфера становится средой, переносящей загрязнение, а уменьшение наземной растительности замедляет естественные процессы очищения воздуха. Кроме того, озоновый слой, играющий роль атмосферного щита, спасающего земную поверхность от губительного ультрафиолетового излучения, подвергается химическим антропогенным воздействиям, причем в несравнимо большей степени, чем молекулярный кислород. Тонкому озоновому слою, лежащему на высоте 18–35 км, угрожают многие химические вещества, попадающие в атмосферу в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека. Атмосферный озон взаимодействует с газообразными загрязнителями, попадающими с вертикальными потоками тропосферы к нижней границе озонового слоя:



Кроме того, озон реагирует с разнообразными продуктами фотолиза хлор- и фторсодержащих углеводородов (фреонов) и самими углеводородами. Результатом этих процессов являются заметные колебания концентраций O<sub>3</sub> с тенденцией к опасному снижению.

## 20.4. Сера

**Элементное состояние.** Для серы характерно образование циклических молекул. Энергия связи S—S меняется в зависимости от числа атомов  $n$  серы в цикле:

$n$	4	5	6	7	8	9	10	11
Энергия связи, кДж/моль	207,9	238,2	257,3	255,9	262,0	259,5	256,7	259

Наибольшей устойчивостью обладает молекула  $S_8$ , имеющая конфигурацию короны (рис. 20.4). Из таких молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса, построены две аллотропные кристаллические модификации: устойчивая при обычных условиях лимонно-желтая ромбическая  $\alpha$ -S и медово-желтая моноклинная  $\beta$ -S, в которую переходит  $\alpha$ -S при 95,39°C. Известны также другие аллотропные модификации серы, отличающиеся от  $\alpha$ -S и  $\beta$ -S либо конфигурацией цикла  $S_8$ , либо числом атомов серы (от 6 до 20) в цикле, либо наличием в структуре не циклов, а цепей из атомов серы. В результате длительного выдерживания при температурах от 20 до 95°C все формы серы переходят в  $\alpha$ -S, а при более высоких температурах (от 96 до 110°C) — в  $\beta$ -S.

Моноклинная сера плавится при 119,3°C. Расплавленная сера состоит главным образом из циклических молекул  $S_8$  и представляет собой подвижную желтую жидкость. При нагревании расплава до температур выше 160°C циклы  $S_8$  размыкаются, образуя длинные многоатомные цепи, расплав постепенно теряет текучесть и меняет цвет: из желтого становится темно-коричневым. При температурах выше 187°C цепи разрываются и укорачиваются, вязкость расплавленной серы уменьшается. Если расплав с температурой 190°C вылить в холодную воду, то получится *пластическая сера*.

Сера кипит при 445°C, пары содержат молекулы  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_7$  и в незначительных количествах  $S_2$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду более крупных молекул

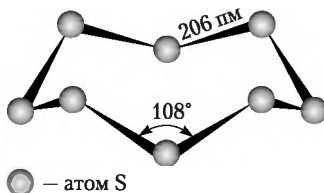
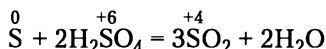


Рис. 20.4. Структура молекулы  $S_8$

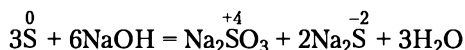
и при температурах выше 730°C преобладают молекулы S<sub>2</sub>. Распад молекул серы на атомы происходит при температурах выше 1500°C.

Серa не растворяется в воде. Наилучший растворитель серы — сероуглерод CS<sub>2</sub>.

**Химические свойства.** Энергии связей серы с электроотрицательными элементами, водородом, а также многими металлами выше, чем энергии одинарных связей S—S в циклических молекулах и энергия двойной связи в молекуле S<sub>2</sub>, которая равна 426 кДж/моль. Благодаря этому сера — *химически очень активный элемент*. Она непосредственно взаимодействует почти со всеми элементами, за исключением азота, иода, благородных газов, платины и золота. Концентрированная азотная кислота окисляет серу до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При взаимодействии расплавленной серы с концентрированной серной кислотой происходит реакция компрпорционирования:



Мелкодисперсная сера диспропорционирует при нагревании с растворами щелочей:



**Бинарные соединения.** Наиболее устойчивы бинарные соединения серы с элементами второго и третьего периодов (табл. 20.8). Все они, кроме нитрида серы, могут быть получены путем синтеза из простых веществ. Нитрид серы N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> взрывоопасен, SCl<sub>4</sub> существует только при  $t < 0^\circ\text{C}$ . Соединения серы с электроположительными металлами солеобразны, соединения с большинством *p*-элементов — ковалентные молекулы; только сульфиды кремния и бора — полимерные соединения.

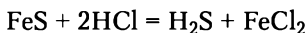
Таблица 20.8

**Бинарные соединения серы и их значения  $\Delta G_{f, 298}$  (кДж/моль)**

						H <sub>2</sub> S(г) –33,8
Li <sub>2</sub> S(к) –439,1	BeS(к) –232,9	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к) –238	CS <sub>2</sub> (ж) +64,4	N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (к) > +400	SO <sub>3</sub> (к) –368,4	SF <sub>6</sub> (г) –1103,2
Na <sub>2</sub> S(к) –354,8	MgS(к) –340,6	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к) –492,6	SiS <sub>2</sub> (к) –309,9	P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> (к) –334	S <sub>8</sub> (г) –49,7	SCl <sub>4</sub> (ж) –56,1 ( $\Delta H_{f, 298}$ )
Солеобразные сульфиды			Ковалентные, преимущественно молекулярные, соединения серы			

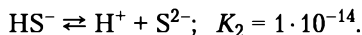
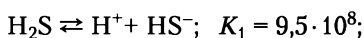
**Сульфиды водорода.** Молекула сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  является лишь дальним аналогом молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В отличие от  $\text{H}_2\text{O}$ , где орбитали атома кислорода имеют  $sp^3$ -гибридизацию и валентный угол  $\text{HON}$  близок к тетраэдрическому, в молекуле сероводорода валентный угол  $\text{HSN}$  близок к прямому ( $92^\circ$ ) (см. рис. 11.8). Валентные электроны атома серы гибридизации практически не подвергаются. Сероводород — бесцветное газообразное вещество с характерным запахом тухлых яиц. В жидком и твердом состояниях он в отличие от воды не образует межмолекулярных водородных связей и потому его температуры кипения ( $-60^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $-86^\circ\text{C}$ ) довольно низки.

В лаборатории сероводород получают действием кислот на сульфид железа(II):

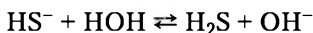
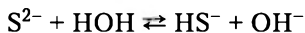


В промышленности его получают как побочный продукт при очистке нефти, природного и коксового газа. В природе сероводород содержится в нефти, природном газе, воде минеральных источников. Он выделяется при извержениях вулканов и разложении белковых веществ.

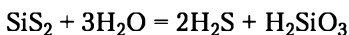
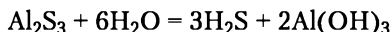
Сероводород хорошо растворим в воде (2,4 л газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ). *Водный раствор сероводорода — слабая двухосновная сероводородная кислота:*



Сероводородная кислота образует два ряда солей: *сульфиды*, например сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , и *гидросульфиды*, например гидросульфид натрия  $\text{NaHS}$ . Соли сероводородной кислоты в водных растворах подвергаются сильному гидролизу по аниону и имеют щелочную реакцию:

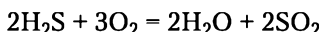


Реакции гидролиза сульфидов аммония, бериллия, а также бора, алюминия и некоторых других  $p$ -элементов протекают практически до конца:



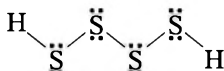
*Сероводород — сильный восстановитель.* В водных растворах  $\text{H}_2\text{S}$  и его соли медленно окисляются кислородом воз-

духа до элементарной серы. На воздухе он горит с образованием  $\text{SO}_2$ :



Сероводород токсичен.

Достаточно высокой прочностью связей S—S объясняется существование полисульфидов водорода — *сульфанов*  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4$  и т.п., а также их солей — *полисульфидов*. Молекулы сульфанов и полисульфид-ионы имеют цепочечное строение:

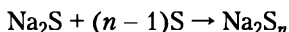


Степень окисления серы в полисульфанах и полисульфидах тем ближе к нулю, чем больше число атомов серы в цепи.

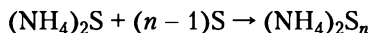
Сульфаны — желтые, вязкие, маслообразные жидкости с резким запахом. В водных растворах они проявляют свойства более сильных кислот, чем  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_1 \approx 10^{-4}$ ).

Полисульфиды химически менее устойчивы, чем простые сульфиды. При нагревании они разлагаются с выделением серы и простых сульфидов.

Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов синтезируют сплавлением их сульфидов с серой:

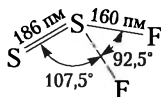


Полисульфиды аммония получают растворением серы в водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , насыщенном  $\text{NH}_3$ :



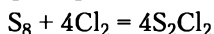
Полисульфиды щелочных металлов, аммония, кальция и бария используются как пестициды с широким диапазоном действия.

**Галогениды.** Известны галогениды, в которых сера проявляет степени окисления +1, +2, +4, +5 и +6. Степень окисления +1 сера проявляет в дигалогенидах дисеры  $\text{S}_2\text{G}_2$ , где  $\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ . *Дифторид дисеры*  $\text{S}_2\text{F}_2$  существует в виде двух изомеров:  $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$  и  $\text{S}-\text{SF}_2$ . Последний имеет пирамидальную форму:

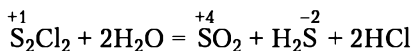


Изомер  $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$ , а также *дихлорид дисеры*  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и *дибромид дисеры*  $\text{S}_2\text{Br}_2$  имеют структуры типа пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. рис. 20.3).  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Br}_2$  получают при взаимо-

действии серы с соответствующим галогеном при повышенных температурах, например:



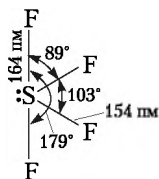
При нагревании оба соединения разлагаются с выделением серы и соответствующего галогена. При взаимодействии с водой они подвергаются гидролизу:



$\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Br}_2$  — первые члены рядов *дихлорсульфанов*  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  и малоустойчивых *дибромсульфанов*  $\text{S}_n\text{Br}_2$ .

*Дихлорид серы*  $\text{SCl}_2$ , в котором степень окисления серы равна +2, имеет угловые молекулы,  $\angle \text{ClSCl} = 100^\circ$ . Это вещество образуется при взаимодействии хлора с  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Степень окисления +4 сера имеет в тетрафториде  $\text{SF}_4$  и тетрахлориде  $\text{SCl}_4$ . Молекула  $\text{SF}_4$  имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды с  $sp^3d$ -гибридизацией электронных орбиталей атома серы. Одна из гибридных орбиталей, находящихся в экваториальной плоскости, занята несвязывающей электронной парой:



Тетрафторид серы при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  окисляется до  $\text{SOF}_4$ , в присутствии катализатора взаимодействует с  $\text{F}_2$  с образованием  $\text{SF}_6$ . Тетрахлорид серы при температурах ниже  $-30^\circ\text{C}$  представляет собой твердое вещество, состоящее из катионов  $\text{SCl}^+$  и хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$ . При  $-30^\circ\text{C}$  он плавится и превращается в жидкость, являющуюся смесью  $\text{SCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

Степень окисления +5 сера проявляет в *декафториде ди-серы*  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ . Молекула этого вещества состоит из двух групп  $\text{SF}_5$ , соединенных непрочной связью  $\text{S}-\text{S}$ , длина которой равна 221 пм, угол  $\text{FSF}$  равен  $90^\circ$ . При нагревании  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  разлагается на  $\text{SF}_4$  и  $\text{SF}_6$ .

*Гексафторид серы*  $\text{SF}_6$  — устойчивый при нагревании, нерастворимый в воде бесцветный газ. Молекула этого вещества имеет форму правильного октаэдра с  $sp^3d^2$ -гибридизацией электронных орбиталей атома серы. Степень окисления серы +6.  $\text{SF}_6$  очень устойчив к химическим воздействиям.

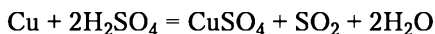
Все галогениды серы токсичны.

**Оксиды.** Сера образует несколько оксидов. Устойчивы только диоксид  $\text{SO}_2$  и триоксид  $\text{SO}_3$  серы. Оксиды серы токсичны.

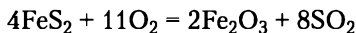
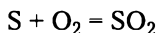
*Диоксид серы* [оксид серы(IV), сернистый газ]  $\text{SO}_2$  — бесцветный газ с характерным острым и удушливым запахом жженой серы,  $t_{\text{кип}} = -11^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$ . Молекула  $\text{SO}_2$  имеет угловую форму с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей атома серы:



В лаборатории диоксид серы получают действием концентрированной серной кислоты на сульфит натрия или металлическую медь:

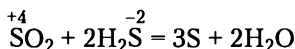


В промышленности  $\text{SO}_2$  служит полупродуктом в производстве серной кислоты. Его получают сжиганием серы или обжигом пирита:

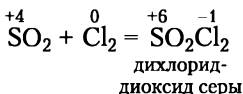


*Диоксид серы — кислотный оксид.* Он хорошо растворим в воде и его водный раствор — сернистая кислота — проявляет кислотные свойства.

*Диоксид серы проявляет свойства окислителя и восстановителя,* потому что он содержит серу в промежуточной степени окисления +4. При взаимодействии с сильными восстановителями, например с сероводородом, он играет роль окислителя:



Реагируя с сильными окислителями,  $\text{SO}_2$  является восстановителем:



Диоксид серы применяют как дезинфицирующее средство и для консервирования плодоовощной продукции.

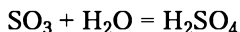
Триоксид серы [оксид серы(VI)]  $\text{SO}_3$  — бесцветная жидкость. Молекула триоксида серы  $\text{SO}_3$  имеет форму плоского



треугольника с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей атома серы. Она не обладает электрическим дипольным моментом.

При температуре ниже  $17^\circ\text{C}$  триоксид серы образует прозрачные кристаллы, построенные из циклических тримеров  $\text{S}_3\text{O}_9$  (рис. 20.5). В присутствии следов влаги циклы размыкаются и происходит полимеризация  $\text{SO}_3$ . Вначале образуются шелковистые кристаллы со структурой типа асбеста, состоящие из бесконечных цепочечных молекул (рис. 20.6), в которых структурными единицами триоксида серы являются тетраэдрические группы  $\text{SO}_4$  с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей атома серы. Эта структурная единица подобна кремнекислородной и фосфатной тетраэдрическим группам. При дальнейшей полимеризации цепи объединяются в плоские сетки и объемные структуры.

**Триоксид серы — кислотный оксид.** Он энергично взаимодействует с водой с образованием *серной кислоты* и выделением большого количества теплоты:



$\text{SO}_3$  реагирует также с основными оксидами, основаниями и солями с образованием *сульфатов*.

**Триоксид серы — сильный окислитель.** Он содержит серу в высшей степени окисления +6, при нагревании окисляет фосфор, углерод, органические вещества.

**Кислородсодержащие кислоты серы и их соли.** Сера образует большое число разнообразных по строению и свойствам кислородсодержащих кислот. Некоторые из них неизвестны в свободном состоянии, однако соответствующие им соли играют большую роль в природе и промышленности. В молекулах ряда кислородсодержащих кислот серы присутствуют связи S—S.

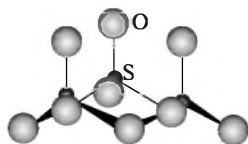


Рис. 20.5. Циклическая молекула  $\text{S}_3\text{O}_9$  в ромбической модификации триоксида серы

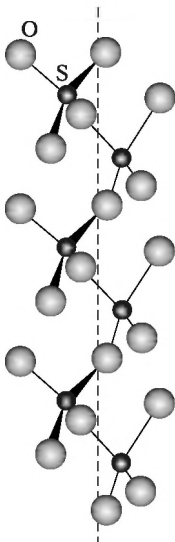
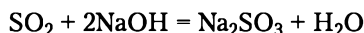


Рис. 20.6. Бесконечная цепочечная молекула триоксида серы

**Сернистая кислота, сульфиты.** Водный раствор диоксида серы проявляет свойства слабой двухосновной кислоты:  $K_1 = 1,54 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 1,02 \cdot 10^{-7}$ . Однако обнаружить молекулы сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и выделить ее из раствора не удастся.

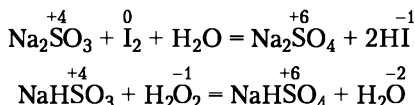
Существует два ряда солей, соответствующих сернистой кислоте: сульфиты, например сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , и гидросульфиты, например гидросульфит калия  $\text{KHSO}_3$ .

Сульфиты — кристаллические вещества, содержащие сульфит-ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ , которые имеют форму пирамиды. Сульфиты получают при пропускании  $\text{SO}_2$  через растворы карбонатов или гидроксидов металлов, например:

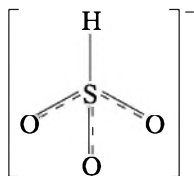


В воде хорошо растворимы сульфиты щелочных металлов и аммония. Сульфиты щелочноземельных металлов в воде практически не растворяются. Некоторые сульфиты образуют кристаллогидраты.

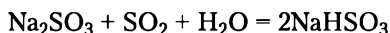
*Сульфиты — довольно сильные восстановители.* Реагируя с галогенами или пероксидом водорода, они окисляются до сульфатов:



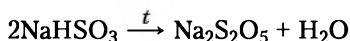
Большинство гидросульфитов известно только в водных растворах. В виде кристаллов выделяются только гидросульфиты калия, рубидия, цезия и аммония, в которых гидросульфит-ион имеет форму искаженного тетраэдра со связью S—H:



Гидросульфиты получают при пропускании  $\text{SO}_2$  через растворы сульфитов, например:



При нагревании кристаллических гидросульфитов образуются *пиросульфиты* (метабисульфиты):



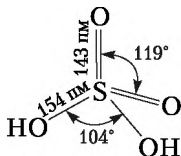
Пиросульфит-ион имеет несимметричную структуру  $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3^{2-}$ .

Гидросульфит и пиросульфит натрия используют для консервирования зерна, зеленых кормов, промышленных кормовых отходов. Сульфит и гидросульфит кальция применяют как дезинфицирующие средства в сахарной промышленности и виноделии.

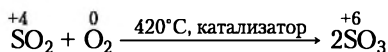
**Серная кислота. Сульфаты.** Безводная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость с высокой плотностью ( $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$ ) и температурой плавления  $10,31^\circ\text{C}$ .

Серная кислота смешивается с водой и триоксидом серы в любых соотношениях. Раствор  $\text{SO}_3$  в серной кислоте называют олеумом.

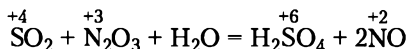
Молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеет форму искаженного тетраэдра:



Процесс получения серной кислоты в промышленности состоит из трех стадий: 1) получение  $\text{SO}_2$ ; 2) окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ ; 3) поглощение  $\text{SO}_3$  водным раствором серной кислоты. Уравнения реакций, осуществляемых на первой стадии, приведены в разделе, посвященном  $\text{SO}_2$  (см. с. 499). Для окисления  $\text{SO}_2$  применяют два метода: *контактный* с использованием твердых ванадиевых катализаторов

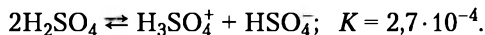


и *нитрозный*, который заключается в обработке диоксида серы так называемой нитрозой — серной кислотой, в которой растворены оксиды азота:



Серная кислота, полученная нитрозным способом, дешевле, но качество ее ниже: меньше концентрация и больше содержание примесей. Массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в технических сортах серной кислоты составляет: нитрозная 75%, контактная 92,5—98,0%, аккумуляторная 92—94%. Промышленность выпускает также олеум.

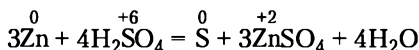
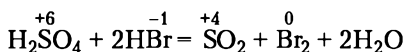
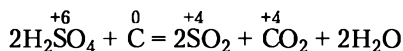
В безводной серной кислоте устанавливается равновесие:



В водных растворах серной кислоты первый катион водорода отщепляется по механизму сильных электролитов, второй — по механизму слабых электролитов, но и вторая ступень диссоциации серной кислоты имеет довольно большую константу диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

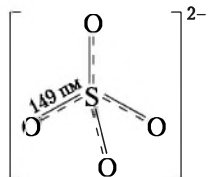
*Концентрированная серная кислота — сильный окислитель.* Действуя как окислитель,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чаще всего восстанавливается до  $\text{SO}_2$ , и только сильными восстановителями — до элементарной серы:



*Концентрированная серная кислота — сильное водоотнимающее средство.* Поглощая воду, она образует несколько гидратов, самый прочный из которых — моногидрат  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, находящимися в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3) выше водорода, с выделением  $\text{H}_2$ . Реакции с изменением степени окисления серы для разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нехарактерны.

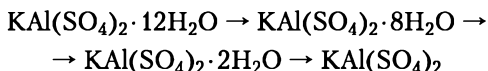
Будучи двухосновной, серная кислота образует два ряда солей: *сульфаты*, например сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и *гидросульфаты*, например гидросульфат натрия  $\text{NaHSO}_4$ .

Сульфаты — кристаллические вещества, в большинстве своем хорошо растворимые в воде. Малорастворимы  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ , практически нерастворимы  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{RaSO}_4$ . Сульфат-ион — правильный тетраэдр:



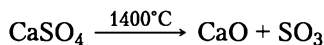
Сульфаты получают главным образом при взаимодействии серной кислоты с металлами, их оксидами и гидроксидами. Многие сульфаты образуют кристаллогидраты, которые являются их наиболее распространенными и употребительными соединениями. Таковы, например, кристаллогидраты некоторых тяжелых металлов, известные под названием *купоросы*: медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , никелевый купорос  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , цинковый купорос  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллогидраты двойных сульфатов  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ , а  $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ , называют *квасцами*. Известно несколько десятков различных квасцов. В кристаллических структурах всех квасцов катионы  $\text{M}^+$  и  $\text{M}^{3+}$  окружены гидратными оболочками, содержащими по 6 молекул воды. Растворы квасцов имеют кислую реакцию в результате гидролиза по катиону. При нагревании квасцы вначале плавятся в кристаллизационной воде, а затем теряют ее в несколько стадий, например, дегидратация алюмокалиевых квасцов происходит по следующей схеме:

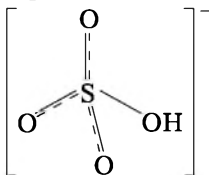


В результате полной дегидратации получают «жженные» квасцы.

При нагревании до высоких температур сульфаты разлагаются:



Хорошо растворимые в воде гидросульфаты щелочных металлов можно получить в твердом состоянии. Гидросульфаты щелочноземельных и некоторых других металлов существуют только в растворах. Гидросульфат-ион имеет форму искаженного тетраэдра:



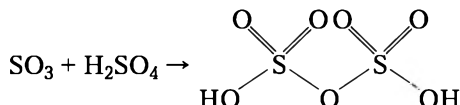
Гидросульфаты получают при взаимодействии сульфатов с серной кислотой. При нагревании эти соли разлагаются с образованием пиросульфатов:



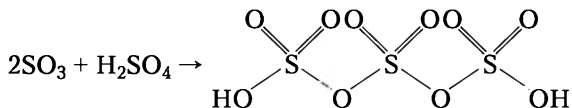
Известны также основные сульфаты (гидроксосульфаты), содержащие сульфат- и гидроксид-ионы, например гидроксо-сульфат кобальта  $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4$ . Многие основные сульфаты малорастворимы.

Сульфаты широко распространены в природе. Они образуют минералы и входят в состав природных вод.

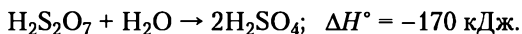
**Полисерные кислоты, полисульфаты.** При растворении  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте образуется олеум, представляющий собой жидкую, маслообразную смесь полисерных кислот, аналогичных по строению полифосфорным кислотам. Соли полисерных кислот — полисульфаты. Молекулы полисерных кислот и анионы их солей представляют собой цепи, построенные из тетраэдров  $\text{SO}_4$ , каждый из которых имеет по одному общему атому кислорода с соседним тетраэдром. Простейшая из полисерных кислот — пироксерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  — образуется в результате реакции:



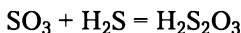
Следующая в гомологическом ряду полисерных кислот — трисерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ :



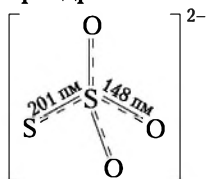
Полисерные кислоты энергично взаимодействуют с водой с образованием серной кислоты:



**Тиосерная кислота, тиосульфаты.** Тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  неустойчива при обычных условиях, ее можно получить в эфирном растворе при  $-78^\circ\text{C}$ :

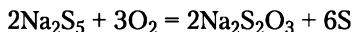


Соли тиосерной кислоты — **тиосульфаты** — кристаллические вещества, содержащие тиосульфат-ион, который имеет форму искаженного тетраэдра:

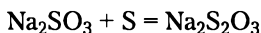


В состав тиосульфат-иона входят два атома серы, каждый из которых имеет свою, отличную от другого, степень окисления. Степень окисления центрального атома серы равна +6, а второй атом серы, соединенный с центральным связью —, проявляет степень окисления –2. Длина связи S—S существенно превышает длину связи S—O, что свидетельствует о ее меньшей прочности.

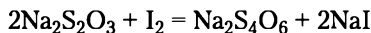
Тиосульфаты получают, например, при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



или при кипячении тонко измельченной серы в растворе сульфита натрия:

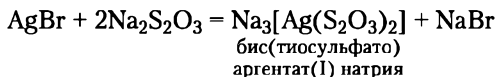


*Тиосульфаты — восстановители* благодаря наличию в их анионах серы в степени окисления –2 и малой прочности связи S—S. Стехиометрически протекающая реакция окисления тиосульфата натрия элементарным иодом до тетрагидрата натрия находит применение в аналитической химии:



Тиосульфаты щелочных металлов, аммония, магния, кальция и стронция хорошо растворимы в воде. При выделении из водных растворов многие из них образуют кристаллогидраты. Например, важнейший из тиосульфатов — тиосульфат натрия кристаллизуется в виде  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

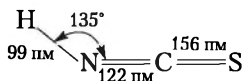
*Тиосульфат-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях.* Реакция растворения бромида серебра используется в фотографии:



Тиосульфат кальция  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  в смеси с полисульфидами кальция (известково-серный отвар) используют как фунгицид. Тиосульфат магния  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — лекарственное средство.

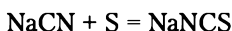
**Политионовые кислоты, политионаты.** Политионовые кислоты имеют общую формулу  $\text{HO}_3\text{S}-\text{S}_n-\text{SO}_3\text{H}$ , где  $n > 1$ . Они неустойчивы, однако их соли с щелочными и щелочно-земельными металлами очень устойчивы в растворе. Молекулы политионовых кислот и политионат-ионы содержат в своей структуре цепи из атомов серы.

**Тиоциановая кислота, тиоцианаты.** Тиоциановая кислота HNCS — желтоватая жидкость ( $t_{\text{пл}} = -110^\circ\text{C}$ ). Молекулы HNCS имеют угловую форму:



Соли тиоциановой кислоты — тиоцианаты (устаревшее название — роданиды) — кристаллические вещества. Наибольшее значение имеют тиоцианаты натрия, калия и аммония:  $\text{NaNCS}$ ,  $\text{KNCS}$ ,  $\text{NH}_4\text{NCS}$ .

Тиоцианаты можно получить, например, при сплавлении цианидов с серой:



*Тиоцианат-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях.* Донорными атомами при этом могут служить как атом азота (в этом случае лиганд называют изотиоцианато), так и атом серы. Например, в тетраэдрическом тетраakis(изотиоцианато)кобальтат(II)-ионе  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  донорными являются атомы азота, а в плоском четырехугольном тетраakis(тиоцианато)платинат(II)-ионе  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  донорные атомы — атомы серы.

Тиоциановая кислота содержится в корнях растений. Тиоцианаты обнаружены в крови, слюне и желудочном соке животных и человека. Токсичность тиоцианатов невелика.

## 20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве

**Роль серы в биомолекулах.** Среднее содержание серы в сухой массе растений (0,05%) немногим меньше содержания фосфора (0,07%). Таким образом, сера — один из важных биогенных элементов. Однако биохимическое значение серы изучено меньше, чем фосфора.

*Дисульфидные мостиковые связи* —S—S— создают третичную структуру белков. Третичная структура — это функционально необходимое взаимное расположение в пространстве элементов вторичной структуры белков — спиралей и слоев, образованных полипептидными цепями. Дисульфидные мостики образуются из сульфгидрильных групп —S—H серосодержащей аминокислоты — цистеина.

Очень важной является группа серосодержащих белков, которые называют *ферредоксинами* или *железосеропротеинами*. Эти белки участвуют в широком круге биохимических

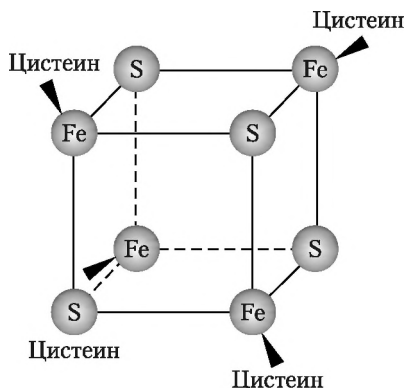


процессов, включая перенос электронов при фотосинтезе, а также фиксацию азота при участии важнейшего фермента этого процесса — нитрогеназы. Атом серы проявляет донорные свойства и образует прочные связи с атомами *d*-металлов. В ферредоксинах и нитрогеназе важная роль переносчиков электронов принадлежит сульфидам железа и молибдена. Эти сложные сульфиды имеют в качестве структурной единицы тетраэдрические кластеры, изображенные на рис. 20.7. Каждый атом железа связан с тремя атомами серы и одной молекулой аминокислоты цистеина. Четыре молекулы цистеина вместе с кластером  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  входят в белок ферредоксин.

Способность железа легко переходить из степени окисления +3 в степень +2, а серы менять свою степень окисления от -2 до -1 и создает свойство подобных комплексов участвовать в переносе электронов.

**Применение соединений серы в сельском хозяйстве.** Для устранения избыточной щелочности солонцовых и солонцеватых почв проводят гипсование — внесение гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. гл. 16).

Катионы предпочтительно вносить в почву в виде сульфатов, потому что сера — биогенный элемент, который может быть использован растением. Так, в мировом производстве азотных удобрений сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляет около 25%. Меньше производят сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Многие микроудобрения, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , вносят в почву в виде сульфатных добавок к фосфорным или азотным макроудобрениям.



**Рис. 20.7. Схема кластера  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  ферредоксина**

Сульфаты меди и железа, медный и железный купоросы — ценные неорганические ядохимикаты, являющиеся средствами борьбы с возбудителями грибковых заболеваний. Бордоская жидкость — производное  $\text{CuSO}_4$ . Так называемый серный цвет — коллоидно-дисперсную серу — также часто используют как фунгицид. В тех же целях осуществляют окучивание складов  $\text{SO}_2$ , убивающим болезнетворные микроорганизмы и насекомых. Однако важнейшим для сельского хозяйства серосодержащим соединением является все же серная кислота, которая в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

**Круговорот и экологические аспекты химии серы.** Сера относится к числу элементов с довольно интенсивным естественным круговоротом. Это объясняется значительной растворимостью сульфатов, их способностью уходить с атмосферными осадками и грунтовыми водами в океан и возвращаться на сушу в виде аэрозолей. Аэрозоли образуются во время штормов из морской пены и переносятся на расстояния в тысячи километров ветрами. Заметный вклад в круговорот серы вносят вулканы, выделяющие  $\text{SO}_2$ . Очень значительно поступление сероводорода, выделяемого серовосстанавливающими бактериями суши и морей. Эти бактерии восстанавливают сульфаты и выбрасывают в атмосферу  $\sim 10^8$  т серы в год.

Естественный круговорот серы сильно деформирован промышленной деятельностью человека. Антропогенные выбросы оксидов серы в атмосферу превышают 200 млн т в год, что превосходит мировое производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Главный загрязнитель атмосферы — тепловые электростанции, сжигающие топливо со значительными примесями серы, а не сернокислотные заводы.

Атмосферные потоки переносят диоксид серы на расстояния в тысячи километров,  $\text{SO}_2$  окисляется кислородом воздуха до  $\text{SO}_3$ , который образует с водой серную кислоту. Поэтому даже вдали от зон промышленного развития могут выпадать кислотные дожди с  $\text{pH} \approx 3,5\text{—}4,5$ , приводящие к сильному закислению почв.

Сернистый газ опасен не только закислением почв. Он чрезвычайно токсичен для растений, так как в световую фазу фотосинтеза конкурирует с  $\text{CO}_2$ . Предельно допустимое содержание  $\text{SO}_2$  в воздухе составляет  $10^{-5}\%$  (по объему). Растения гибнут, если содержание этого газа составляет в воздухе  $10^{-4}\%$  (по объему).

## 20.6. Селен, теллур, полоний и ливерморий

**Элементное состояние.** Селен образует несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивая из них — серый, «металлический» селен, структура которого состоит из параллельных спиральных цепей. Три красные кристаллические модификации селена построены из циклических молекул  $\text{Se}_8$ , они отличаются друг от друга только способом упаковки молекул. Стекловидный черный, аморфный красный и жидкий селен состоят из цепочечных молекул.

Теллур при атмосферном давлении существует в виде серебристо-серой «металлической» модификации, имеющей ту же структуру, что и «металлический» селен.

Полоний — мягкий серебристо-белый радиоактивный металл. Свойства ливермория не изучены.

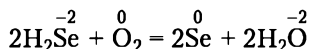
**Получение.** Селен и теллур извлекают из отходов (шламов), которые образуются при производстве серной кислоты и при электрохимической очистке (рафинировании) меди. Наиболее долгоживущие изотопы полония в небольших количествах получают в результате ядерных реакций или выделяют из отходов переработки урановых руд.

**Химические свойства.** Селен, теллур и полоний проявляют довольно высокую химическую активность. При нагревании они взаимодействуют с водородом с образованием селеноводорода  $\text{H}_2\text{Se}$ , теллуrowодорода  $\text{H}_2\text{Te}$  и гидрида полония  $\text{H}_2\text{Po}$ . Реакции с фтором, хлором и бромом происходят при комнатной температуре. Теллур реагирует с иодом при нагревании, а селен не реагирует вообще. Все три элемента окисляются при нагревании до диоксидов. Со многими металлами селен, теллур и полоний образуют *селениды, теллуриды и полониды*.

Разбавленные хлороводородная и серная кислоты не действуют на селен и теллур. Концентрированная серная кислота окисляет селен и теллур с образованием циклических катионов  $\text{Se}_8^{2+}$  и  $\text{Te}_4^{2+}$ . Азотная кислота окисляет селен до селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , а теллур — до теллуристой кислоты  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ . Полоний взаимодействует с растворами кислот с образованием катиона  $\text{Po}^{2+}$ . Селен и теллур реагируют с водой (при нагревании) и с концентрированными растворами сильных оснований.

**Бинарные соединения.** Селен и теллур образуют с водородом селеноводород  $\text{H}_2\text{Se}$  и теллуrowодород  $\text{H}_2\text{Te}$ . Это газы с неприятным запахом. Они мало растворимы в воде. *Водные*

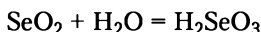
растворы  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  представляют собой слабые двухосновные кислоты: селеноводородную и теллуrowодородную. Их соли — селениды и теллуриды. Селеноводород и теллуrowодород — сильные восстановители. Во влажном воздухе они окисляются с образованием элементарных селена и теллура:



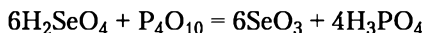
Для теллура известны соединения со всеми галогенами. Селен же не образует иодидов. Высшую степень окисления +6 селен и теллур проявляют в гексафторидах  $\text{SeF}_6$  и  $\text{TeF}_6$ . Тетрахлорид селена  $\text{SeCl}_4$  и тетрабромид селена  $\text{SeBr}_4$  существуют только в твердом состоянии, при испарении они разлагаются на галоген и дигалогенид селена. Тетрахлорид теллура  $\text{TeCl}_4$  в отличие от них устойчив вплоть до  $500^\circ\text{C}$ . Существуют также дигалогениды селена и теллура, например  $\text{SeCl}_2$  и  $\text{TeCl}_2$ , и дигалогениды диселена, например  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .

Свойства оксидов и кислородсодержащих кислот селена и теллура существенно различаются.

Диоксид селена  $\text{SeO}_2$  гигроскопичен, легко растворяется в воде с образованием слабой двухосновной селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ :

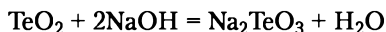


Эта кислота содержит селен в промежуточной степени окисления +4 и поэтому может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Сильные восстановители восстанавливают ее до элементарного селена. Сильные окислители окисляют до селеновой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Соли селенистой кислоты — селениты, например селенит натрия  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Соли селеновой кислоты — селенаты, например селенат натрия  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ . При обезвоживании селеновой кислоты можно получить триоксид селена:



Селеновая кислота и триоксид селена содержат селен в высшей степени окисления +6 и поэтому проявляют свойства окислителей.

Диоксид теллура  $\text{TeO}_2$  практически не растворим в воде. При его растворении в растворах щелочей образуются теллуриды:



Теллуриды рассматривают как соли несуществующей в свободном состоянии теллуристой кислоты.

*Триоксид теллура*  $\text{TeO}_3$  медленно взаимодействует с водой с образованием слабой ортотеллуровой кислоты:



Ортотеллуровая кислота — окислитель. Соли ортотеллуровой кислоты — *теллулаты*.

**Селен и теллур в природе.** При выветривании горных пород селен легко окисляется. При этом образуются достаточно устойчивые, способные к миграции селенит-ионы  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Еще одно соединение селена, в виде которого он может мигрировать в окружающей среде, — это диметилселенид  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , который является продуктом биологического метилирования. К природным источникам селена добавляются антропогенные, среди которых главную роль играют промышленные выбросы, образующиеся при сжигании каменного угля.

Формы существования селена в почвах зависят от их pH и окислительно-восстановительных потенциалов. В глеевых почвах и почвах с высоким содержанием органических веществ, в которых преобладают восстановительные условия, присутствуют селениды металлов, сульфиды селена и элементный селен. В хорошо дренируемых минеральных почвах с pH, близким к 7, находятся хорошо растворимые селениты щелочных металлов и практически нерастворимые селениты железа. В щелочных и хорошо аэрируемых почвах с преобладанием окислительных условий могут присутствовать селенаты.

Среднее содержание селена в поверхностном слое почв земного шара составляет 0,40 мг/кг сухой массы. Существуют геохимические провинции как с повышенным, так и с пониженным содержанием селена в почвах. Уровень селена в растениях в зависимости от их вида и типа почвы колеблется от 0,005 до 500 мг на 1 кг сухого вещества. В больших количествах селен может поглощаться растениями на обогащенных им почвах, образовавшихся на материнских породах с большим содержанием этого элемента, на плохо дренируемых и известковых почвах, особенно в условиях засушливого климата. Выросшие в таких условиях растения могут быть токсичными для животных. Отравление у коров может наступить при потреблении 11 мг селена на 1 кг живой массы. У человека хроническое отравление может вызывать дневное поступление селена в дозе 1 мг на 1 кг массы тела. Хрониче-

ские и острые отравления людей отмечены главным образом в производственных условиях и очень редко бывают связаны с употреблением пищи, обогащенной селеном. Признаком острого отравления селеном служит появление при дыхании чесночного запаха, обусловленного диметилселенидом.

В небольших количествах *селен* — *необходимый микроэлемент для большинства животных, человека и для некоторых микроорганизмов*. Он оказывает антиоксидантное, противовирусное, антибактериальное, противоопухолевое и противовоспалительное действие, защищает клетки нервной системы организма от стресса и ослабляет влияние тяжелых металлов и мышьяка. Биологическая роль селена связана с присутствием селеноцистеина в активных центрах многочисленных селенозависимых ферментов. К числу таких ферментов относятся *глутатионпероксидаза*, которая восстанавливает пероксиды, главным образом пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и *тиоредоксинредуктазы*, присутствующие главным образом в органах, активно снабжаемых кислородом (мозг, сердце, почки). В ходе эволюции организмы приобрели способность сохранять селен в составе ферментов даже в условиях дефицита этого элемента в продуктах питания. Тем не менее постоянный недостаток селена вызывает некоторые болезни домашнего скота и птицы. Селен необходим для успешного размножения и роста большинства животных. У людей селеновая недостаточность может быть причиной сердечной миопатии. Для восполнения недостатка селена необходимы его добавки в фураж сельскохозяйственных животных и в питание человека. Точная потребность человека в селене не установлена. Безопасным и достаточным для взрослого человека считается ежедневный прием 50—200 мкг селена в виде селеноаминокислот: *селенометионина* или *селеноцистеина*. В корма животных добавляют селенит и селенат натрия.

О биологической роли теллура сведений нет, все его соединения токсичны.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что делает возможным существование жизни в такой химически агрессивной среде, как кислородсодержащая атмосфера?
2. В чем состоит опасность выделения тепловыми электростанциями и промышленными предприятиями диоксида серы? Ограничивается ли эта опасность кислотностью атмосферных осадков? Чем опасна эта кислотность? На каких почвах эта опасность больше?

3. Для консервирования кормов используют гидросульфит натрия, который получают насыщением раствора гидроксида натрия или карбоната натрия диоксидом серы. Напишите уравнения соответствующих реакций. Вычислите pH раствора гидросульфита натрия, содержащего 0,01 моль/л соли.

4. Для борьбы с растительными клещами применяют полисульфид кальция. Составьте уравнение реакции разложения  $\text{CaS}_n$  под действием влаги и углекислого газа.

# Глава 21

## ЭЛЕМЕНТЫ 17-Й ГРУППЫ: ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- химические свойства фтора и хлора и их важнейших химических соединений (фтороводорода и фторидов, оксидов хлора, хлороводорода и хлоридов, кислородсодержащих кислот хлора и их солей);

**уметь**

- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием соединений галогенов;

**владеть**

- представлениями о химических свойствах брома и иода и их важнейших химических соединений, о роли галогенов в природе, представлениями о химических свойствах брома и иода и их важнейших химических соединений, о роли галогенов в природе.

---

### 21.1. Общие свойства элементов 17-й группы

В подгруппу входят *фтор* F, *хлор* Cl, *бром* Br, *иод* I и *астат* At. Их объединяют под названием *галогены*, что означает «рождающие соли». По физическим свойствам галогены существенно различаются: при обычных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, иод и аstat — твердые вещества. Сходство же химических свойств у них гораздо больше, чем у элементов групп с 13-й по 6-ю.

**Распространение в природе.** Элементы 17-й группы встречаются в природе чаще всего в виде соединений (табл. 21.1).

Главный фторсодержащий минерал, имеющий промышленное значение, — это *флюорит* (плавиковый шпат)  $\text{CaF}_2$ . Кроме того, химические соединения фтора получают из апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$  и фосфоритов, массовая доля фтора в которых не превышает 4,2%.

Редкий фторсодержащий минерал криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  используют в производстве алюминия.



**Распространенность и типы природных соединений  
элементов 17-й группы**

Элемент	Кларк, %	Минералы	Биологически активные соединения и их важнейшие функции
F	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Флюорит $\text{CaF}_2$ , фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — основа эмали зубов
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Галит $\text{NaCl}$ , сильвин $\text{KCl}$ , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cl — компонент внутри- и межклеточных растворов
Br	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Бромаргирит $\text{AgBr}$ , эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$	Биологическая функция неизвестна
I	$4 \cdot 10^{-5}$	Иодаргирит $\text{AgI}$ , лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	Гормон тироксин усиливает энергетический обмен у животных

Хлор образует многочисленные месторождения галита (каменной соли)  $\text{NaCl}$ , карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ , сильвина  $\text{KCl}$ , сильвинита  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  и других минералов-хлоридов. Всего известно 97 собственных минералов хлора. Очень много хлорид-ионов в воде морей и океанов, где их массовая доля составляет 1,93%, а также в соляных озерах и подземных рассолах. Газообразный хлор присутствует в вулканических газах.

Бром и иод — рассеянные элементы. Их собственные минералы немногочисленны и редки. Бром в небольших количествах сопутствует хлору. Главным источником иода служат подземные воды нефтяных и газовых месторождений.

Астат — радиоактивный элемент. Самый долгоживущий из его изотопов  $^{210}\text{At}$  имеет период полураспада 8,1 ч. Масса астата, содержащегося в земной коре, исчисляется десятками миллиграммов.

**Свойства атомов.** Общая электронная формула валентных подуровней элементов 17-й группы  $ns^2np^5$  (табл. 21.2). При соединяя электрон, атомы галогенов превращаются в однозарядные анионы  $\Gamma^-$ , которые имеют устойчивую электронную конфигурацию благородных газов.

Свойства атомов в 17-й группе изменяются довольно плавно и закономерно. При увеличении порядкового номера элемента последовательно возрастают радиусы атомов и анионов  $\Gamma^-$  и уменьшаются сродство к электрону и электроотрицательность. Следует напомнить, что в каждом периоде галоген —

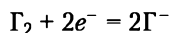
Таблица 21.2

## Характеристики свойств галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>
Валентные подуровни	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
Сродство к электрону, кДж/моль	–327,9	–348,8	–324,6	–295,3
Электроотрицательность	3,98	3,16	2,96	2,66
Степени окисления	<u>–1</u>	<u>–1</u> , +1, +3, +4, +5, +6, +7	<u>–1</u> , +1, +3, +5, +7	<u>–1</u> , +1, +3, +5, +7
Основные типы гибридизации	—	sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d, sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>		
Энергия разрыва связи Г–Г, кДж/моль	154,8	242,7	192,5	150,6
Ковалентный радиус, пм	71	99	114	133
Ионный радиус аниона Г <sup>–</sup> , пм	119	167	182	206
ΔG <sub>гидратации</sub> анионов Г <sup>–</sup> , кДж/моль	–448	–331	–301	–268
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,51 для F <sub>2</sub> (ж)	1,57 для Cl <sub>2</sub> (ж)	3,1 для Br <sub>2</sub> (ж)	4,93 для I <sub>2</sub> (к)
Температура плавления, °C	–220	–101	–7	+114
Температура кипения, °C	–188	–34	+ 60	+184

самый электроотрицательный элемент, проявляющий наибольшее сродство к электрону (см. рис. 10.3 и табл. 10.2).

**Химические свойства.** Галогены — типичные неметаллы. Неметаллические свойства плавно убывают при переходе от фтора к астату. В свободном состоянии галогены существуют в форме двухатомных молекул Г<sub>2</sub>. Атомы в этих молекулах связаны одинарной ковалентной связью. Проявляя свойства окислителей, галогены восстанавливаются до однозарядных галогенид-ионов:



Окислительная способность уменьшается от фтора к иоду, у которого она уже довольно слаба. Наиболее устойчивая степень окисления у всех галогенов равна –1. Для фтора она является единственно возможной, остальные галогены могут проявлять положительные степени окисления от +1 до +7.

В кристаллических соединениях с электроположительными металлами и в водных растворах этих соединений галоген-

ны существуют в виде однозарядных анионов  $\Gamma^-$ . С электроотрицательными элементами галогены образуют одинарные ковалентные связи, прочность которых зависит от природы элемента-партнера.

Галогенид-ионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  могут входить в состав комплексных соединений в качестве лигандов.

Средние энергии разрыва одинарных связей фтора и хлора сравнимы с аналогичными характеристиками связей кислорода:

Элемент	H	C	N	O	Al	Si	P	S
$E_{\text{Э-F}}$ , кДж/моль	563	441	272	192	599	541	490	327
$E_{\text{Э-Cl}}$ , кДж/моль	432	328	200	205	426	360	320	276
$E_{\text{Э-O}}$ , кДж/моль	463	352	201	139	511	368	415	387

Поэтому при образовании минералов галогены конкурировали с кислородом. Однако кларк последнего в 600 раз превышает сумму кларков галогенов. Вследствие этого соединения кислорода в природе распространены в несравненно большей степени, чем соединения фтора и хлора.

Самыми прочными у фтора являются связи  $Al-F$ ,  $H-F$ ,  $Si-F$ ,  $P-F$ , но в природных условиях  $HF$  поглощается карбонатами, а  $SiF_4$  и  $PF_5$  — гидролизуются. Поэтому фтор встречается главным образом в виде фторапатита  $Ca_5(PO_4)_3F$ , криолита  $Na[AlF_6]$  и флюорита  $CaF_2$ . Хлор же, бром и иод из-за малых энергий своих связей существуют в природе лишь в виде солей и гидратированных анионов.

## 21.2. Фтор

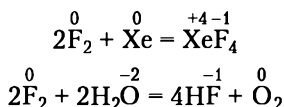
**Элементное состояние.** При обычных условиях фтор — бледно-желтый, очень ядовитый газ с резким запахом ( $t_{\text{кип}} = -188,2^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = -219,7^\circ\text{C}$ ). Твердый фтор существует в виде двух кристаллических модификаций. При температурах ниже  $-227,6^\circ\text{C}$  образуется  $\alpha$ -форма, при более высоких температурах —  $\beta$ -форма. Обе модификации представляют собой молекулярные кристаллы, различающиеся упаковкой молекул  $F_2$ .

**Химические свойства.** *Фтор — сильнейший окислитель среди простых веществ.* Это объясняется, с одной стороны, малой прочностью связи  $F-F$ , энергия разрыва которой составляет всего 155 кДж/моль, а с другой стороны, большими энергиями связей  $\text{Э}-F$ , числовые значения которых приведены в предыдущем параграфе. Аномально низкая энергия связи

в молекуле  $F_2$  является следствием сильного взаимного отталкивания несвязывающих электронных пар, находящихся на валентных энергетических подуровнях двух атомов фтора:



Фтор непосредственно окисляет все элементы, кроме кислорода, азота и легких благородных газов: гелия, неона и аргона. В газообразном фторе горят даже благородный газ ксенон и вода:



**Получение.** В промышленности фтор получают электролизом раствора фтороводорода HF в расплаве гидрофторида калия  $KH_2F_3$  при 70–120°C. При этом на аноде выделяется газообразный фтор, а на катоде — водород.

**Бинарные фториды.** Фтор — самый электроотрицательный из химических элементов, поэтому все его бинарные соединения называют **фторидами**. Известны фториды всех химических элементов, кроме гелия и неона.

Строение и свойства большинства фторидов уже рассмотрены в предыдущих главах. Фториды хлора будут описаны в следующем параграфе. Здесь же целесообразно отметить несколько общих свойств, характерных для фторидов s- и p-элементов.

Подавляющее большинство фторидов благодаря образованию прочных связей Э—F можно получить при взаимодействии простых веществ (табл. 21.3). Прямым синтезом не

Таблица 21.3

**Фториды элементов второго и третьего периодов и их значения  $\Delta G_{f, 298}^\circ$  (кДж/моль)**

LiF(к) –584,1	BeF <sub>2</sub> (к) –941	BF <sub>3</sub> (г) –1120	CF <sub>4</sub> (г) –635,1	NF <sub>3</sub> (г) –91	OF <sub>2</sub> (г) –5	F <sub>2</sub> (г) > 0
NaF(к) –543,3	MgF <sub>2</sub> (к) –1071	AlF <sub>3</sub> (к) –1431	SiF <sub>4</sub> (г) –1572,5	PF <sub>3</sub> (г) –935,7	SF <sub>2</sub> (г) –303	ClF(г) –51,4
				PF <sub>5</sub> (г) –1517	SF <sub>4</sub> (г) –725,9	ClF <sub>3</sub> (ж) –117,8
					SF <sub>6</sub> (г) –1103,2	ClF <sub>5</sub> (ж) –146,8
Ионные кристаллы				Ковалентные молекулярные соединения		






удается получить только те фториды, в которых наиболее электроотрицательные элементы проявляют высокие степени окисления. Некоторые из этих веществ неустойчивы, например пентафторид хлора  $\text{ClF}_5$ , другие вообще неизвестны, например фториды хлора и брома, в которых эти элементы должны были бы иметь степени окисления +7.

В атомах элементов второго периода нет близко расположенных  $d$ -подуровней и поэтому азот и кислород не образуют фторидов, в которых их степени окисления и валентности равны номеру группы. Геометрическая форма молекул  $\text{NF}_3$  и  $\text{OF}_2$  определяется  $sp^3$ -гибридизацией центральных атомов и наличием у них несвязывающих электронных пар (табл. 21.4). Фториды лития и бериллия при обычных условиях представляют собой ионные кристаллы. Однако в парах  $\text{BeF}_2$  присутствуют линейные молекулы, в которых электронные орбитали атома бериллия находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. В остальных фторидах преобладает ковалентный характер связи.










Фториды элементов третьего периода многочисленнее, чем фториды элементов второго периода (табл. 21.5). Благодаря наличию в их атомах близко расположенных  $d$ -подуровней все элементы третьего периода, за исключением хлора, образуют фториды, в которых их степени окисления равны номеру подгруппы. Фосфор, сера и хлор образуют также фториды, в которых они проявляют более низкие степени

Таблица 21.4

### Строение фторидов элементов второго периода

Характеристика	LiF	$\text{BeF}_2$	$\text{BF}_3$	$\text{CF}_4$	$\text{NF}_3$	$\text{OF}_2$
Тип гибридизации орбиталей центрального атома	—	$sp$ (в пара́х)	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3$
Геометрическая форма молекул	—					
		(в пара́х) линейная	плоская триго- нальная	тетраэ- дрическая	пирами- дальная	угловая
Агрегатное состояние при нормальных условиях	Ионные кристаллы		Молекулярные газы			

## Строение фторидов элементов третьего периода

Соединение	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Структура
NaF	—	Ионный кристалл
MgF <sub>2</sub>	—	То же
AlF <sub>3</sub>	—	—//—
SiF <sub>4</sub>	$sp^3$	
PF <sub>3</sub>	$sp^3$	
PF <sub>5</sub>	$sp^3d$	
SF <sub>2</sub>	$sp^3$	
SF <sub>4</sub>	$sp^3d$	
SF <sub>6</sub>	$sp^3d^2$	
ClF	—	
ClF <sub>3</sub>	$sp^3d$	
ClF <sub>5</sub>	$sp^3d^2$	

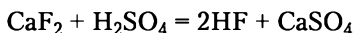
окисления. Молекулы SiF<sub>4</sub>, PF<sub>3</sub> и SF<sub>2</sub> аналогичны по своему строению молекулам CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub> и OF<sub>2</sub> соответственно. В молекулах пентафторида фосфора PF<sub>5</sub>, тетрафторида серы SF<sub>4</sub> и трифторида хлора ClF<sub>3</sub> электронные орбитали центральных атомов находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. В двух последних молекулах имеются несвязывающие электронные пары, оказывающие влияние на их геометрическую форму. Алюминий, кремний и фосфор образуют комплексные анионы [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, которые имеют форму октаэдра, обусловленную  $sp^3d^2$ -гибридизацией электронных орби-

талей центрального атома. В этих комплексных ионах  $F^-$  играет роль монодентатного лиганда.

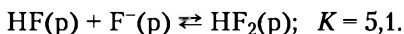
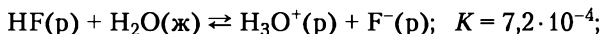
**Фтороводород.** В обычных условиях фтороводород HF представляет собой очень ядовитый бесцветный газ со сравнительно слабым запахом. В газообразном, жидком и твердом фтороводороде существуют водородные связи. Энергия водородных связей в HF выше, чем в  $H_2O$  и  $NH_3$ , и составляет около 40 кДж/моль. Из-за образования водородных связей HF имеет высокие температуры кипения ( $+20^\circ C$ ) и плавления ( $-83^\circ C$ ). Кристаллический HF содержит длинные зигзагообразные цепи (см. с. 268).

*Безводный жидкий фтороводород — хороший растворитель.* Многие вещества растворяются в нем лучше, чем в воде. В первую очередь это относится к фторидам щелочноземельных и переходных металлов.

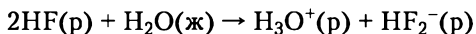
В промышленности фтороводород получают при обработке флюорита концентрированной серной кислотой:



Фтороводород неограниченно растворим в воде. Водный раствор фтороводорода называют фтороводородной кислотой. Она проявляет свойства слабой кислоты в отличие от водных растворов других галогеноводородов ( $HCl$ ,  $HBr$  и  $HI$ ), которые являются сильными кислотами. В водных растворах HF существует два равновесия:



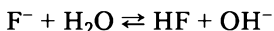
Второе равновесие, приводящее к образованию *гидрофторид-иона*  $HF_2$ , существенно в концентрированных растворах HF. Оно частично компенсирует слабую диссоциацию HF по первой реакции и придает концентрированным водным растворам HF свойства более сильной кислоты:



Гидродифторид ион  $HF_2$  имеет линейное строение  $F-H-F$ . В нем, как в  $B_2H_6$ , образуется трехцентровая связь. Эта связь прочна, и  $HF_2$  существует в таких солях, как, например,  $KHF_2$  — *гидродифторид калия*.

Соли фтороводородной кислоты и щелочных металлов — *фториды* и *гидродифториды* — хорошо растворимы в воде, только фторид лития растворим ограниченно. Хорошо растворим также  $BeF_2$ , а фториды щелочноземельных метал-

лов или нерастворимы, или очень мало растворимы в воде. Растворимые фториды подвергаются в воде гидролизу по аниону:



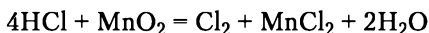
Их растворы имеют щелочную реакцию.

### 21.3. Хлор

**Элементное состояние.** В обычных условиях хлор — желто-зеленый газ с резким раздражающим запахом, очень токсичный, разрушительно действующий на дыхательные пути. При обычных температурах газообразный хлор под действием небольшого давления легко превращается в желтую жидкость ( $t_{\text{пл}} = -34^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -101^\circ\text{C}$ ).

**Химические свойства.** *Хлор — сильный окислитель.* Он имеет самое высокое сродство к электрону из всех химических элементов. Однако энергии связей в хлоридах ниже, чем энергии связей во фторидах (см. параграф 21.1), а энергия  $\sigma$ -связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  (243 кДж/моль) существенно больше, чем энергия  $\sigma$ -связи в молекуле  $\text{F}_2$  (155 кДж/моль). Поэтому газообразный хлор как окислитель сильно уступает фтору, но одновременно превосходит молекулярный кислород. В хлоре окисляются все простые вещества, за исключением углерода, азота, кислорода и благородных газов. При этом хлор как окислитель часто действует уже при обычных температурах и быстрее, чем кислород.

**Получение.** В лабораторных условиях хлор получают действием концентрированной хлороводородной кислоты на диоксид марганца:



В промышленности хлор получают электролизом концентрированных водных растворов  $\text{NaCl}$ . Его хранение осуществляют в стальных баллонах, где он находится в жидком состоянии.

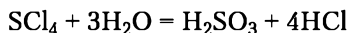
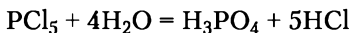
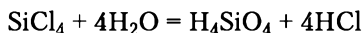
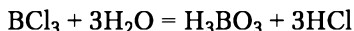
**Бинарные соединения.** По строению они аналогичны бинарным фторидам, но менее разнообразны (табл. 21.6). Хлор не образует хлоридов с электроотрицательными элементами, в которых стабилизируются высшие степени окисления этих элементов. Среди соединений хлора с элементами второго и третьего периодов большинство относится к числу ковалентных.



**Бинарные соединения хлора с элементами второго и третьего периодов и их значения  $\Delta G_{f, 298}^\circ$  (кДж/моль)**

LiCl(κ) −384,3	BeCl <sub>2</sub> (κ) −468	BCl <sub>3</sub> (г) −387,2	CCl <sub>4</sub> (ж) −68,6	NCl <sub>3</sub> (ж) +235	OCl <sub>2</sub> (г) +93,4	FCl(г) −51,4
NaCl(κ) −384,0	MgCl <sub>2</sub> (κ) −591,6	AlCl <sub>3</sub> (κ) −628,6	SiCl <sub>4</sub> (ж) 616,7	PCl <sub>3</sub> (ж) −260,5	SCl <sub>2</sub> (ж) −79	Cl <sub>2</sub> (г) 0
				PCl <sub>5</sub> (κ) −297,3	SCl <sub>4</sub> (ж) −56,1 $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$	
Ионные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения			

Все молекулярные соединения хлора подвергаются гидролизу с образованием кислот и хлороводорода, например:



Ионные хлориды металлов можно рассматривать как соли хлороводородной кислоты.

**Хлороводород.** Это бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворимый в воде. Молекула HCl слабополярна и имеет меньшую ионность связи (18%), чем HF (42%). Энергия  $\sigma$ -связи HCl равна 432 кДж/моль, что гораздо меньше, чем энергия  $\sigma$ -связи HF (563 кДж/моль), поэтому в водных растворах HCl проявляет свойства сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью.

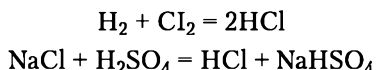
*Водный раствор хлороводорода — сильная одноосновная хлороводородная кислота.* Концентрированная хлороводородная кислота — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. HCl в воде полностью диссоциирует на ионы:



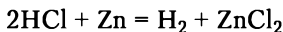
Соли хлороводородной кислоты — *хлориды*.

Большую часть хлороводородной кислоты в промышленности получают как побочный продукт, образующийся, например, при хлорировании органических соединений и производстве не содержащих хлора калийных удобрений. Меньшее значение имеют синтез из простых веществ и взаи-

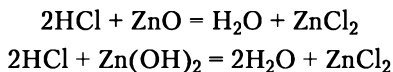
действие хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



Хлороводородная кислота растворяет все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы. При этом образуются водород и хлорид соответствующего металла:



HCl также реагирует со многими оксидами и гидроксидами:



В результате этих реакций также образуются хлориды металлов.

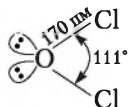
Известны хлориды всех *s*-, *p*- и *d*-металлов. Свойства этих солей довольно разнообразны и зависят от природы металла и степени его окисления. Хлориды щелочных металлов — хорошо растворимые в воде вещества, кристаллизующиеся из насыщенных растворов в безводном состоянии (см. табл. 15.5). Только LiCl образует кристаллогидраты, которые теряют воду при температуре около 100°C. Хлориды бериллия, магния и щелочноземельных металлов образуют в воде растворы с очень высокими концентрациями насыщения (см. табл. 16.6). Эти соли известны в виде кристаллогидратов с большим числом молекул воды:  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В растворах  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  частично гидролизуются. При прокаливании кристаллогидраты  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  гидролизуются полностью и выделяют HCl. Безводный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  используют как эффективное водоотнимающее средство. Соли типов  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах и при прокаливании ведут себя аналогично  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Оксиды.** Соединения хлора с кислородом термодинамически неустойчивы. Они не могут быть получены синтезом из простых веществ. Их получают косвенным путем, часто с использованием реакций диспропорционирования.

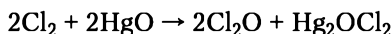
При обычных условиях существуют пять оксидов хлора:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . В трех из них хлор проявляет характерные для галогенов нечетные степени окисления. Это  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , а также  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , строение которого более правильно отражает формула  $\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$  (в этой молекуле

у каждого из двух атомов хлора своя степень окисления). Еще в двух оксидах:  $\text{ClO}_2$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  у хлора необычные четные степени окисления.

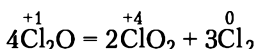
*Моноксид дихлора* [оксид хлора(I)]  $\text{Cl}_2\text{O}$  — желто-оранжевый газ с запахом хлора. Молекула монооксида дихлора имеет угловую форму с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей атома кислорода, угол  $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$  близок к тетраэдрическому:



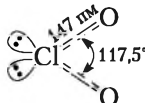
Получают  $\text{Cl}_2\text{O}$  при пониженной температуре, пропуская газообразный хлор над оксидом ртути(II):



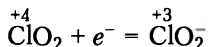
При комнатной температуре  $\text{Cl}_2\text{O}$  неустойчив и распадается:



*Диоксид хлора* [оксид хлора(IV)]  $\text{ClO}_2$  — желтый газ. Молекула  $\text{ClO}_2$  имеет угловую форму:

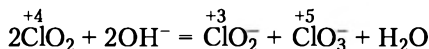


Центральный атом хлора имеет несвязывающую электронную пару и один неспаренный электрон, который оказывает существенное влияние на свойства этого оксида хлора. Благодаря наличию неспаренного электрона для  $\text{ClO}_2$  характерна тенденция к присоединению электрона:



Поэтому *диоксид хлора — сильный окислитель*.

При взаимодействии с водными растворами сильных оснований диоксид хлора диспропорционирует с образованием хлорит-ионов  $\text{ClO}_2^-$  и хлорат-ионов  $\text{ClO}_3^-$ :

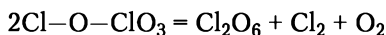


В отличие от остальных оксидов хлора  $\text{ClO}_2$  производят в промышленных масштабах путем действия восстановителей на соли хлорноватой кислоты — хлораты:

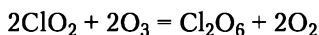


Учитывая возможность взрыва при транспортировке, его чаще всего получают непосредственно на месте применения.  $\text{ClO}_2$  используют вместо хлора для водоподготовки, обеззараживания сточных вод и отбеливания целлюлозы при производстве бумаги, так как он менее опасен для окружающей среды и в противоположность хлору не дает канцерогенных соединений с содержащимися в воде органическими веществами.

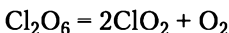
**Перхлорат хлора**  $\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$  — светло-желтая жидкость ( $t_{\text{пл}} = -117^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 44,5^\circ\text{C}$ ). Это вещество — производное хлорной кислоты, все химические связи в нем имеют преимущественно ковалентный характер. Оно неустойчиво и при комнатной температуре медленно разлагается:



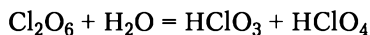
**Гексаоксид дихлора** [оксид хлора(VI)]  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  — ярко-красная жидкость ( $t_{\text{пл}} = 3^\circ\text{C}$ ). Твердый  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  имеет кристаллическую структуру и состоит из ионов  $\text{ClO}_3^+$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Получают его при окислении диоксида хлора озоном:



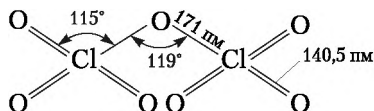
Этот оксид также нестойчив и начинает разлагаться уже при температурах  $0-10^\circ\text{C}$ :



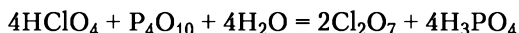
$\text{Cl}_2\text{O}_6$  интенсивно взаимодействует с водой, при этом он диспропорционирует с образованием хлорноватой  $\text{HClO}_3$  и хлорной  $\text{HClO}_4$  кислот:



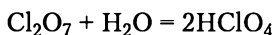
**Гептаоксид дихлора** [оксид хлора(VII)]  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  — бесцветная подвижная жидкость ( $t_{\text{пл}} = -93,4^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 87^\circ\text{C}$ ). Молекула  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  состоит из двух искаженных тетраэдров  $\text{ClO}_4$ , имеющих один общий атом кислорода:



Этот оксид хлора получают при обезвреживании хлорной кислоты сильными водоотнимающими средствами, такими, как олеум или  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :



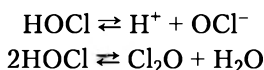
$\text{Cl}_2\text{O}_7$  неустойчив: при нагревании под давлением и от удара взрывается. С водой он не смешивается, их взаимодействие происходит на границе раздела фаз, при этом образуется хлорная кислота:



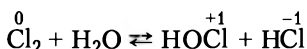
**Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли.** В кислородсодержащих кислотах хлор проявляет типичные для галогенов нечетные степени окисления: +1, +3, +5 и +7.

**Хлорноватистая кислота, гипохлориты.** Хлорноватистая кислота  $\text{HOCl}$  — неустойчивое соединение, существующее в водных растворах (максимальное содержание — около 30%) и газообразном состоянии. Молекула хлорноватистой кислоты имеет угловую форму.

*Хлорноватистая кислота — слабая одноосновная кислота;  $K = 3,9 \cdot 10^{-8}$ .* В водных растворах  $\text{HOCl}$  устанавливаются два равновесия:

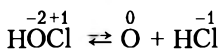


В небольших количествах хлорноватистая кислота всегда присутствует в водном растворе хлора — так называемой *хлорной воде*:

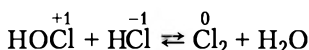


Равновесие этой реакции смещено влево. Для получения более концентрированных растворов  $\text{HOCl}$  в воду добавляют мелкодисперсный оксид ртути  $\text{HgO}$ , который связывает  $\text{HCl}$  и тем самым способствует смещению равновесия вправо и накоплению в растворе  $\text{HOCl}$ .

В водных растворах  $\text{HOCl}$  разлагается с выделением  $\text{O}_2$ , который образуется из атомарного кислорода:



Скорость этой внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции увеличивается при освещении. В присутствии хлороводородной кислоты протекает быстрая реакция компропорционирования:

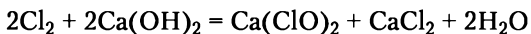


Образующиеся в результате этих реакций хлор и атомарный кислород обладают очень сильным дезинфицирующим

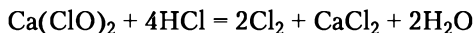
и отбеливающим действием. На этом основано использование растворов солей хлорноватистой кислоты, в которых вследствие гидролиза много  $\text{HOCl}$ , в качестве дезинфицирующих и отбеливающих средств.

Соли хлорноватистой кислоты — *гипохлориты*. Их получают при взаимодействии газообразного хлора и гидроксида соответствующего металла. За исключением гипохлорита кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , все гипохлориты очень неустойчивы. Многие из них существуют только в водных растворах. Некоторые гипохлориты можно выделить в виде кристаллогидратов. При обезвреживании они взрываются.

Промышленность в больших количествах производит хлорную или белильную известь, содержащую гипохлорит кальция. Для ее получения используют реакцию между гидроксидом кальция и хлором:



Качество хлорной извести оценивают по содержанию «активного хлора», т.е. хлора, который выделяется при ее обработке хлороводородной кислотой:



*Хлорноватистая кислота и гипохлориты — сильные окислители.* Они окисляют в водных растворах многие вещества. Например, нитриты окисляются ими до нитратов, сульфиты — до сульфатов.

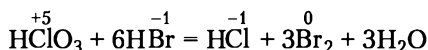
*Хлористая кислота, хлориты.* Подобно хлорноватистой, хлористая кислота  $\text{HClO}_2$  неустойчива и существует только в водных растворах.

*Хлористая кислота — слабая одноосновная кислота.* Однако она сильнее хлорноватистой:  $K = 1,1 \cdot 10^{-2}$ . Соли хлористой кислоты — *хлориты*, например *хлорит натрия*  $\text{NaClO}_2$ , который в промышленности под названием «текстон» применяют для отбеливания тканей. Хлорит-ион  $\text{ClO}_2^-$  имеет угловую форму. Хлориты токсичны.

*Хлористая кислота и хлориты — сильные окислители.*

*Хлорноватая кислота, хлораты.* Подобно  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_2$ , хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$  неустойчива. Она существует только в водных растворах (максимальное содержание около 30%). *Хлорноватая кислота — сильная одноосновная кислота.* Ее соли — *хлораты*, например *хлорат калия*  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль). Хлорат-ион  $\text{ClO}_3^-$  имеет пирами-

дальнее строение. *Хлорноватая кислота и хлораты — окислители.* Они легко восстанавливаются до хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$ :

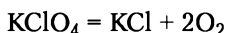


Хлораты магния и кальция  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  применяют в качестве гербицидов сплошного действия: они уничтожают все растения, в меньших дозах действуют как дефолианты. Бертолетова соль  $\text{KClO}_3$  входит в состав спичечных головок, зажигающихся от трения. Хлораты взрывоопасны (особенно при контакте с восстановителями) и токсичны.

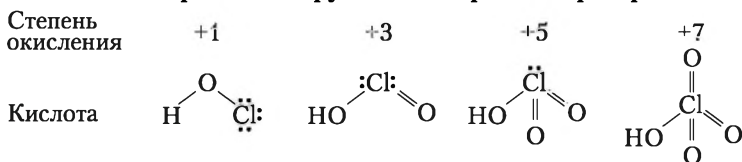
**Хлорная кислота, перхлораты.** В отличие от остальных кислородсодержащих кислот хлора хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  может быть получена в виде индивидуального вещества. Чистая хлорная кислота представляет собой бесцветную, сильно дымящую на воздухе жидкость. Она устойчива в водных растворах, в чистом виде взрывоопасна. *Хлорная кислота — одна из самых сильных кислот.* Она превосходит по силе азотную и хлороводородную кислоты. Соли хлорной кислоты — *перхлораты*, например перхлорат натрия  $\text{NaClO}_4$ . Перхлораты большинства металлов, подобно нитратам, — хорошо растворимые в воде соли. Исключение составляет перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ . Перхлорат-ионы  $\text{ClO}_4^-$  имеют форму правильных тетраэдров.

*Безводная хлорная кислота и кристаллические перхлораты — сильные окислители.* Концентрированные водные растворы  $\text{HClO}_4$  используют для «влажного сжигания» при анализе органических веществ. Перхлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  применяют как окислитель твердого ракетного топлива.

В перхлоратах щелочных и щелочноземельных металлов очень велика массовая доля кислорода. Реакции их термического разложения используют в качестве источников кислорода для дыхания в замкнутых помещениях:



Если сопоставить свойства кислородсодержащих кислот со структурой их молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное дотраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического:



В этом же направлении повышается устойчивость (кинетическая, но не термодинамическая!) и увеличивается сила кислот.

## 21.4. Бром и иод

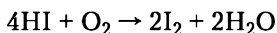
**Элементное состояние.** При обычных условиях бром — тяжелая черно-бурая жидкость, над которой всегда находятся темно-бурые пары. Температура кипения брома равна  $+60^{\circ}\text{C}$ , температура плавления равна  $-7^{\circ}\text{C}$ . Газообразный, жидкий и кристаллический бром состоит из двухатомных молекул  $\text{Br}_2$  с энергией  $\sigma$ -связи  $190 \text{ кДж/моль}$ . Бром — окислитель, активность которого немногим меньше, чем активность хлора. Многие реакции окисления жидким бромом идут активнее, чем аналогичные реакции окисления газообразным хлором.

Иод — черно-серое кристаллическое вещество с фиолетовым металлическим блеском, построенное из молекул  $\text{I}_2$  с энергией  $\sigma$ -связи  $149 \text{ кДж/моль}$ . При нагревании иод возгоняется без плавления с образованием фиолетовых паров. Иод — окислитель умеренной силы.

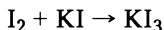
**Химические свойства.** Энергии связей  $\text{Э}-\text{Br}$  и  $\text{Э}-\text{I}$  в бинарных соединениях заметно ниже, чем энергии связей  $\text{Э}-\text{Cl}$ . Бром и иод образуют только те бинарные соединения, в которых элемент-партнер проявляет степень окисления не выше  $+4$ . Бромиды и иодиды элементов 1-й, 2-й и 13-й групп по строению, физическим и химическим свойствам аналогичны соответствующим солеобразным хлоридам. Многие из них хорошо растворимы в воде.

При обычных условиях с молекулярным водородом взаимодействует только бром. Иод реагирует с водородом при повышенных температурах. Эта реакция подробно рассмотрена в гл. 3 и 4. Газообразные бромоводород  $\text{HBr}$  и иодоводород  $\text{HI}$ , подобно  $\text{HCl}$ , очень хорошо растворимы в воде. Их водные растворы — это сильные бромоводородная и иодоводородная кислоты.

*Бромоводород и иодоводород — восстановители.* Иодоводород в водных растворах окисляется кислородом воздуха, и поэтому раствор  $\text{HI}$  в воде со временем буреет:

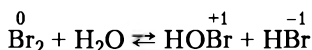


Высокая растворимость  $\text{I}_2$  в растворах  $\text{KI}$  обусловлена образованием анионов  $\text{I}_3^-$  и  $\text{I}_5^-$  и растворимостью солей  $\text{KI}_3$  и  $\text{KI}_5$ . Например:

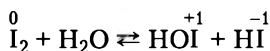




Растворенный в воде бром диспропорционирует с образованием *бромноватистой*  $\text{HOBr}$  и *бромоводородной*  $\text{HBr}$  кислот:



Равновесие этой реакции существенно в большей степени смещено влево, чем в аналогичной реакции с участием хлора. Равновесная концентрация хлорноватистой кислоты в насыщенном растворе хлора равна  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а концентрация бромноватистой кислоты в аналогичных условиях составляет  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В водном растворе иода аналогичный процесс, приводящий к образованию *иодноватистой*  $\text{HOI}$  и *иодоводородной*  $\text{HI}$  кислот, происходит в пренебрежимо малой степени:



Равновесная концентрация  $\text{HOI}$  составляет всего  $6,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

$\text{HOBr}$  и  $\text{HOI}$  — более слабые кислоты, чем  $\text{HOCl}$ , но, как и  $\text{HOCl}$ , сильные окислители. Подобно  $\text{HOCl}$  они диспропорционируют с образованием *бромноватой*  $\text{HBrO}_3$  и *иодноватой*  $\text{HIO}_3$  кислот. Эти кислоты диссоциируют в водных растворах слабее, чем сильная хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$ . Бромноватая и иодноватая кислоты, а также их соли *броматы* и *иодаты* — сильные окислители. Иодноватой кислоте соответствует устойчивый оксид  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

Иодаты диспропорционируют с образованием *периодатов* — солей пятиосновной *иодной* кислоты  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , имеющей в отличие от хлорной октаэдрическую структуру.  $\text{H}_5\text{IO}_6$  — хорошо растворимое кристаллическое вещество, слабая кислота ( $\text{p}K_1 = 3,7$ ).

## 21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве

**Галогены в живой клетке и организме человека.** Химические свойства водорода и галогенов во многом сходны. Казалось бы, галогены, как и водород, могут входить в состав биомолекул и быть активными участниками клеточного метаболизма, но в действительности живая клетка за редчайшими исключениями не содержит галогенсодержащие биомолекулы. Напротив, галогенсодержащие органические вещества чаще всего очень токсичны и применяются в качестве пестицидов

(гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и т.п.). Таким образом, химическое сходство галогенов и водорода не настолько велико, чтобы проявляться в химии клетки. Экспериментально показано, что искусственное введение в метаболические циклы живой клетки фтор- и хлорзамещенных аналогов естественных метаболитов блокирует работу этих циклов и приводит к смерти клеток в организме. И тем не менее хлор относится к числу важнейших биогенных элементов, а фтор и иод — к необходимым микроэлементам.

Содержание галогенов в минеральной части почв и сухой биомассе растений характеризуется такими средними цифрами:

Элемент	F	Cl	Br	I
Почва	0,02	0,01	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Сухая биомасса, %	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	$10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Растения усваивают хлор из почвенных растворов в виде гидратированного хлорид-иона. Физиологическая норма содержания  $\text{Cl}^-$  в клеточном растворе и межклеточных жидкостях зависит от природы растительных и животных организмов и особенностей их органов. В биомассе животных среднее содержание хлора выше, чем у растений, у человека оно составляет 0,15%.

Хлор не входит в состав биологически активных веществ. Хлорид-ионы — главные отрицательно заряженные ионы внутриклеточного раствора и межклеточных жидкостей, они образуют тонкие ионные слои по обеим сторонам клеточных мембран и участвуют таким образом в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса неорганических и органических веществ сквозь мембраны. Гидратированные хлорид-ионы участвуют в поддержании физиологически требуемой наполненности клетки водой.

Хлороводородная кислота — составная часть желудочного сока животных, она необходима для нормального пищеварения.

Хлорноватистая кислота вырабатывается белыми кровяными тельцами — лейкоцитами — для борьбы с проникающими в организм микробами.

Фтор необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Он содержится в эмали зубов и в костных тканях. При содержании фтора в питьевой воде менее 1 мг/л у большинства людей ин-

тенсивно развивается кариес зубов. При концентрациях больших, чем 8 мг/л, нарушаются процессы обновления костных тканей и развивается опасное заболевание фтороз, сопряженное с поражением щитовидной железы, почек и других органов.

Соединения брома используют в качестве лекарств при расстройствах центральной нервной системы.

Иод участвует в гормональной активности щитовидной железы: входит в состав тирозина — главного гормона этой железы. Недостаток иода в питьевой воде и пище приводит к заболеванию эндемическим зобом. Водные ( $KI_3$ ) и спиртовые растворы иода применяют как антисептические средства.

**Галогены в природе и сельском хозяйстве.** Природные круговороты галогенов изучены меньше, чем круговороты других биогенных элементов. Одна из причин этого в том, что хлор, фтор и иод обычно в почвах не дефицитны. Их содержание вполне достаточно для нормального развития культурных растений.

Круговороты галогенов охватывают литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу. Об их интенсивности можно судить по годовым речным стокам:

Элемент	F	Cl	Br	I
Годовой речной сток (грубая оценка), т/год	$10^6$	$10^8$	$10^5$	$10^4$

Из приведенных данных очевидно, что химическая природа элемента отчетливо проявляется в интенсивности круговоротов. Подвижные, не образующие нерастворимых солей хлор, бром и иод быстро выносятся с атмосферными осадками, а прочно связанный фтор выносится в малой мере. Из этих же данных следует, что интенсивность круговорота хлора много больше, чем других галогенов.

Вклад биомассы суши в круговорот хлора довольно мал. Ежегодный прирост содержания хлора в биомассе составляет около 10 млн т, что в 10 раз меньше речного выноса хлора. Атмосферные осадки в виде пыли и аэрозолей обеспечивают такое поступление хлора в почвы, что его содержание в них в большинстве случаев почти постоянно.

В засоленных почвах содержание хлорида натрия часто столь велико, что его угнетающее растительность действие делает невозможным эффективное земледелие.

Применение галогенсодержащих веществ в сельском хозяйстве — это в основном применение удобрений, хлор- и

фторсодержащих пластмасс, консервантов древесины ( $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ), хлорзамещенных пестицидов.

Применение хлорсодержащих удобрений —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и других не приводит к засолению почв вследствие высокой подвижности  $\text{Cl}^-$ .

Экологически вредной формой хлора является хлороводород  $\text{HCl}$ . Он выделяется многими производствами, использующими хлороводородную кислоту, а также при сжигании хлорсодержащих пластмасс.  $\text{HCl}$  является агентом, закисляющим почвы. Но при достаточном содержании в них карбонатов он не опасен.

Наибольшую экологическую опасность представляют разнообразные хлорсодержащие пестициды. Фтор- и хлорзамещенные вещества часто оказываются неспецифичными смертельными ядами, блокирующими метаболические клеточные процессы не только вредных, но и полезных обитателей экосистем. Некоторые пестициды, обладающие способностью накапливаться из-за медленного разложения в естественных условиях, запрещены. В применении любых, в том числе и хлорсодержащих пестицидов, необходимы тщательное соблюдение норм и технологии их распределения по площадям, контроль содержания в почве.

Значительную экологическую опасность представляют фторид-ионы, содержащиеся в необесфторенных фосфорных удобрениях.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Среди неорганических анионов внутриклеточных растворов первое место по содержанию принадлежит  $\text{Cl}^-$ . Почему именно  $\text{Cl}^-$  представлен в клетке? Какие роли он играет?

2. Элементы третьего периода  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$  и  $\text{S}$  существуют в природе в виде оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или солей кислородсодержащих кислот  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Почему в природе не встречаются оксиды хлора и соли хлорной кислоты?

3. Хлораты калия и натрия используют для дефолиации хлопчатника и в качестве гербицида. Почему при хранении этих солей нужно соблюдать осторожность? С какими веществами их нельзя смешивать?

4. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в желудочном соке, если его  $\text{pH}$  1,6.

## Глава 22

# ЭЛЕМЕНТЫ 18-Й ГРУППЫ: ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН, РАДОН

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- строение электронных оболочек атомов благородных газов как причину их низкой химической активности;
- важнейшие соединения благородных газов (фториды ксенона, криптона и радона, триоксиды ксенона и радона, перксенаты);

**уметь**

- составлять уравнения реакций с участием благородных газов;

**владеть**

- представлениями об областях применения благородных газов.
- 

### 22.1. Общие свойства элементов 18-й группы

Элементы 18-й группы — *гелий* He, *неон* Ne, *аргон* Ar, *криптон* Kr, *ксенон* Xe и *радон* Rn — объединяют под общим названием *благородные газы*. В этом названии нашла отражение их чрезвычайно низкая химическая активность. Тем не менее другое название: *инертные газы* в наше время считается устаревшим, потому что для благородных газов, находящихся в конце группы, получены химические соединения с наиболее электроотрицательными элементами.

**Распространение в природе.** На Земле все благородные газы, за исключением радона, сосредоточены в основном в атмосфере, где они присутствуют в виде свободных атомов. Наибольшим является содержание аргона, составляющее почти 1% объема воздуха. Содержание остальных благородных газов позволяет отнести их к редким элементам. Радон образуется в результате радиоактивного распада радия и в ничтожных концентрациях содержится в урановых ру-

дах, а также в минеральных водах, так называемых радоновых источников. Гелий накапливается в природном горючем газе. Он получается в процессе радиоактивного распада урана и других радиоактивных элементов земной коры. По распространённости в звездах и межзвездном веществе гелий занимает второе место после водорода, так как он образуется из водорода в первичной реакции ядерного синтеза. На Земле гелий мало распространен потому, что земная сила тяготения недостаточна для удержания его в атмосфере.

**Получение.** Аргон и все другие благородные газы, кроме гелия и радона, получают при ректификации жидкого воздуха.

Гелий извлекают из горючих природных газов путем их сжижения при охлаждении. Гелий при этом остается в газо-

Таблица 22.1

**Характеристики свойств элементов 18-й группы**

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Объемная доля в атмосфере, %	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,934	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-20}$
Электронный остов	—	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Валентные подуровни	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
Первые энергии ионизации кДж/моль	2372,3	2080,7	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
Известные степени окисления				+2	+2, +4, +6, +8	+2, +6
Радиус Ван-дер-Ваальса, пм	122	160	192	198	218	214
Плотность, г/л	0,178	0,900	1,784	3,745	5,851	9,73
Температура плавления, °С	–272	–249	–189	–157	–112	–71
Температура кипения, °С	269	246	–186	–153	–108	62

образном состоянии. Радон получают как побочный продукт при переработке урановых руд.

**Свойства атомов.** Конфигурации внешних электронных оболочек элементов 18-й группы отвечают полному заполнению валентных подуровней (табл. 22.1). Гелий имеет электронную конфигурацию  $1s^2$ , остальные благородные газы обладают валентными оболочками с завершенными и энергетически очень устойчивыми электронными октетами  $ns^2np^6$ .

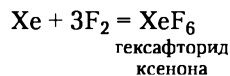
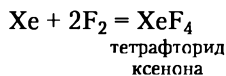
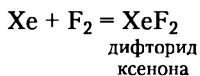
Атомы элементов 18-й группы имеют электронные оболочки сферической формы. Их взаимодействие обусловлено только слабыми дисперсионными силами, поэтому все благородные газы имеют низкие температуры кипения и плавления.

## 22.2. Соединения благородных газов

Устойчивость электронных оболочек атомов благородных газов проявляется в их очень высоких, больших, чем у галогенов, энергиях ионизации  $I_1$  и отрицательных значениях сродства к электрону. Такие перестройки электронных оболочек благородных газов, как их возбуждение и гибридизация орбиталей, требуют очень больших энергетических затрат. Эти затраты не могут быть компенсированы энергией образования обычных двухэлектронных двухцентровых связей. Теория объясняет возможность получения многих соединений элементов 18-й группы с привлечением представлений о трехцентровых четырехэлектронных связях. Малочисленность, термодинамическая неустойчивость, чрезвычайно высокая окислительная способность и взрывоопасность соединений благородных газов — следствия непрочности образуемых ими химических связей.

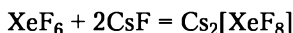
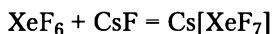
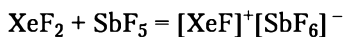
Благородные газы образуют соединения только с самыми электроотрицательными элементами, прежде всего с фтором и кислородом. Наибольшее число соединений известно у ксенона, валентная электронная оболочка которого характеризуется наименьшими после радона энергиями возбуждения.

Ксенон непосредственно реагирует только с фтором при нагревании до 300—500°C. В результате реакции образуются *фториды ксенона*:

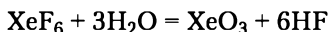


Молекулы  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_6$  имеют соответственно линейную, плоскую квадратную и искаженно-октаэдрическую

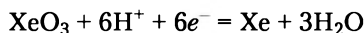
геометрическую форму. Фториды ксенона — бесцветные, кристаллические, легко возгоняющиеся вещества, являющиеся фторирующими агентами, очень сильными окислителями. Они взрывоопасны и токсичны. При взаимодействии с фторидами других элементов дифторид ксенона  $\text{XeF}_2$  может превращаться в двухатомный катион  $\text{XeF}^+$ , а гексафторид ксенона  $\text{XeF}_6$  — в комплексные анионы  $[\text{XeF}_7]^-$  и  $[\text{XeF}_8]^{2-}$ :



При взаимодействии с водой  $\text{XeF}_4$  и  $\text{XeF}_6$  образуют белый, легколетучий, кристаллический триоксид ксенона  $\text{XeO}_3$ :

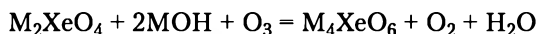


Молекула  $\text{XeO}_3$  имеет структуру тригональной пирамиды. *Триоксид ксенона — сильный окислитель.* Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции:

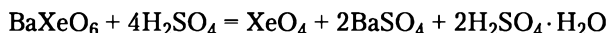


равен 1,8 В. Кристаллический  $\text{XeO}_3$  взрывоопасен.

*Триоксид ксенона — кислотный оксид.* В водных растворах он взаимодействует с сильными основаниями с образованием ксенатов  $\text{MNXeO}_4$  и  $\text{M}_2\text{XeO}_4$ . При действии на растворы ксенатов озона образуются *перксенаты*, в которых ксенон имеет степень окисления +8:



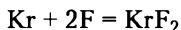
*Перксенат-ион  $\text{XeO}_6^{4-}$  — самый сильный из известных окислителей.* С безводной серной кислотой перксенат бария образует газообразный, взрывоопасный, тетраэдрический по структуре молекулы тетраоксид ксенона  $\text{XeO}_4$ :



Изучение химических свойств радона, который должен быть самым химически активным элементом из благородных газов, затруднено его сильной радиоактивностью. При высоких температурах он взаимодействует с фтором с образованием дифторида радона  $\text{RaF}_2$  — бесцветного кристаллического вещества. Косвенным путем получен триоксид радона  $\text{RaO}_3$ .



Криптон взаимодействует с атомами фтора, на которые распадаются молекулы  $F_2$  в электрическом разряде. В результате реакции образуется дифторид криптона:



*Дифторид криптона — очень сильный окислитель и фторирующий агент.* При его взаимодействии с простыми и сложными веществами образуются фториды, в которых элементы проявляют высшие степени окисления.

Для аргона и неона известны только неустойчивые *эксимерные соединения*, например  $ArF$  и  $NeF$ , которые они образуют с атомами электроотрицательных элементов в электрическом разряде или под действием пучка электронов. Эксимерные соединения благородных газов применяют в газовых лазерах.

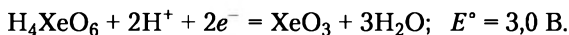
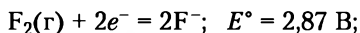
**Применение.** В наибольших количествах в промышленности используется самый распространенный из благородных газов — аргон. Он служит защитной средой при получении химически активных металлов и при сварке (аргонодуговая сварка). Аргон и неон применяют для наполнения газоразрядных источников света. Аргоновые трубки имеют сине-голубое свечение, неоновые лампы — красное. Криптоном наполняют лампы накаливания. Самый легкий из благородных газов — гелий — используют для наполнения аэростатов и воздушных зондов в метеорологии. Гелий включают в состав дыхательной смеси для водолазов вместо азота, так как он практически не растворяется в крови.

При повышенных давлениях благородные газы оказывают вредное воздействие на нервную систему, которое усиливается с увеличением атомной массы газа. Радиоактивный радон из строительных материалов может накапливаться в закрытых помещениях, достигая опасных для здоровья человека концентраций.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему для создания химически инертной атмосферы в лабораторных условиях аргон используют чаще, чем другие благородные газы?

2. Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций:



Какое вещество ( $F_2$  или  $H_4XeO_6$ ) более сильный окислитель?

3. Назовите комплексные соединения  $Cs[XeF_7]$  и  $Cs_2[XeF_8]$ .

## Глава 23

# ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

---

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

**знать**

- положение  $d$ - и  $f$ -элементов в периодической системе;
- химические свойства ванадия, хрома, молибдена, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, ртути и их важнейших химических соединений;

**уметь**

- составлять уравнения реакций с участием важнейших соединений переходных элементов;

**владеть**

- представлениями о зависимости свойств переходных металлов и их соединений от электронных структур их атомов и катионов, о химических особенностях  $f$ -элементов.
- 

### 23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов

Под общим названием *переходные металлы* объединяют  $d$ - и  $f$ -элементы. Оно отражает две особенности этих элементов: во-первых, все они — металлы, во-вторых, они занимают в периодической таблице переходное положение между начинающими каждый период  $s$ -элементами и заканчивающими его  $p$ -элементами.

Как очевидно из длиннопериодного варианта периодической системы (см. первую цветную вклейку), в четвертом и пятом периодах располагаются соответственно первый и второй ряды переходных элементов ( $3d$ - и  $4d$ -металлы). Каждый из них состоит из  $10d$ -металлов. В шестом и седьмом периодах, помимо  $10d$ -металлов, располагается по 14  $f$ -металлов. Между  $s$ - и  $p$ -элементами в шестом и седьмом периодах находится, таким образом, по 24 переходных металла. Это соответственно  $5d$ - и  $4f$ -металлы и  $6d$ - и  $5f$ -металлы. Переходные  $d$ -метал-

лы образуют в короткопериодном варианте периодической системы 10 групп (с 3-й по 12-ю).

Особенно большая близость физических и химических свойств объединяет  $4f$ - и  $5f$ -металлы в отдельные семейства, называемые *лантаноидами* и *актиноидами*. Лантаноиды по химическим свойствам подобны лантану La, а актиноиды — актинию Ac. Лантаноиды вместе с лантаном La, скандием Sc и иттрием Y называют также *редкоземельными элементами* (РЗЭ). Лантан и актиний —  $d$ -элементы. В их атомах начинается заполнение соответственно  $5d$ - и  $6d$ -подуровней. Лантаноиды и актиноиды, следуя за лантаном и актинием, вклиниваются в  $5d$ - и  $6d$ -металлы. В обоих вариантах периодической системы лантаноиды и актиноиды вынесены в отдельные подтаблицы, находящиеся в нижней части периодической системы.

В короткопериодном варианте периодической системы (см. вторую цветную вставку учебника)  $d$ -элементы образуют не 10, а восемь подгрупп. По традиции число подгрупп  $d$ -элементов (побочных или В-подгрупп) равно числу подгрупп, образованных  $s$ - и  $p$ -элементами (главных или А-подгрупп). Для этого в каждом ряду  $d$ -элементов выделяют так называемые триады, в которые включают элементы *семейства железа* (железо Fe, кобальт Co, никель Ni) и *платиновые металлы* (рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt). Эти девять элементов, а также полученные искусственным путем хассий Hs, мейтнерий Mt и дармштадтий Ds входят в состав VIIIB-подгруппы.

**Распространение в природе.** Всего известно 68 переходных элементов, в том числе  $40d$ - и  $28f$ -элементов (табл. 23.1). В земной коре в больших или меньших количествах содержатся  $30d$ - и  $18f$ -элементов. Остальные 20 переходных элементов получены искусственно. Все их изотопы обладают малыми периодами жизни и в земной коре отсутствуют.

**Состав атомов.** Вследствие сходства в строении внешних электронных оболочек атомов переходные элементы близки по свойствам. Однако эта близость относительна, так как и физические, и химические свойства  $d$ - и  $f$ -металлов все же очень разнообразны. Степень сходства и мера разнообразия переходных металлов демонстрируется уже первым переходным рядом —  $3d$ -металлами, обладающими наиболее своеобразными характеристиками.

Свойства  $d$ -металлов являются прежде всего следствием строения их валентных электронных оболочек. Их валент-

Таблица 23.1

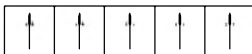
Распространенность *d*- и *f*-элементов в земной коре (в % по массе)

<b>Sc</b> 1·10 <sup>-3</sup>	<b>Ti</b> 5,7·10 <sup>-1</sup>	<b>V</b> 1,9·10 <sup>-2</sup>	<b>Cr</b> 8,3·10 <sup>-3</sup>	<b>Mn</b> 1·10 <sup>-1</sup>	<b>Fe</b> 4,65	<b>Co</b> 1,8·10 <sup>-3</sup>	<b>Ni</b> 5,8·10 <sup>-3</sup>	<b>Cu</b> 4,7·10 <sup>-3</sup>	<b>Zn</b> 8,3·10 <sup>-3</sup>
<b>Y</b> 2,9·10 <sup>-3</sup>	<b>Zr</b> 1,7·10 <sup>-2</sup>	<b>Nb</b> 2·10 <sup>-3</sup>	<b>Mo</b> 1,1·10 <sup>-4</sup>	<b>Tc</b> —	<b>Ru</b> 5·10 <sup>-7</sup>	<b>Rh</b> 1·10 <sup>-7</sup>	<b>Pd</b> 7·10 <sup>-6</sup>	<b>Ag</b> 1·10 <sup>-7</sup>	<b>Cd</b> 1,3·10 <sup>-4</sup>
<b>La</b> 2,9·10 <sup>-3</sup>	<b>Hf</b> 1·10 <sup>-4</sup>	<b>Ta</b> 2,5·10 <sup>-4</sup>	<b>W</b> 1,3·10 <sup>-4</sup>	<b>Re</b> 7·10 <sup>-8</sup>	<b>Os</b> 5·10 <sup>-6</sup>	<b>Ir</b> 1·10 <sup>-7</sup>	<b>Pt</b> 4,3·10 <sup>-7</sup>	<b>Au</b> 4,3·10 <sup>-7</sup>	<b>Hg</b> 8,3·10 <sup>-6</sup>
<b>Ac</b> 6·10 <sup>-10</sup>	<b>Rf</b> —	<b>Db</b> —	<b>Sg</b> —	<b>Bh</b> —	<b>Hs</b> —	<b>Mt</b> —	<b>Ds</b> —	<b>Rg</b> —	<b>Cn</b> —

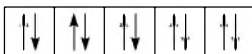
<b>Ce</b> 7·10 <sup>-3</sup>	<b>Pr</b> 9·10 <sup>-4</sup>	<b>Nd</b> 3,7·10 <sup>-3</sup>	<b>Pm</b> —	<b>Sm</b> 8,4·10 <sup>-4</sup>	<b>Eu</b> 1,3·10 <sup>-4</sup>	<b>Gd</b> 5,4·10 <sup>-4</sup>	<b>Tb</b> 4,3·10 <sup>-4</sup>	<b>Dy</b> 5·10 <sup>-4</sup>	<b>Ho</b> 1,7·10 <sup>-4</sup>	<b>Er</b> 3,3·10 <sup>-4</sup>	<b>Tm</b> 2,7·10 <sup>-5</sup>	<b>Yb</b> 3,3·10 <sup>-5</sup>	<b>Lu</b> 8·10 <sup>-5</sup>
<b>Th</b> 1,3·10 <sup>-3</sup>	<b>Pa</b> 1,1·10 <sup>-10</sup>	<b>U</b> 2,5·10 <sup>-4</sup>	<b>Np</b> —	<b>Pu</b> 1·10 <sup>-15</sup>	<b>Am</b> —	<b>Cm</b> —	<b>Bk</b> —	<b>Cf</b> —	<b>Es</b> —	<b>Fm</b> —	<b>Md</b> —	<b>No</b> —	<b>Lr</b> —

Полужирным шрифтом отмечены элементы с распространенностью 10<sup>-3</sup>% и выше. Прочерк означает полное отсутствие элемента в земной коре.

ные  $4s$ - и  $3d$ -подуровни мало различаются энергетически, и это приводит к некоторым особенностям в порядке заполнения  $4s$ - и  $3d$ -подуровней. Конфигурации с заполненным наполовину



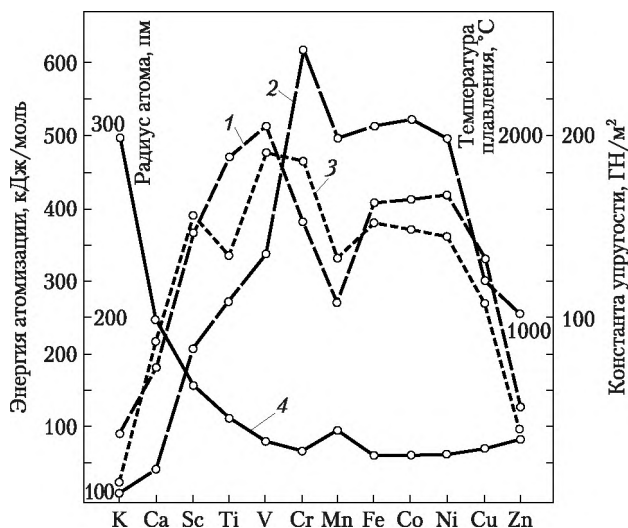
и полностью заполненным  $3d$ -подуровнем



т.е. конфигурации  $3d^5$  и  $3d^{10}$ , обладают повышенной энергетической устойчивостью. В атоме хрома  $3d$ -подуровень заполнен не четырьмя, а пятью электронами, причем один из  $4s$ -электронов «проваливается» на  $3d$ -подуровень. Точно так же свободный атом меди имеет конфигурацию валентных подуровней  $3d^{10}4s^1$ , а не  $3d^93s^2$ . Устойчивость этих конфигураций проявляется в свойствах свободных атомов, ионов и химических соединений.

**Элементное состояние.** Особенности валентных оболочек  $3d$ -металлов сильно сказываются на структуре и физических свойствах их кристаллов и, разумеется, на всех свойствах этих металлов. Участие  $d$ -подуровней в образовании металлических связей проявляется в существовании у каждого из атомов металла большого числа соседних атомов, с которыми он связан металлическими связями. Большинство переходных металлов поэтому имеет плотноупакованные структуры и притом часто не одну, а две структуры с очень близкими энергиями.

Различие энергий атомизации является причиной того, что механические, электрические, тепловые и другие свойства  $3d$ -металлов изменяются в первом переходном ряду очень характерным образом. Проиллюстрируем это на двух характеристиках металлов — их упругости и температурах плавления. Заполнение  $3d$ -подуровня электронами сначала сопровождается постепенным ростом энергии атомизации (рис. 23.1), которая у  $d$ -металлов значительно выше, чем у  $s$ -элементов: калия и кальция. В ряду K, Ca, Sc, Ti, V наблюдается постепенное нарастание констант упругости, которые характеризуют способность металла восстанавливать свою форму при сжатии и растяжении подобно пружине. Параллельно с изменением энергии атомизации в том же ряду увеличивается температура плавления металлов. После хрома в первом переходном ряду число электронов на валентных оболочках становится



**Рис. 23.1. Зависимость энергий атомизации (1), констант упругости (2), температур плавления (3) и радиусов атомов (4) от порядкового номера металла**

слишком большим, и металлические связи и механическая упругость кристаллических металлов медленно ослабевают. У меди и цинка упругость и температуры плавления резко падают. В результате упругость и температуры плавления повторяют характерную кривую изменения энергии атомизации  $3d$ -металлов. Такие свойства, как электрическая проводимость и теплопроводность, тесно связанные с энергией связи в металлах, образуют очень близкие кривые. Но еще примечательнее то, что графики, изображенные на рис. 23.1, почти точно воспроизводят аналогичные зависимости для  $4d$ - и  $5d$ -металлов.

**Металлы — биогенные микроэлементы.** Необходимые для живых организмов металлы, содержание которых в живом веществе не превышает  $10^{-3}\%$ , называют жизненно необходимыми или биогенными микроэлементами. К биогенным микроэлементам из  $d$ -металлов относят *марганец* Mn, *кобальт* Co, *медь* Cu, *цинк* Zn, *молибден* Mo и в меньшей мере *ванадий* V и *хром* Cr.

Металлы-микроэлементы должны обладать определенными свойствами:

- они должны быть достаточно распространенными и достаточно рассеянными, т.е. быть доступными для усвоения из почв и природных вод в любых регионах планеты;

- они должны обладать изменчивостью химических свойств: образовывать комплексы с различными координационными сферами и различными донорными атомами, иметь различные степени окисления сравнимой устойчивости и легко переходить из одной степени окисления в другую.

Эти качества, выраженные у микроэлементов в различной степени, позволяют им в целом выполнять в составе биологически активных соединений реакции и процессы следующих важнейших для клетки типов:

- ферментативный катализ реакций синтеза;
- ферментативный катализ реакций клеточной энергетики;
- процессы переноса электронов, ионов, молекул и молекулярных фрагментов;
- регулирование активности механизмов и систем клетки.

**Химические свойства.** Важнейшими среди них являются следующие особенности, позволяющие рассматривать *d*-металлы как единый блок:

- все *d*-элементы — металлы, отличающиеся от *s*-металлов меньшей восстановительной способностью и иногда химической инертностью;

- для большинства *d*-элементов характерно проявление двух или нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большое число окислительно-восстановительных реакций;

- многие *d*-элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, а в низших — слабо основные;

- самой характерной особенностью *d*-металлов является способность образовывать очень разнообразные комплексные соединения, многие из которых устойчивы в водных растворах;

- в отличие от соединений *s*-металлов большинство соединений *d*-элементов обладает характерными окрасками.

Большая часть этих особенностей будет рассмотрена в следующих параграфах, здесь же изложены общие причины, вызывающие эти особенности.

Первые энергии ионизации, электроотрицательности, металлические и ионные радиусы *3d*-металлов изменяются в узких пределах (табл. 23.2). Хотя табл. 23.2 демонстрирует близость свойств лишь для *3d*-металлов, характеристики *4d*- и *5d*-металлов почти полностью умещаются в интервалы числовых значений, приведенные в табл. 23.2. При этом свойства элементов, расположенных в одной группе, особенно близки.

Характеристики свойств 3d-металлов, кальция и галлия

Свойства	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Энергия ионизации $I_1$ , кДж/моль	590	631	658	650	652	716	759	758	736	745	906	579
Электроотрицательность	1,0	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	2,0	1,65	1,81
Металлический радиус, пм	197	161	145	131	125	137	124	125	125	128	133	122
Ионный радиус катиона $M^{2+}$ , пм	114	—	100	79	82	83	78	74,5	69	73	75	—
Ионный радиус катиона $M^{3+}$ , пм	—	74,5	81	64	61,5	64,5	64,5	61	—	—	—	76
$E^\circ$ полуреакции $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$ , В	-2,79	—	-1,63	-1,18	-0,92	1,17	-0,44	-0,28	-0,23	0,34	0,76	—
$E^\circ$ полуреакции $M^{3+} + 3e^- \rightarrow M$ , В	—	-2,08	—	-0,87	-0,74	—	-0,037	+0,33	—	—	—	-0,53



Сравнение характеристик  $3d$ -металлов с одноименными характеристиками кальция показывает, что у  $3d$ -металлов меньше металлические и ионные радиусы и заметно выше энергии ионизации и электроотрицательности. Поэтому естественна гораздо меньшая восстановительная способность  $3d$ -металлов, которая находит выражение в более положительных значениях стандартных электродных потенциалов.

Таблицы-диаграммы типа 23.3 обладают определенными, общими для всех  $d$ -металлов особенностями:

- существуют не все возможные степени окисления. У железа Fe — элемента 8-й группы достигается наибольшая для  $3d$ -элементов степень окисления +8. У  $4d$ - и  $5d$ -элементов максимальную степень окисления +8 также имеют элементы 8-й группы рутений Ru и осмий Os;

- некоторые электронные конфигурации и соответствующие им степени окисления обладают повышенной устойчивостью. Так, устойчивы все высшие для каждого из  $3d$ -металлов степени окисления от Sc(III) до Mn(VII). Кроме того, устойчивы степени окисления +2 всех  $3d$ -металлов, начиная с  $Mn^{2+}$  и до  $Zn^{2+}$  включительно, а также степени окисления +3 для Sc, Cr, Fe. Таблица 23.3 показывает, что устойчивые степени окисления  $3d$ -металлов образуют две группы: высшие (+4, +5, +6, +7) и низшие (+2, +3) степени окисления.

**Высшие степени окисления.** Начиная с 5-й группы высшие степени окисления переходных металлов стабилизируют

Таблица 23.3

### Известные и устойчивые степени окисления металлов первого переходного ряда

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+1			+1		+1	+1	+1	<u>+1</u>	
+2	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3	+3	
	<u>+4</u>	<u>+4</u>	+4	<u>+4</u>	+4	+4	<u>+4</u>		
		<u>+5</u>	+5	+5		+5			
			<u>+6</u>	<u>+6</u>	+6				
				<u>+7</u>					
					+8				

Подчеркнуты одной чертой наиболее устойчивые степени окисления, а двумя чертами — устойчивые в отсутствие кислорода или воды.

ются только в соединениях с кислородом и фтором. Кислород образует с переходными металлами не только одинарные  $\sigma$ -связи, как фтор, но и кратные связи с перекрыванием вакантных  $d$ -орбиталей металла. Эти связи прочнее, чем одинарные связи с фтором, и поэтому высшие оксиды устойчивее, чем высшие фториды.

В высших степенях окисления переходные металлы теряют все валентные  $s$ - и  $d$ -электроны. Вместе с ними в определенном смысле утрачиваются и специфические свойства  $d$ -металлов.

*Соединения, содержащие переходные металлы в высших степенях окисления, по своим физическим и химическим свойствам очень схожи с аналогичными соединениями  $p$ -элементов тех же групп короткопериодного варианта периодической системы.* Эта аналогия очень наглядно очевидна из сравнения физических и химических свойств высших оксидов  $p$ -элементов третьего периода и  $3d$ -элементов (табл. 23.4). Высшие оксиды  $3p$ - и  $3d$ -элементов физически существенно различаются только цветом: оксиды  $3p$ -элементов бесцветны, а оксиды  $3d$ -элементов окрашены, начиная с  $V_2O_5$ . Структурные же их характеристики очень близки. Близкими оказываются их агрегатные состояния и способность переходить в паробразное состояние.

Сходство в химических свойствах оксидов  $3p$ - и  $3d$ -элементов еще больше: аналогичны формулы оксидов, соответ-

Таблица 23.4

### Физические свойства высших оксидов $3p$ - и $3d$ -элементов

Характеристика	Группа периодической системы				
	13	14	15	16	17
<b><math>3p</math>-элементы</b>					
Формула оксида	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$\gamma\text{-}P_4O_{10}$	$SO_3$	$Cl_2O_7$
Структура	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл из тетраэдров $PO_4$	Молекулярная жидкость	Молекулярная жидкость
Температура плавления, $^{\circ}C$	2072	1710	580	17	4
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный

Характеристика	Группа периодической системы				
	3	4	5	6	7
<b>3d-элементы</b>					
Формула оксида	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Структура	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл из октаэдров VO <sub>6</sub>	Легко сублимируемое кристаллическое вещество	Молекулярная жидкость
Температура плавления, °С	2300	1870	685	197	6
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Оранжевый	Красный	Зеленый

ствующих им гидроксидов, кислот и солей; с ростом порядковых номеров элементов кислотные и окислительные свойства быстро нарастают, а склонность к образованию полимеров уменьшается. Эти изменения происходят так, что аналогичные пары соединений *3p*- и *3d*-элементов имеют совпадающие или близкие качественные характеристики (табл. 23.5).

В группах свойства соединений *d*-элементов с высшими степенями окисления изменяются слабее, чем в переходном ряду.

Таблица 23.5

### Химические свойства высших оксидов *3p*- и *3d*-элементов

Характерные соединения и их свойства	Группа периодической системы				
	3	4	5	6	7
<b>3p-элементы</b>					
Оксид	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Гидроксид или кислота	Al(OH) <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
Кислотно-основные свойства	Амфотерное основание	Очень слабая кислота	Слабая кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота

Характерные соединения и их свойства	Группа периодической системы				
	3	4	5	6	7
Соль гидроксида или кислоты	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaClO}_4$
Окислительно-восстановительные свойства	Не выражены	Не выражены	Очень слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Полимерные формы	Полимер $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Мета-кремниевые кислоты $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$	Мета- и полифосфорные кислоты	Димер $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Нет
<b>3d-элементы</b>					
Оксид	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{CrO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Гидроксид или кислота	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{VO}_4$ не выделена	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{HMnO}_4$
Кислотно-основные свойства	Амфотерное основание	Амфотерное основание	Слабая кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота
Соль, образуемая гидроксидом и кислотой с NaOH	$\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$	$\text{Na}_2\text{TiO}_3$	$\text{Na}_3\text{VO}_4$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{NaMnO}_4$
Окислительно-восстановительные свойства в водном растворе	Не выражены	Не выражены	Слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Существующие полимерные формы	Полимер $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Полимер $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Мета- и поливанадиевые кислоты	Димер $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Нет

**Низшие степени окисления.** Соединения  $3d$ -металлов в их низших степенях окисления с водородом, бором, углеродом, азотом, кремнием и фосфором, как правило, обладают необычными стехиометрией и кристаллической структурой. Их химия представляет интерес в специальных областях, таких, как новая керамика, и здесь рассматриваться не будет. Из бинарных соединений наибольшее общее значение имеют оксиды, сульфиды и галогениды, а также их производные.

**Оксиды, гидроксиды и галогениды.** Оксиды и галогениды  $3d$ -металлов отвечают стехиометрическим формулам  $MO$ ,  $M_2O_3$ ,  $MG_2$  и  $MG_3$  и изредка  $M_2O$  и  $MG$ .

Оксиды  $MO$  образуют все  $3d$ -металлы, кроме скандия. Это кристаллические тугоплавкие вещества. Их окраска чаще всего черная или темная с оттенками,  $ZnO$  — белый. Они нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. Их получают прокаливанием гидроксидов  $M(OH)_2$  или солей летучих кислот, прежде всего карбонатов  $MSO_3$ .

Гидроксиды  $M(OH)_2$  в момент получения — рыхлые студенистые вещества, имеющие разнообразную окраску. Их получают из растворов солей при добавлении сильных оснований. При длительном выдерживании многие гидроксиды  $d$ -элементов приобретают кристаллическую структуру. *Гидроксиды переходных металлов, имеющие состав  $M(OH)_2$ , — чаще всего нерастворимые в воде слабые основания.* Гидроксиды меди  $Cu(OH)_2$  и цинка  $Zn(OH)_2$  амфотерны. Гидроксиды марганца  $Mn(OH)_2$ , никеля  $Ni(OH)_2$ , кобальта  $Co(OH)_2$ , меди  $Cu(OH)_2$  и цинка  $Zn(OH)_2$  легко растворяются в концентрированных растворах аммиака с образованием комплексных соединений, в которых молекулы  $NH_3$  играют роль лигандов.

Оксиды  $M_2O_3$  образуют все  $3d$ -металлы, за исключением никеля и цинка. Устойчивы  $Sc_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Их также получают из солей осаждением гидроксидов  $M(OH)_3$  и последующим прокаливанием. Они представляют собой темные с оттенками или черные кристаллические вещества, нерастворимые в воде и растворимые в кислотах.

Разнообразные по цвету аморфные студенистые гидроксиды  $M(OH)_3$  образуются при добавлении растворов сильных оснований или аммиака к растворам солей, содержащим катионы  $M^{3+}$ . Некоторые из них проявляют амфотерные свойства и легко растворяются не только в растворах кислот, но и в растворах сильных оснований. Гидроксиды металлов, у которых степень окисления  $+3$  неустойчива, легко окисляются.

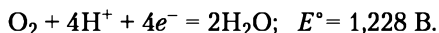
Безводные галогениды  $M\Gamma$ ,  $M\Gamma_2$  и  $M\Gamma_3$   $3d$ -металлов — соли, обладающие разнообразными окрасками, которые в большинстве случаев резко изменяются при образовании кристаллогидратов и растворении в воде вследствие образования координационных сфер, включающих разное число молекул воды и галогенид-ионов.

**Аквакатионы.** В водных растворах вследствие сильной гидратации небольших по размерам двух- и трехзарядных катионов  $d$ -элементов, сопровождающейся образованием двух гидратных оболочек, образуются аквакатионы, представляющие собой комплексные катионы, лигандами в которых служат молекулы воды первичной гидратной оболочки.

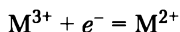
Устойчивость водных растворов, содержащих гидратированные катионы  $d$ -металлов, определяется одновременным протеканием двух процессов: гидролиза и окислительно-восстановительных реакций с водой и растворенным в ней кислородом.

Гидролиз по катиону происходит тем в большей степени, чем меньше радиус негидратированного катиона и чем больше его заряд. В результате гидролиза по катиону растворы солей имеют кислую реакцию.

Многие соединения, содержащие переходные металлы в низких степенях окисления, могут окисляться растворенным в воде кислородом. Окислительные свойства кислорода в кислых растворах солей переходных металлов определяют протеканием полуреакции:



В то же время некоторые катионы  $M^{3+}$ , отличающиеся высокими значениями стандартного окислительно-восстановительного потенциала для полуреакции



сами могут окислять воду до кислорода.

В приведенной ниже схеме охарактеризована устойчивость низших степеней окисления  $3d$ -металлов: устойчивые степени окисления подчеркнуты, прочерк в схеме означает, что соответствующая степень окисления встречается крайне редко или вообще неизвестна:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
—	—	—	—	—	—	+1	—	+1	—
—	+2	+2	+2	<u>+2</u>	+2	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>	<u>+2</u>
<u>+3</u>	+3	+3	<u>+3</u>	+3	<u>+3</u>	+3	+3	—	—

Из этой схемы очевидно, что в содержащей растворенный кислород воде устойчивы восемь катионов  $3d$ -элементов:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Катионы  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  проявляют свойства сильных восстановителей, а катионы  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  и  $Ni^{3+}$  — сильных окислителей.  $Fe^{2+}$  — слабый восстановитель, а  $Fe^{3+}$  — слабый окислитель. Два катиона —  $Ti^{3+}$  и  $V^{3+}$  — могут быть и окислителями, и восстановителями.

Устойчивые аквакатионы  $3d$ -металлов играют ключевую роль в неорганической и бионеорганической химии этих элементов. Их общие характеристики, а также характеристики катионов  $Co^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  приведены в табл. 23.6. Из нее исключен не имеющий биологического значения  $Sc^{3+}$ .

Как очевидно из табл. 23.6, координационная сфера первичной гидратной оболочки почти у всех катионов имеет коор-

Таблица 23.6

**Характеристики некоторых гидратированных катионов  $3d$ -металлов**

Характеристика	Гидратированные катионы								
	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{3+}$
Электронная конфигурация	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$d^3$	$d^5$	$d^6$
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
$\Delta G_{гидратации}$ , кДж/моль	-1901	-1971	-2043	-2115	-2134	-2083	-4610	-4460	—
Среднее время жизни координированных молекул воды, с	$8,7 \times 10^{-8}$	$2,58 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$10^5$	$1,2 \times 10^{-2}$	$10^5$
Координационное число первичной гидратной сферы	6	6	6	6	4	6	6	6	6
Цвет аквакомплекса	Бледно-розовый	Светло-зеленый	Розовый	Зеленый	Синий	Бесцветный	Сине-фиолетовый	Светло-фиолетовый	Синий

динационное число 6. У катионов  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ ,  $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  и  $\text{Zn}^{2+}(d^{10})$  координационные сферы строго октаэдрические, неискаженные. У катионов  $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ ,  $\text{Co}^{3+}(d^6)$  и  $\text{Co}^{2+}(d^7)$  октаэдрические конфигурации слабо искажены. По одной из трех декартовых осей координат две молекулы удалены от катионов на несколько большее расстояние, чем остальные четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  по двум другим координатам. Наконец, у катиона  $\text{Cu}^{2+}$  с  $d^9$ -конфигурацией электронов это удаление двух из шести молекул  $\text{H}_2\text{O}$  настолько велико, что аквакатион меди можно считать плоским квадратом (рис. 23.2).

Различие координационных сфер гидратированных катионов 3d-металлов определяет различную устойчивость и энергии гидратации.  $\Delta G_{\text{гидратации}}$  имеет предсказываемый теорией кристаллического поля для двухзарядных катионов максимум, приходящийся на катион  $\text{Cu}^{2+}$ . Различия в строении координационных сфер сильно сказываются на среднем времени жизни молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в аквакатионах. При сравнимых энергиях гидратации все двухзарядные катионы имеют очень большие скорости обмена координированной воды, и эта скорость закономерно уменьшается в последовательности  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , что соответствует усилению взаимодействия катиона с водой при уменьшающемся радиусе катиона. У катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , однако, эта скорость резко возрастает, так как две удаленные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  связаны с катионом много слабее. У катиона  $\text{Fe}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $d^5$ , несмотря на заряд +3, небольшой радиус и очень большую энергию гидратации, скорость обмена воды сохраняется довольно большой. У катионов же  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  при небольших отличиях в радиусах и энер-

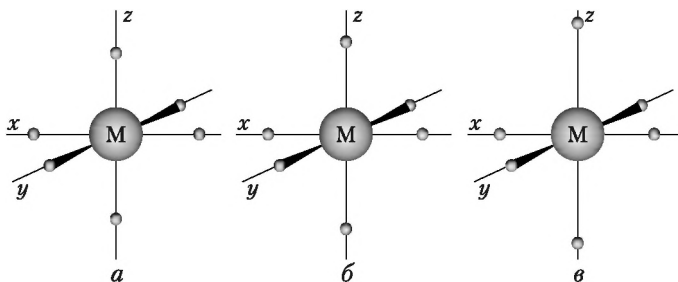


Рис. 23.2. Октаэдрические координационные сферы:

*a* — правильный октаэдр; *б* — слабо искаженный октаэдр;

*в* — сильно искаженный октаэдр

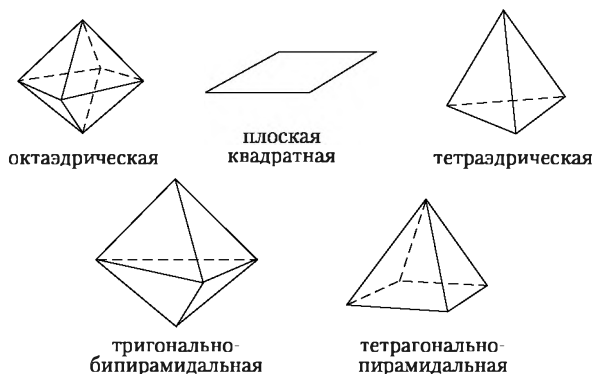


гиях гидратации из-за конфигураций  $d^3$  и  $d^6$  скорости обмена падают так сильно, что эти два аквакатиона становятся кинетически инертными, т.е. они обменивают воду своих координационных сфер очень медленно (и другие лиганды тоже).

Способность быстро обменивать воду и лиганды — необходимое условие кинетической эффективности ферментов, незаменимой составной частью которых являются катионы некоторых  $d$ -элементов. Обмен лигандов чаще всего происходит путем отщепления одной молекулы воды, это дает возможность другому лиганду занять вакантное координационное место.

Двух- и трехзарядные аквакатионы  $3d$ -металлов существуют в водных растворах и в кристаллогидратах многих солей, таких, как: хлориды, бромиды, иодиды, нитраты и соли других однозарядных анионов, а также сульфаты. Эти соли, как правило, хорошо растворяются в воде. Помимо растворимых существует большое число малорастворимых солей  $3d$ -металлов с анионами многоосновных кислот, например карбонаты, очень разнообразные силикаты, сульфиды, фосфаты и т.п.

**Комплексные соединения.** Катионы  $3d$ -металлов образуют координационные сферы, которые имеют следующие конфигурации:



Типичные для различных катионов координационные сферы показаны в табл. 23.7. Для многих катионов характерно существование геометрически различных координационных сфер. Этот факт очень важен, так как координационные сферы, имеющие разную форму, но примерно одинаковую устойчивость легко обмениваются лигандами. Это одна из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений  $d$ -элементов.

**Часто встречающиеся координационные сферы  
катионов 3d-металлов**

Координационные числа	Катионы, их электронные конфигурации и координационные сферы									
	Катионы $M^{2+}$									
	$Ti^{2+}$ $d^2$	$V^{2+}$ $d^3$	$Cr^{2+}$ $d^4$	$Mn^{2+}$ $d^5$	$Fe^{2+}$ $d^6$	$Co^{2+}$ $d^7$	$Ni^{2+}$ $d^8$	$Cu^{2+}$ $d^9$	$Zn^{2+}$ $d^{10}$	
6										
5										
4				 		 	 	 	 	
	Катионы $M^{3+}$									
	$Ti^{3+}$ $d^1$	$V^{3+}$ $d^2$	$Cr^{3+}$ $d^3$	$Mn^{3+}$ $d^4$	$Fe^{3+}$ $d^5$	$Co^{3+}$ $d^6$	$Ni^{3+}$ $d^7$	$Cu^{3+}$ $d^8$		
	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$		
6										
5										
4										

Геометрия координационных сфер комплексных соединений  $d$ -элементов, энергии их связей и устойчивость в водных растворах, а также другие их характеристики определяются природой катионов и лигандов.

Природа катиона проявляется в трех факторах: величине заряда катиона, его радиусе и его электронной конфигурации.

С увеличением заряда катиона резко возрастает прочность координационных сфер в водных растворах, что проявляется в увеличении числовых значений констант устойчивости (в табл. 23.8 приведены логарифмы этих величин  $\lg K_{уст}$ ). Для примера можно сравнить константы устойчивости координационных сфер катионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Уменьшение ионного радиуса комплексообразователя также способствует повышению устойчивости комплексного соединения, что хорошо прослеживается в ряду катионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Вли-

**Устойчивость координационных сфер катионов 3d-металлов**

Характеристика	Катион $M^{2+}$								
	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{3+}$
Электронная конфигурация	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$d^3$	$d^5$	$d^6$
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
$\lg K[M(OH)]^{(z-1)+}$	3,3	3,9	4,4	4,6	6,47	4,4	10,1	11,87	—
$\lg K[M(NH_3)]^{z+}$	0,8	1,4	2,11	2,79	4,15	2,37	—	—	7,3
$\lg K[M(C_2O_4)]^{(z-2)+}$ (один хелатный цикл)	3,82	3,05	4,7	5,3	6,7	4,85	5,34	9,4	—
$\lg K[M(ЭДТА)]^{(4-z)+}$ (пять хелатных циклов)	13,5	14,4	16,1	18,4	18,9	16,6	23,4	24,23	40,6
$\lg K[M - \text{глицин}]^{(z-1)+}$ (один хелатный цикл)	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52	—	—	—
$\lg K[M - \text{гистидин}]^{(z-1)+}$ (два хелатных цикла)	3,2	—	6,7	8,4	10,1	6,3	—	—	—
$\lg K[M - \text{цистеин}]^{(z-1)+}$ (один хелатный цикл)	5,8	7,7	9,4	10,8	—	9,2	—	18	—

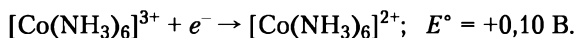
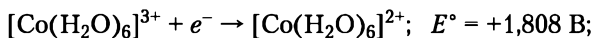
яние электронной конфигурации, объясняемое теорией кристаллического поля, наглядно проявляется в ряду  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , в котором наибольшей устойчивостью обладают координационные сферы катиона  $Cu^{2+}$ , имеющего электронную конфигурацию  $d^9$ .

Повышенную устойчивость координационной сфере придают бидентатные и полидентатные лиганды (оксалат-ионы, этилендиаминтетраацетат-ионы и анионы аминокислот). Прочность комплексных соединений с анионами аминокислот возрастает в ряду: глицин, гистидин, цистеин.

*Существенное свойство координационных сфер двухзарядных катионов 3d-металлов — кинетическая лабильность, т.е. большая скорость их образования и диссоциации.* Координационные сферы двухзарядных катионов с монодентатными О- и N-донорными лигандами обычно обменивают лиганды на молекулы воды за доли секунды. Наличие у катиона электронных конфигураций  $d^3$  или  $d^6$  и специфика лиганда могут сильно снизить скорость диссоциации внутренней координационной сферы в воде. Например, широко применяемые гексацианоферраты(II) и (III) —  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  — проявляют кинетическую инертность вследствие образова-

ния очень прочных связей катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с цианид-ионом  $\text{CN}^-$ , являющимся С-донорным лигандом.

Образование донорно-акцепторных связей повышенной прочности характерно также для катионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . Прочность этих связей стабилизирует неустойчивую степень окисления +3 катиона  $\text{Co}^{3+}$ , который благодаря этому образует большое число устойчивых комплексных соединений. Это очевидно из резкого различия стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем, состоящих из комплексных катионов, в которых комплексообразователями служат катионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , а лигандами — молекулы воды и аммиака:

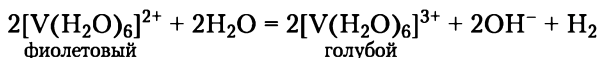


Аквакатион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  — сильный окислитель, он легко окисляет воду до кислорода. Катион гексамминкобальта(III) устойчив в водных растворах.

## 23.2. Ванадий

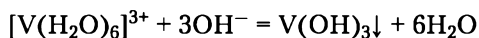
Ванадий V — серебристо-серый тугоплавкий металл. Он отличается высокой химической стойкостью: при комнатной температуре не взаимодействует с воздухом, водой, растворами щелочей и разбавленными растворами кислот. При нагревании он интенсивно реагирует с кислородом (с образованием  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и галогенами, образуя в порядке ослабления окисляющей способности галогенов соединения с уменьшающимися степенями окисления:  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VBr}_3$  и  $\text{VI}_3$ . Известны все возможные бинарные галогениды ванадия в степенях окисления +2, +3 и +4 (за исключением тетраиодида ванадия). В ряду оксидов ванадия  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  по мере увеличения степени окисления возрастает их устойчивость и усиливаются кислотные свойства.

**Соединения ванадия(II).** Степень окисления +2 у ванадия наименее устойчива. Все соединения, содержащие  $\text{V}^{2+}$ , проявляют свойства сильных восстановителей, в растворах они окисляются водой с выделением водорода. Так, октаэдрический катион гексаакваванадия(II) медленно превращается в катион гексаакваванадия(III), имеющий такую же геометрическую конфигурацию:



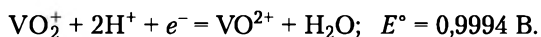
Кислород окисляет соединения и  $\text{V}^{2+}$ , и  $\text{V}^{3+}$ .

**Соединения ванадия(III).** Катион  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  устойчив только в не содержащих кислорода кислых растворах. В этих условиях  $V^{3+}$  образует довольно большое число комплексных соединений, в том числе такие, в которых лигандами служат анионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и анионы аминокислот. При действии щелочей и водного раствора аммиака на растворы солей  $V^{3+}$  образуется гидроксид  $V(OH)_3$ :



**Соединения ванадия(IV).** Соединения, содержащие ванадий в степени окисления +4, не окисляются кислородом. Катион  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  обычно записывают упрощенно как  $VO^{2+}$  и называют *катионом ванадила*. Он устойчив в водных растворах при  $pH < 3$ . При более высоких значениях pH образуется нерастворимый в воде и проявляющий амфотерные свойства *дигидроксид-оксид ванадия*  $VO(OH)_2$ . Катион ванадила образует многочисленные комплексные соединения.

**Соединения ванадия(V).** Соединения ванадия в максимальной для него степени окисления +5 проявляют окислительные свойства. Например, для существующего в кислой среде *катиона диоксованадия(V)*  $VO^+$  характерно большое положительное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала:



При нагревании кислых растворов, содержащих катионы  $VO_2^+$ , в виде осадка выделяются имеющие переменный состав гидраты  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . *Пентаоксид диванадия* [оксид ванадия(V)]  $V_2O_5$  — кислотный оксид. Его водный раствор имеет кислую реакцию, он взаимодействует с сильными основаниями с образованием *ванадатов*. В сильнощелочных растворах существует имеющий форму тетраэдра *ортованадат-ион*  $VO_4^{3-}$ . При подкислении растворов, содержащих ортованадат-ионы, происходит их конденсация, в результате которой образуются ионы  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , а при длительном хранении и нагревании выпадают осадки *поливанадатов*, имеющих сложный состав (например,  $KV_3O_8$  или  $K_3V_5O_{14}$ ) и сложную структуру. При кипячении раствора, содержащего анион  $VO_4^{3-}$ , образуются *метаванадат-ионы*  $(VO_3)_n^{n-}$ , которые имеют цепочечную структуру. В целом тип образующегося ванадата зависит от температуры и кислотности раствора.

**Ванадий в природе.** В настоящее время не доказано, что ванадий является жизненно необходимым элементом для

высших растений. Однако он необходим для роста и развития некоторых бактерий и служит стимулятором процесса фотосинтеза в зеленых водорослях. Предполагают, что он может частично замещать молибден в качестве переносчика азота при его фиксации клубеньковыми бактериями. В поверхностных пресных водах ванадий присутствует главным образом в виде  $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ . Гуминовые и фульвокислоты восстанавливают ванадий до катиона ванадила  $\text{VO}^{2+}$  и связывают его в комплексные соединения, в которых донорными атомами служат атомы кислорода карбоксильных и фенол-гидроксильных групп, а также атомы азота. Растения легко поглощают растворимые соединения ванадия. В растениях ванадий присутствует в виде  $\text{VO}^{2+}$ . Ванадий в степени окисления +5 может быть ингибитором ферментов. В организмах человека и животных ванадий находится в основном внутри клеток в виде катиона  $\text{VO}^{2+}$ , связанного различными внутриклеточными лигандами, главным образом фосфат-ионами.

При нормальном содержании ванадия в почвах случаи его фитотоксичности не отмечены, но в экспериментах показано, что при повышенных концентрациях он крайне опасен для высших растений. В повышенных концентрациях соединения ванадия токсичны для человека, теплокровных животных и гидробионтов и проявляют мутагенные свойства.

Однако в последние годы установлено, что *в очень небольших концентрациях ванадий является жизненно необходимым микроэлементом для человека и животных*. Дневная потребность в ванадии составляет 6—63 мкг. Недостаток ванадия вызывает замедление роста у детей и молодняка животных, аномалии скелета, ускоренное развитие атеросклероза и диабета, уменьшение противоопухолевого иммунитета, снижение способности к воспроизводству и повышенную смертность потомства. Тем не менее использование препаратов, содержащих соединения ванадия, категорически запрещено беременным женщинам, так как доказано, что этот элемент может быть токсичным для плода и вызывать уродства.

### 23.3. Хром и молибден

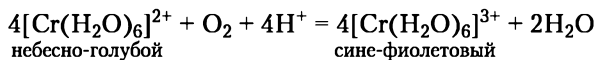
Хром Cr, молибден Mo, а также вольфрам W и сиборгий Sg образуют 6-ю группу периодической системы. Хром и молибден обладают биологической активностью, поэтому ниже описаны свойства этих элементов. Вольфрам по химическим свойствам очень близок к молибдену, но в отличие от него не

является жизненно необходимым микроэлементом, поэтому особенности его свойств здесь не рассмотрены. Сиборгий — искусственно синтезированный элемент. Получены соединения, подтверждающие сходство его химических свойств со свойствами других элементов 6-й группы: это устойчивые летучий диоксид-дихлорид сиборгия  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$  и катион аквапентагидрокосиборгия  $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$ .

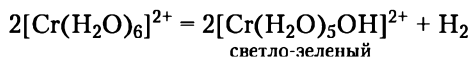
**Хром.** Это голубовато-белый, твердый, блестящий металл. Благодаря яркому блеску, высокой устойчивости к коррозии и истиранию его широко используют для нанесения защитно-декоративных хромовых покрытий.

*При обычных температурах хром устойчив к окислению кислородом воздуха и к воздействию воды.* При нагревании до  $300^\circ\text{C}$  он сгорает в кислороде с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при высоких температурах реагирует с галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием и бором. Хром растворяется в хлороводородной и разбавленной серной кислотах. Концентрированные азотная, ортофосфорная и хлорная кислоты пассивируют его. С растворами сильных оснований хром не реагирует.

**Соединения хрома(II).** Как и у ванадия в степени окисления +2, соединения  $\text{Cr}^{2+}$  — сильные восстановители. Они неустойчивы в присутствии воды и кислорода. Например, октаэдрический аквакатион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , имеющий электронную конфигурацию  $d^4$ , в растворах быстро окисляется кислородом:

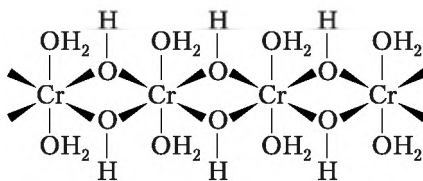


В отсутствие кислорода он медленно восстанавливает воду с выделением водорода:



**Соединения хрома(III).** В отличие от ванадия соединения хрома в степени окисления +3 наиболее устойчивы.

Октаэдрический аквакатион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , в котором хром имеет электронную конфигурацию  $d^3$ , существует только в кристаллических солях и в кислых растворах. При добавлении щелочей к растворам солей  $\text{Cr}^{3+}$  образуется малорастворимый студенистый осадок гидратированного гидроксида хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество — полимер с гидроксильными мостиками между атомами хрома:



Его цвет (голубой, зеленый или фиолетовый) и химическая активность определяются условиями осаждения. *Гидроксид хрома(III)* — *амфотерное основание*. Он взаимодействует как с растворами кислот с образованием аквакатионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , так и с растворами щелочей с образованием гексагидроксохромат(III)-ионов  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  зеленого цвета.

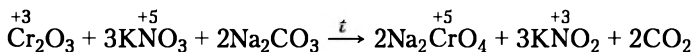
Обезвоживание  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  можно упрощенно описать следующей схемой:



Триоксид дихрома [оксид хрома(III)]  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — порошок зеленого цвета. Он малоактивен в химическом отношении: не растворяется в воде, не взаимодействует с растворами щелочей и очень медленно реагирует с сильными кислотами. Его используют для получения металлического хрома, в качестве пигмента для стекла и керамики и для изготовления полировальных паст.

Катион  $\text{Cr}^{3+}$  образует прочные координационные сферы со многими монодентатными лигандами, в том числе с тиоцианат-ионами  $\text{SCN}^-$ , фторид-ионами  $\text{F}^-$ , молекулами аммиака с разнообразными полидентатными лигандами. Все эти координационные сферы кинетически инертны: они медленно образуются и медленно диссоциируют. Для  $\text{Cr}^{3+}$  характерно образование многоядерных комплексов, в которых  $\text{SCN}^-$  и  $\text{NH}_2^-$  могут служить мостиками между атомами хрома.

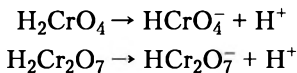
*Соединения  $\text{Cr}^{3+}$  — слабые восстановители и слабые окислители.* Действуя очень сильными восстановителями, можно осуществить превращение  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ . При взаимодействии с сильными окислителями соединения  $\text{Cr}^{3+}$  окисляются с образованием веществ, содержащих хром в степени окисления +6. Например, при сплавлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с нитратом калия и карбонатом натрия образуется хромат натрия:



**Соединения хрома(VI).** Важнейшие среди них *хроматы* — соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . В растворе существу-

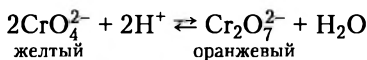


ет равновесие между хромовой и дихромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислотами. Обе кислоты существуют только в водных растворах и обе сильные по первой ступени диссоциации:

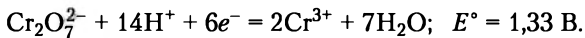


По второй ступени они диссоциируют как слабые кислоты.

Хроматы щелочных металлов и магния хорошо растворимы в воде. Их растворы имеют щелочную реакцию из-за гидролиза по аниону. В растворах солей хромовой кислоты существуют тетраэдрические *хромат-ионы*  $\text{CrO}_4^{2-}$ , устойчивые только при  $\text{pH} > 7$ . При подкислении растворов хроматов образуются дихроматы:



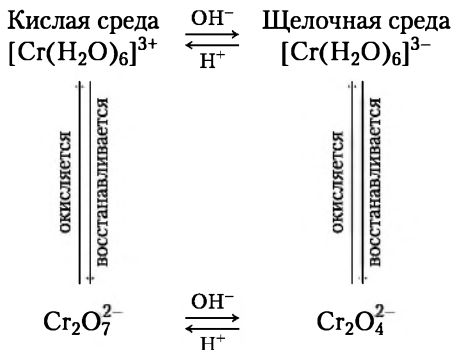
Дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  состоит из двух тетраэдров  $\text{CrO}_4$ , соединенных общим атомом кислорода. Хорошо растворимы в воде *дихроматы* щелочных, щелочноземельных и большинства тяжелых металлов. В кислых растворах дихроматы проявляют свойства сильных окислителей:



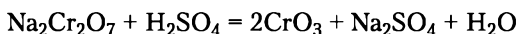
*Хромовую смесь*, состоящую из дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и концентрированной серной кислоты, используют в химических лабораториях для мытья посуды. Хроматы в щелочной среде — более слабые окислители:



Обобщить окислительно-восстановительные свойства соединений хрома в степенях окисления +3 и +6 в кислой и щелочной среде можно при помощи следующей схемы.



При взаимодействии дихромата натрия с концентрированной серной кислотой образуется *триоксид хрома*  $\text{CrO}_3$ :



Это гигроскопичное вещество темно-красного цвета, кристаллы которого состоят из цепей, образованных тетраэдрами  $\text{CrO}_4$ . *Триоксид хрома* — *сильный окислитель и кислотный оксид*, при его растворении в воде образуются хромовая и дихромовая кислоты. Он очень токсичен.

**Хром в природе.** Хром необходим для жизнедеятельности человека и животных в очень малых количествах. В человеческом организме содержится примерно 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. Установлено его участие в метаболизме глюкозы и холестерина, по биологической роли он родственен инсулину. Биологически активное соединение хрома охарактеризовано как фактор толерантности глюкозы. Потребность в этом элементе составляет 500—200 мкг в сутки. Участие хрома в обмене веществ в растениях не доказано.

В природе наиболее распространенным минералом хрома является устойчивый к выветриванию хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Соединения хрома и металлический хром чрезвычайно широко используются в промышленности. Это приводит к загрязнению окружающей среды главным образом соединениями хрома в степенях окисления +3 и +6. В биологических системах и в почвах хром обычно восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$  и образует при pH 7 инертные многоядерные комплексные соединения, менее токсичные и менее подвижные, чем соединения хрома(VI). Однако в водопроводной воде, содержащей окислители (хлор и озон), сравнительно малотоксичный  $\text{Cr}^{3+}$  окисляется с образованием более токсичных соединений хрома в степени окисления +6. Попадая в организм человека, соли хрома(VI) легко транспортируются в клетки, достигают ДНК и реагируют с ней, связывая фосфатные группы. В результате возникают генетические изменения, которые могут быть причиной образования опухолей. Таким образом, соединения хрома проявляют канцерогенные свойства. Имеются также данные о токсичности хрома для пастбищных животных в случае его высокого содержания в травах, обусловленного применением обогащенных этим металлом сточных вод. Симптомы фитотоксичности хрома проявляются в увядании надземной части и повреждении корневой системы растений.

**Молибден.** Это светло-серый тугоплавкий металл. Ему свойственно сочетание высокой твердости и жаропрочности,

благодаря которому он незаменим в производстве высокотемпературных конструкционных материалов, используемых в авиационной, ракетной и атомной технике, а также в химическом машиностроении.

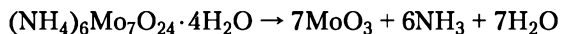
*Химически молибден гораздо менее активен, чем хром.* Он устойчив на воздухе при комнатной температуре. На холоду реагирует только с фтором. При высоких температурах окисляется кислородом до триоксида молибдена  $\text{MoO}_3$ , взаимодействует с хлором, бромом, серой, азотом, углеродом и кремнием, образуя соответствующие бинарные соединения. Молибден не реагирует с водородом и иодом.

При обычных температурах на молибден не действуют разбавленные кислоты и растворы сильных оснований. Он очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой и расплавленными щелочами. Более энергично он взаимодействует со смесями кислот:  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  («царская водка»),  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ .

В отличие от хрома молибден проявляет единственную устойчивую степень окисления. Она равна +6. Существуют также соединения, в которых молибден имеет степени окисления от +2 до +5.

**Соединения молибдена(VI).** В водных растворах существуют тетраэдрические *молибдат-ионы*  $\text{MoO}_4^{2-}$ . В отличие от хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  *молибдат-ионы — слабые окислители.* При уменьшении pH сначала образуются гидромolibдат-ионы  $\text{HMoO}_4^-$ , а затем имеющие сложный состав и строение изополи-анионы: гептамолибдат-ион  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , тетрамолибдат-ион  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ , октамолибдат-ион  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ . Почти все многоядерные кислородсодержащие ионы молибдена построены из октаэдров  $\text{MoO}_6$ , соединенных ребрами (рис. 23.3). Все перечисленные анионы образуют соли, которые объединяют под общим названием *молибдаты*. Мономолибдаты щелочных металлов (например,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и магния  $\text{MgMoO}_4$  хорошо растворимы в воде. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов.

При разложении тетрагидрата гептамолибдата аммония образуется триоксид молибдена  $\text{MoO}_3$  — бесцветное с зеленоватым оттенком кристаллическое вещество:



Триоксид молибдена плохо растворяется в воде, взаимодействует с растворами сильных оснований и аммиака с образованием солей — молибдатов.

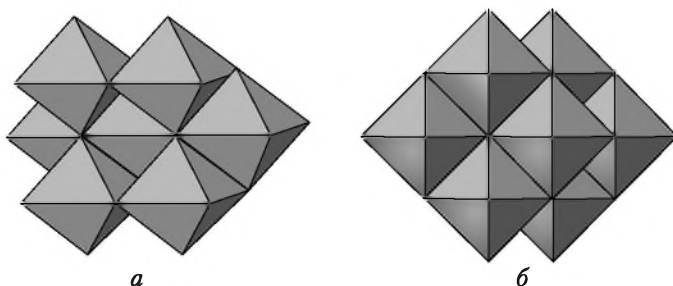


Рис. 23.3. Структуры многоядерных кислородсодержащих ионов молибдена:

$a - \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ;  $b - \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

Молибденовая кислота не выделена. Однако при сильном подкислении растворов молибдатов получены соединения состава  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Для молибдена характерно образование *гетерополисоединений*. Наиболее известные из них включают в свой состав гетерополион  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , который называется 40-оксододекамолибдофосфат-ион. Сложное название говорит о том, что в его состав входят 40 атомов кислорода (40-оксо), 12 атомов молибдена (додекамолибдо) и один атом фосфора (фосфат). Этот гетерополион построен из 12 октаэдров  $\text{MoO}_6$ , соединенных вершинами и ребрами таким образом, что в центре иона имеется тетраэдрическая полость, занятая атомом фосфора. Кроме фосфора, роль гетероатома могут играть атомы по меньшей мере еще 35 элементов. Образование желтого кристаллического осадка 40-оксододекамолибдофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  используется в аналитической химии для определения фосфат-ионов.

**Молибден в природе.** Молибден — жизненно важный микроэлемент для всех организмов. Он входит в состав ферментов нитрогеназы и нитратредуктазы, которые участвуют в фиксации азота и в восстановлении нитрат-ионов, а также присутствует в оксидазах. В ферментах молибден играет роль переносчика электронов.

Важнейший из минералов молибдена — молибденит  $\text{MoS}_2$ . При выветривании молибденсодержащих горных пород выделяются молибдат-ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ , преобладающие в нейтральных и умеренно щелочных растворах, и гидромolibдат-ионы  $\text{HMoO}_4^-$ , существующие в кислых растворах.

По поведению в почвах молибден отличается от других микроэлементов. Его подвижность и соответственно доступ-

ность растениям в щелочных почвах выше, чем в кислых. В условиях кислых почв молибден часто становится труднодоступным для растений. При взаимодействии молибдат-ионов с гидроксидом железа(III) может образоваться малорастворимый молибдат железа(III)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (минерал такого состава называется молибдит).

Для повышения доступности молибдена проводят известкование почв и вносят *молибденовые микроудобрения*. В качестве молибденовых удобрений используют молибдат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , молибдат аммония-натрия  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$ , а также содержащие молибден отходы электроламповых и других производств. Их вносят в виде водного раствора или в смеси с макроудобрениями, например суперфосфатом. При внесении молибденовых удобрений, особенно для некорневой подкормки растений, следует учитывать токсичность этого элемента для животных.

Особенно большую потребность в молибдене испытывают азотфиксирующие микроорганизмы. Растения поглощают молибден в основном в виде молибдат-ионов. Интенсивность поглощения молибдена растениями возрастает при повышении pH почвы. Растения семейства бобовых способны накапливать значительные количества молибдена.

Так как важнейшая функция молибдена в растениях — участие в процессе восстановления нитрат-ионов, то при недостатке молибдена в растениях появляются симптомы азотной недостаточности.

В организмах животных молибден входит в состав таких ферментов, как ксантиноксидаза, альдегидоксидаза и сульфатоксидаза. Потребность организмов животных и человека в молибдене невелика. Повышенное содержание молибдена в природе вредно сказывается на здоровье людей и животных, хотя он и считается умеренно токсичным элементом. Существуют природные биогеохимические провинции, обогащенные молибденом. У жвачного скота, питающегося кормами, обогащенными молибденом, в условиях недостатка меди возникают опухоли, появляются изменения скелета. У человека при диете с таким же соотношением молибдена и меди проявляются симптомы подагры.

Загрязнение окружающей среды молибденом в связи с ограниченной сферой применения этого металла не носит массового характера и связано главным образом с предприятиями металлургической промышленности, производящими молибденсодержащие стали.

## 23.4. Марганец

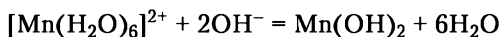
Марганец Mn — серебристо-белый металл, более хрупкий и твердый, чем железо. Большую часть производимого в мире марганца используют в металлургии. Его применяют для удаления из стали кислорода и серы. Он входит в состав сталей, сплавов алюминия и магния, придавая им прочность, твердость, устойчивость к коррозии.

*Марганец проявляет довольно высокую химическую активность.* При нагревании он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и другими неметаллами с образованием соответствующих бинарных соединений. Марганец не реагирует с водородом.

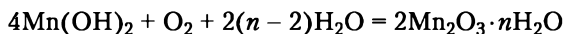
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов марганец находится выше водорода (см. табл. 12.3). Он взаимодействует с водой: при комнатной температуре медленно, при повышении температуры скорость реакции возрастает. Марганец легко растворяется как в разбавленных неокисляющих кислотах (например, в хлороводородной), так и в кислотах-окислителях (например, в азотной) с образованием солей  $Mn^{2+}$ .

**Соединения марганца(II).** Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения марганца в степени окисления +2. Катион  $Mn^{2+}$  (так же, как и  $Cr^{2+}$ ) имеет устойчивую электронную конфигурацию  $d^5$ , соответствующую наполовину заполненному  $3d$ -подуровню. Довольно устойчивый к окислению в водных растворах аквакатион  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  имеет форму неискаженного октаэдра и окрашивает растворы в бледно-розовый цвет. Он входит в состав многих кристаллогидратов, которые можно получить из растворов хорошо растворимых солей, например:  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Молекулы воды аквакатиона  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  могут замещаться в растворах другими лигандами с образованием непрочных координационных сфер, например:  $[Mn(H_2O)_5Cl]^+$ ,  $[Mn(H_2O)_5NH_3]^{2+}$ ,  $[Mn(H_2O)_4SO_4]^0$ . Малая прочность координационных сфер катиона  $Mn^{2+}$  объясняется его большими размерами.

При повышении pH растворов солей  $Mn^{2+}$  до 8,7 из них выпадает белый осадок практически нерастворимого в воде гидроксида марганца(II)  $Mn(OH)_2$ :

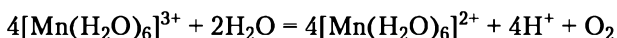


$\text{Mn}(\text{OH})_2$  в отличие от  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  легко окисляется кислородом:

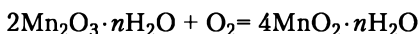


*Гидроксид марганца(II) — слабое амфотерное основание с преобладанием основных свойств.* Он легко взаимодействует с кислотами, с основаниями же при обычных условиях не реагирует. Полученные при нагревании гидроксида марганца(II) со щелочами соли, содержащие гексагидроксоманганат(II)-ионы  $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{4-}$ , полностью разрушаются в воде.

**Соединения марганца(III).** Аквакацион  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в водных растворах неустойчив. Окисляя воду до кислорода, сам он восстанавливается до гексааквамарганца(II):



Образующийся при окислении гидроксида марганца(II) гидратированный оксид марганца(III)  $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  бурого цвета медленно окисляется кислородом:



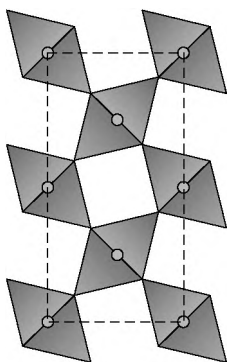
При высушивании  $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  получают метагидроксид  $\text{MnO}(\text{OH})$ . В природе  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  образует минерал браунит, а  $\text{MnO}(\text{OH})$  — минерал манганит. Марганец в степени окисления +3 входит также в состав пурпурно-красного оксида  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , формулу которого можно записать как  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ .

**Соединения марганца(IV).** Важнейшее соединение марганца в степени окисления +4 — диоксид марганца [оксид марганца(IV)]  $\text{MnO}_2$ . Это твердое вещество черно-бурого цвета. Он образует несколько кристаллических модификаций. Из них наиболее устойчива  $\beta$ -модификация, образующая в природе минерал пиролюзит. Как и другие модификации  $\text{MnO}_2$ , пиролюзит имеет сложную структуру. Она построена из цепочек октаэдров  $\text{MnO}_6$ , соединенных вершинами (рис. 23.4).

Хотя состав диоксида марганца принято описывать формулой  $\text{MnO}_2$ , на самом деле это нестехиометрическое соединение. В его кристаллических решетках всегда наблюдается недостаток кислорода.

При обычных условиях  $\text{MnO}_2$  практически нерастворим в воде и не вступает в кислотно-основные реакции в водных растворах. Тем не менее *диоксид марганца — амфотерный оксид*, так как известны, с одной стороны, фторид  $\text{MnF}_4$  и сульфат марганца(IV)  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , а с другой стороны, манганаты(IV), например  $\text{CaMnO}_3$ .





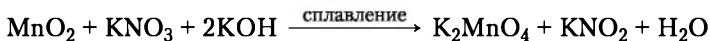
**Рис. 23.4. Структура пиролюзита ( $\beta\text{-MnO}_2$ ):**

октаэдры  $\text{MnO}_6$  расположены так, что видно только две их грани; кружками обозначены атомы марганца, ядра атомов кислорода находятся на пересечении сплошных линий; прерывистой линией показана плоскость, в которой лежат атомы марганца

*Диоксид марганца — сильный окислитель, но может проявлять и восстановительные свойства.* Например, он окисляет хлороводородную кислоту, восстанавливаясь до  $\text{Mn}^{2+}$ :

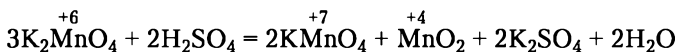


а при взаимодействии с более сильными, чем он сам, окислителями, например нитратом калия,  $\text{MnO}_2$  окисляется:



Диоксид марганца входит в состав сухих гальванических элементов.

**Соединения марганца(VI).** Степень окисления +6 марганец проявляет только в манганат(VI)-ионах  $\text{MnO}_4^{2-}$ , окрашенных в темно-зеленый цвет. Этот анион устойчив только в сильнощелочных растворах. В слабощелочной, а тем более в нейтральной и кислой среде происходят реакции диспропорционирования:



Манганат(VI)-ионы могут быть как окислителями, так и восстановителями.

**Соединения марганца(VII).** Степень окисления +7 марганец проявляет в имеющих форму правильного тетраэдра перманганат-ионах  $\text{MnO}_4^-$ . Водные растворы, содержащие эти анионы, окрашены в фиолетовый цвет. *Перманганат-ион — сильный окислитель.* Его окислительная способность уменьшается с ростом pH растворов, в которых протекает реакция, о чем свидетельствуют значения стандартных электродных потенциалов, приведенные в табл. 23.9.



**Окислительные свойства перманганат-иона в разных средах**

Среда	Уравнение полуреакции	Потенциал $E^\circ$ , В
Кислая	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Нейтральная	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
Щелочная	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

Важнейшая из солей, в состав которых входят перманганат-ионы, — *перманганат калия*  $\text{KMnO}_4$ . Это кристаллическое вещество темного, почти черного цвета.  $\text{KMnO}_4$  хорошо растворяется в воде. Водные растворы перманганата калия неустойчивы и разлагаются, в особенности при подкислении и на свету:



Перманганат калия — соль сильной марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$ , поэтому он не гидролизуетсся в водном растворе.

**Марганец в природе.** *Марганец играет важную роль в жизнедеятельности всех организмов.* По содержанию в земной коре (0,1%) он превосходит все тяжелые металлы и уступает только железу. Марганец образует крупные месторождения, важнейшим минералом которых является пиролюзит  $\text{MnO}_2$ . В почвах марганец присутствует в виде оксидов и гидроксидов, которые могут образовывать самостоятельные конкреции, характеризующиеся концентрическим строением и различными диаметрами, или осаждаться на других почвенных частицах. В почвенных растворах марганец находится в виде аквакатионов или других комплексных ионов. Содержащийся в почвах марганец не только жизненно необходим растениям, но он также контролирует поведение ряда других питательных микроэлементов, оказывая существенное влияние на окислительно-восстановительный потенциал почв и их pH. Растения активно поглощают марганец в виде аквакатиона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Он не образует нерастворимые комплексные соединения с органическими лигандами и быстро переносится в растениях от корней к листьям. Наиболее важная функция марганца в растении — участие в окислительно-восстановительных реакциях. Он входит в состав ферментов: аргиназы и фосфотрансферазы, а также ферментного комплекса  $\text{H}_2\text{O}$ -дегидрогеназы. Дегидрогеназы изолимонной и яблочной кислот — ферменты, без которых не может работать цикл Кребса — один из важнейших биохимических циклов любой живой клетки, вырабатывающий энергию и запасующий ее в адено-

зинтрифосфате. Для восполнения недостатка марганца в почвах вносят *марганцевые удобрения*. Чаще всего это пентагидрат сульфата марганца  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , водный раствор которого используют для некорневых подкормок и обработки семян. Эту же соль добавляют в макроудобрения (суперфосфаты и аммофос) на конечных стадиях их производства, перед гранулированием. Применяют также марганцевый шлам — отход металлургических обогащательных фабрик.

Учитывая высокое природное содержание марганца в почвах (в среднем около 600—900 мг/кг), его не относят к металлам, загрязняющим почвы. Однако при продолжительном использовании сточных вод, содержащих большие количества этого элемента, он может оказывать токсическое воздействие на некоторые виды растений.

Недостаток марганца у животных приводит к ухудшению роста костей и понижению репродуктивной функции. Соединения  $\text{Mn}^{2+}$  малотоксичны, перманганаты токсичны вследствие их высокой окислительной способности. Отравления соединениями марганца связаны, как правило, только с профессиональной деятельностью людей.

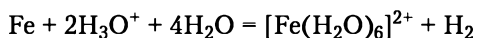
## 23.5. Железо

Железо Fe в химически чистом состоянии представляет собой блестящий серебристо-белый, мягкий и ковкий металл. При обычных температурах существует  $\alpha$ -Fe, являющееся *ферромагнетиком*. К ферромагнетикам наряду с  $\alpha$ -Fe относятся также никель, кобальт и некоторые редкоземельные металлы. Главная особенность всех ферромагнетиков — самопроизвольная намагниченность, которая возникает в результате особого взаимодействия неспаренных электронов  $d$ -подуровней их атомов. В результате такого взаимодействия эти электроны имеют параллельные спины и, следовательно, параллельные магнитные моменты. При температуре 769°C  $\alpha$ -Fe теряет ферромагнитные свойства и превращается в  $\beta$ -Fe, которое отличается от  $\alpha$ -формы только магнитными свойствами: оно парамагнитно. При еще более высоких температурах существуют  $\gamma$ -Fe и  $\sigma$ -Fe, которые отличаются своими кристаллическими структурами и физическими свойствами от  $\alpha$ -Fe.

*При обычных температурах железо — средний по химической активности металл.* В сухом воздухе оно защищено от взаимодействия с кислородом тончайшей оксидной пленкой.

При нагревании до температур выше 200°С и во влажном воздухе скорость коррозии железа увеличивается. Причем в присутствии влаги наряду с оксидами образуются и гидроксиды, главным образом метагидроксид железа(III)  $\text{FeO}(\text{OH})$ , из которого в основном состоит ржавчина.

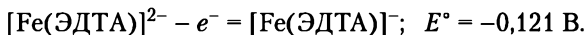
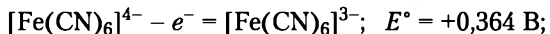
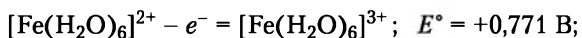
При нагревании железо реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием. Часто состав бинарных соединений, образующихся в результате этих реакций, меняется в зависимости от условий их протекания. При взаимодействии с разбавленными кислотами-неокислителями образуются растворы солей  $\text{Fe}^{2+}$ :



Концентрированные кислоты-окислители (азотная и серная) пассивируют железо в результате образования нерастворимой в них оксидной пленки.

В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления железа равна +3. Соединения, содержащие  $\text{Fe}^{2+}$ , менее устойчивы. Они окисляются растворенным в воде кислородом. В комплексных соединениях для  $\text{Fe}^{2+}$  и для  $\text{Fe}^{3+}$  характерно координационное число 6 и образование октаэдрических координационных сфер. Поэтому окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  не сопровождается радикальной перестройкой этих сфер. Происходит только изменение длин связей.

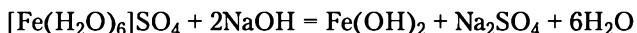
**Соединения железа(II).** Катион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^6$ . Он образует комплексные соединения со многими моно-, би- и полидентатными лигандами (см. табл. 23.8). Эти комплексные соединения чаще всего имеют форму октаэдра. Окрашенные в очень бледный голубовато-зеленый цвет аквакатионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  присутствуют в водных растворах многих солей  $\text{Fe}^{2+}$  и сохраняются в их кристаллогидратах. Входящие в координационную сферу молекулы воды часто замещаются другими лигандами, например, в растворах и кристаллах гексагидрата хлорида железа(II)  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержатся структурные единицы состава  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . В результате такого замещения часто изменяется устойчивость  $\text{Fe}^{2+}$  к окислению. Например, катион гексаакважелеза(II) окисляется иначе, чем комплексные анионы, в которых лигандами служат цианид-ионы  $\text{CN}^-$  и этилендиаминтетраацетат-ионы ЭДТА:



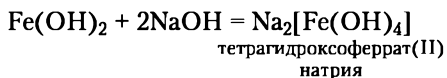
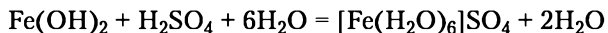
Большинство комплексных соединений  $\text{Fe}^{2+}$  в водных растворах лабильно, но известны и инертные комплексные соединения. Очень прочным и инертным является гексацианоферрат(II)-ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

$\text{Fe}^{2+}$  образует соли практически со всеми анионами. Многие из них хорошо растворимы в воде. Водные растворы солей  $\text{Fe}^{2+}$  имеют кислую реакцию из-за гидролиза по катиону. При выпаривании водных растворов соли  $\text{Fe}^{2+}$  выделяются в виде кристаллогидратов, например  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (железный купорос). Свежеосажденные кристаллы солей  $\text{Fe}^{2+}$ , как правило, имеют зеленый цвет, но при хранении на воздухе они окисляются кислородом и теряют кристаллизационную воду, приобретая желто-коричневую окраску. Исключение составляет довольно устойчивая на воздухе двойная соль: сульфат железа(II)-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , известная под тривиальным названием *соль Мора*. Некоторые соли  $\text{Fe}^{2+}$  с двух- и трехзарядными анионами плохо растворимы. К их числу относятся: карбонат  $\text{FeCO}_3$ , сульфид  $\text{FeS}$  и ортофосфат  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  железа(II). В природе октагидрат ортофосфата железа(II) образует минерал *вивианит*.

При действии сильных оснований на растворы солей железа(II) образуется малорастворимый *гидроксид железа(II)* бледно-зеленого цвета:



При контакте с кислородом воздуха он быстро окисляется до метагидроксида железа  $\text{FeO}(\text{OH})$ , приобретая характерный для него бурый цвет. *Гидроксид железа(II)* — *амфотерное основание*. Он растворяется в кислотах и растворах сильных оснований:

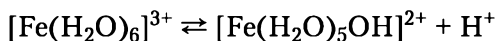


Оксид железа(II)  $\text{FeO}$  — нерастворимое в воде кристаллическое вещество черного цвета. Он легко окисляется и, проявляя амфотерные свойства, растворяется в кислотах и растворах сильных оснований.

Анализируя свойства соединений  $\text{Fe}^{2+}$ , можно сделать вывод: *соединения  $\text{Fe}^{2+}$  проявляют восстановительные свойства*.

**Соединения железа(III).** Катион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^5$ . Константы устойчивости его комплексных соединений значительно больше, чем у  $\text{Fe}^{2+}$ , так как он имеет больший заряд. Особой прочностью среди комплексных анионов с монодентатными лигандами выделяется гексацианоферрат(III)-ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Светло-фиолетовый аквакатион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  устойчив только в очень кислых растворах, в которых в соответствии с принципом Ле Шателье подавляется его диссоциация, приводящая к образованию комплексных катионов, содержащих в координационной сфере гидроксид-ионы и окрашивающих растворы в желтый цвет:

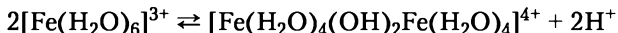


катион гидроксопента-  
акважелеза(III)

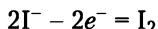


катион дигидроксотетра-  
акважелеза(III)

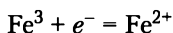
Сильное подкисление растворов предотвращает также и образование осадков, потому что в кислых растворах вправо смещены также равновесия образования многоядерных комплексов, например:



Катион  $\text{Fe}^{3+}$  образует соли с большинством анионов, за исключением тех, которые он может окислить. Например, известны все галогениды железа(III), за исключением иодида, поскольку стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^\circ = +0,536 \text{ В}$  для полуреакции



меньше, чем стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции



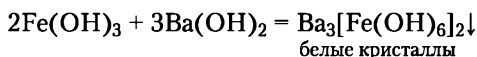
который равен  $+0,771 \text{ В}$ .

Большинство важнейших солей железа(III) — хорошо растворимые в воде, гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе вещества. Они выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов. К их числу относятся: хлорид  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (желто-коричневый), нитраты  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (светло-фиолетовый) и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (бесцветный),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (желтый). В водных растворах соли желе-

за(III) сильно гидролизваны. Продукты гидролиза: одноядерные и многоядерные гидроксокомплексы. Эти соли используют в качестве коагулянтов при очистке воды, протравы при крашении. При добавлении к растворам солей  $\text{Fe}^{3+}$  дигидрофосфата натрия образуется кристаллогидрат малорастворимого ортофосфата железа(III)  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При взаимодействии растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$  с карбонат- или гидрокарбонат-ионами в осадок выпадает гидроксид железа(III).

Кристаллогидраты двойных сульфатов железа(III) и однозарядного катиона ( $\text{NH}^+$  или  $\text{K}^+$ ) называют *железными квасцами*, например: додекагидрат сульфата железа(III) и аммония  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  известен под тривиальным названием *железо-аммонийные квасцы*. В кристаллах квасцов катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и однозарядные катионы образуют координационные сферы, состоящие из шести молекул воды.

При повышении pH растворов солей железа(III) из них выделяется бурый аморфный осадок практически нерастворимого в воде гидроксида железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеющий переменное содержание воды. Упрощенно формулу гидроксида железа) часто записывают как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . *Гидроксид железа(III) — очень слабое амфотерное основание*. Он легко взаимодействует с кислотами с образованием аквакатионов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и гораздо труднее с растворами сильных оснований с образованием гексагидроксоферратов(III):



В природе гидроксид железа(III) образует ряд минералов, которые объединяют под названием *бурые железняки*. В их число входит, например, гётит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

При прокаливании  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  превращается в амфотерный оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который существует в природе в виде минерала *гематита*.

*Соединения железа(III) проявляют окислительные свойства.*

При восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом или монооксидом углерода образуется черный кристаллический, практически нерастворимый в воде смешанный оксид железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Существующий в природе минерал такого состава называют *магнетитом* или *магнитным железняком*.

**Железо в природе.** По распространенности в земной коре (4,65%) железо занимает четвертое место, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. В горных породах и почвах

его считают макроэлементом. По своей значимости для растений и животных оно занимает промежуточное положение между макро- и микроэлементами. Поведение железа в окружающей среде определяется его способностью легко изменять степень окисления и образовывать химические связи с кислородом, серой и углеродом. Увеличение окислительно-восстановительного потенциала и pH почв приводят к осаждению железа. Наоборот, в кислых почвах и в присутствии восстановителей соединения железа растворяются. В почвах железо присутствует главным образом в виде оксидов (гематит, магнетит) и гидроксидов (гётит). В затопляемых содержащих серу почвах в восстановительных условиях образуется пирит  $\text{FeS}_2$ . С органическим веществом почвы железо образует хелаты. Доля растворимых неорганических соединений железа: аквакомплексов,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  составляет незначительную часть общего содержания железа в почвах. Важную роль в миграции железа и обеспечении им корневой системы растений играет образование комплексных соединений с органическими веществами почвы. Большую роль в окислении и восстановлении железа в почвах играют микроорганизмы. Их деятельность сказывается на растворимости, а следовательно, и на доступности соединений железа для растений. Многие виды бактерий участвуют в образовании некоторых минералов железа. Увеличению подвижности железа способствуют антропогенные факторы: кислотные дожди, внесение подкисляющих почву удобрений и избыток органических удобрений. В кислых почвах с низким содержанием кислорода возрастает концентрация соединений  $\text{Fe}^{2+}$ , которые могут быть токсичными для растений.

В засушливых районах на нейтральных и слабощелочных карбонатных почвах растения могут испытывать дефицит железа. В этих условиях возникает необходимость применения *железных удобрений*. Их используют также при выращивании растений на искусственных субстратах в условиях защищенного грунта. Чаще всего используют хелатное соединение *диэтилентриаминпентаацетат железа* (Fe-ДТПА). В тепличных хозяйствах применяют цитрат железа(II)  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для некорневых подкормок используют сульфат железа(II) и хлорид железа(III).

Корни растений обычно поглощают железо в виде катионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Предварительно на их поверхности происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Перенос железа в растениях осуществляется в виде хелатных комплексных соединений, в которых

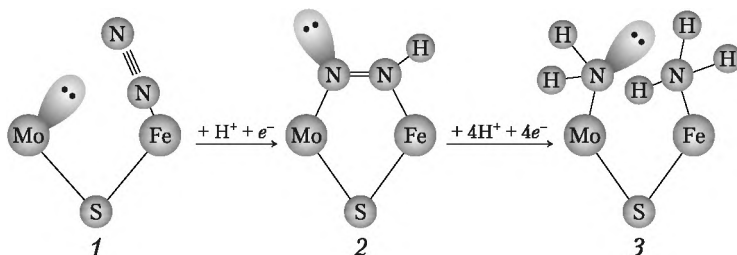


лигандами служат цитрат-ионы. В растительных тканях железо связано с цитрат-ионами и ферредоксином. Дигидрофосфат-ионы связывают  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и могут мешать поглощению железа растениями и его перемещению в них.

Определенные концентрации железа в растениях необходимы как для нормального развития растений, так и для правильного питания человека и животных. Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы, комплексы, служащие для переноса электронов, металлопротеины, являющиеся переносчиками кислорода. Так, важнейший фермент, с помощью которого азотфиксирующие организмы связывают молекулярный азот, содержит активный центр, в котором атомы железа и молибдена связаны с атомом серы. Координация молекулы  $\text{N}_2$  и ее превращение в аммиак в этом ферменте осуществляются по схеме, приведенной в упрощенном виде на рис. 23.5.

Столь же велика роль железа в процессах фотосинтеза и дыхания растений. В ферредоксинах, белках хлоропластов, содержащих кубические кластеры типа  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  (см. рис 20.7), железо, благодаря легкости превращения  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , служит электрическим мостом, по которому электрон переходит от возбужденного светом хлорофилла к окислителям.

В организмах высокоразвитых животных железо в степени окисления +3 переносится с потоком крови железосодержащими белками — трансферринами. Они не связывают  $\text{Fe}^{2+}$ . Трансферрины доставляют  $\text{Fe}^{3+}$  к местам биосинтеза других железосодержащих соединений: цитохромов и гемоглобина. Цитохромы — сложные белки, осуществляющие перенос электронов от окисляемых органических веществ к кислороду.

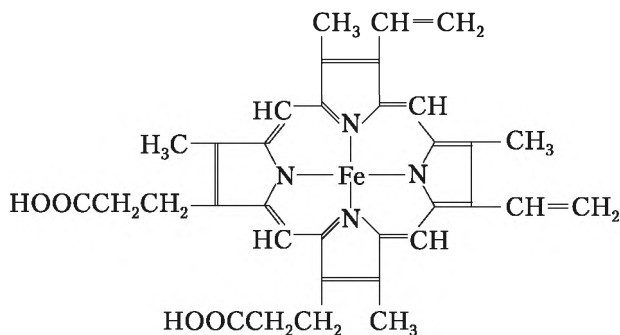


**Рис. 23.5. Схема биологической фиксации азота:**

1 — образование линейного комплекса  $\text{Fe}-\text{N}=\text{N}$ ; 2 — образование двухъядерного комплекса  $\text{Mo}-\text{N}=\text{NH}-\text{Fe}$ ; 3 — разрыв связи  $\text{N}=\text{N}$  и образование аммиака



Эти ферменты предназначены для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) и содержат гем, т.е. комплекс, имеющийся и в гемоглобине:



Железо в порфириновом кольце гема легко переходит из степени окисления +2 в +3 и обратно, благодаря чему и происходит перенос электрона. Гемоглобин (см. рис. 19.10), как и ряд других железосодержащих белков, служит для переноса молекулярного кислорода.

## 23.6. Кобальт

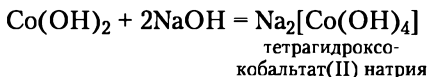
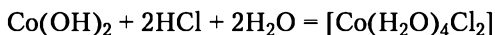
Кобальт Co — твердый, серебристо-белый с желтоватым оттенком металл. Как и железо, кобальт — ферромагнетик.

*Компактный кобальт обладает сравнительно низкой реакционной способностью.* Он устойчив на воздухе при комнатной температуре и умеренном нагреве, не реагирует с водой и растворами сильных оснований. Медленно взаимодействует с растворами кислот с образованием солей  $\text{Co}^{2+}$ . Концентрированная азотная кислота пассивирует кобальт. При температурах выше  $300^\circ\text{C}$  он покрывается пленкой монооксида кобальта  $\text{CoO}$ . Прямым синтезом из элементов можно получить галогениды кобальта  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  и  $\text{CoI}_2$ . При сильном нагревании химическая активность кобальта возрастает. При сплавлении он реагирует с углеродом, кремнием, серой с образованием карбидов, силицидов и сульфидов. Гидриды и нитриды кобальта получены косвенным путем.

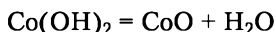
В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления кобальта равна +2. Аквакатион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  — настолько сильный окислитель, что он окисляет воду. Более устойчивы комплексные соединения  $\text{Co}^{3+}$  с другими лигандами, например молекулами аммиака.



*Гидроксид кобальта(II) — амфотерное основание.* Он реагирует как с кислотами, так и с основаниями:



При нагревании  $\text{Co}(\text{OH})_2$  без доступа воздуха образуется оксид кобальта(II) оливково-зеленого цвета:



При нагревании на воздухе он окисляется до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

*Оксид кобальта(II) — амфотерный оксид.* Он растворяется в минеральных кислотах и в расплавах сильных оснований.

*Соединения кобальта(II) проявляют восстановительные свойства.*

**Соединения кобальта(III).** Катион  $\text{Co}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^6$ . Число образуемых им бинарных соединений и простых солей очень невелико. Это коричневый фторид  $\text{CoF}_3$ , розовый нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  и голубой сульфат  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  кобальта(III). Все эти вещества устойчивы только в кристаллическом состоянии. Проявляя свойства сильных окислителей, они разлагают воду с выделением кислорода. Более устойчивы комплексные соединения  $\text{Co}^{3+}$ , в особенности с азотсодержащими лигандами. Координационное число  $\text{Co}^{3+}$  в них равно 6, координационные сферы имеют форму октаэдров. Эти координационные сферы характеризуются высокими константами устойчивости, они очень инертны кинетически, лиганды в них замещаются очень медленно.

Практически нерастворимый в воде гидроксид кобальта(III)  $\text{Co}(\text{OH})_3$  окрашен в темно-коричневый цвет. При  $100^\circ\text{C}$  он частично теряет воду и превращается в черный метгидроксид:



$\text{Co}(\text{OH})_3$  и  $\text{CoO}(\text{OH})$  — сильные окислители.

**Кобальт в природе.** Кобальт — незаменимый микроэлемент. Он повышает активность различных ферментов, действующих в организмах животных и растениях. Синезеленым водорослям и микроорганизмам он необходим для фиксации молекулярного азота. Микроорганизмы синтезируют витамин  $\text{B}_{12}$ , который является комплексным соединением кобальта. Витамин  $\text{B}_{12}$  активизирует биосинтез и повы-

шает содержание белкового азота в растениях. Недостаток этого витамина в организмах животных и человека приводит к нарушению кроветворения и остановке роста. Потребность человека в кобальте составляет 3 мг/кг массы тела в день. При недостатке кобальта в почвах вносят *кобальтовые удобрения*. Для этого в состав гранулированных минеральных удобрений, содержащих основные элементы питания растений, вводят небольшие (не более 0,1% Co) добавки содержащих кобальт промышленных отходов или гептагидрат сульфата кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (кобальтовый купорос). Для некорневых подкормок и предпосевной обработки семян применяют растворы сульфата или хлорида кобальта(II).

В результате промышленной деятельности человека прежде всего при сжигании угля и мазута окружающая среда может загрязняться кобальтом, который при высоких концентрациях токсичен для растений и животных.

## 23.7. Никель

Никель Ni — серебристо-белый металл, ферромагнетик. Он очень пластичен и обладает сильным блеском.

*Компактный никель химически малоактивен.* При обычных условиях покрывается тонкой пленкой монооксида никеля NiO, которая защищает его от действия воздуха и воды. На этом основано его применение в качестве защитных покрытий. Дисперсный никель обладает большой каталитической активностью, это его свойство также широко используется в промышленности.

С большинством минеральных кислот никель реагирует медленно, активно взаимодействует с разбавленной азотной кислотой, концентрированная же  $\text{HNO}_3$  пассивирует его так же, как железо и кобальт. Никель не реагирует с сильными основаниями. При высоких температурах он реагирует с галогенами, кислородом, серой, фосфором, кремнием и бором с образованием бинарных соединений, многие из которых отличаются необычной стехиометрией.

*При обычных условиях единственная устойчивая степень окисления никеля равна +2.*

**Соединения никеля(II).** Катион  $\text{Ni}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^8$ . Он обладает наименьшим радиусом (см. табл. 23.8) и наибольшей энергией стабилизации октаэдрических комплексов среди двухзарядных катионов 3d-металлов. Для него характерно образование термодинамически ус-

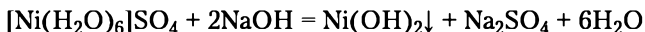
тойчивых и лабильных комплексных соединений с разнообразными по геометрии координационными сферами. Наиболее многочисленными среди них — октаэдрические.

Ярко-зеленый октаэдрический аквакатион  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  присутствует в растворах ряда солей никеля, например нитрата  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и сульфата  $\text{NiSO}_4$ , и сохраняется при их выделении из раствора в виде кристаллогидратов:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (никелевый купорос). Координационная сфера в гексагидрате хлорида никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет другое строение:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ . Молекулы воды в аквакатионе могут замещаться другими лигандами. Замена лиганда приводит к изменению окраски комплексного соединения. Например, молекулы аммиака могут замещать несколько или все молекулы воды. При этом образуются комплексные катионы, формулы и константы устойчивости которых приведены в табл. 13.3, а цвет растворов меняется от ярко-зеленого до синего.

Прочные октаэдрические координационные сферы катион  $\text{Ni}^{2+}$  образует также с би- и полидентатными лигандами, в которых донорными атомами служат атомы азота и кислорода. Например, в водных растворах устойчивы  $[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ . Многочисленные комплексные соединения катион  $\text{Ni}^{2+}$  образует с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими биологически активными соединениями, имеющими N- или O-донорные группы.

Известны соли никеля(II) практически со всеми обычными анионами. Безводные соли в отличие от зеленых кристаллогидратов часто имеют желтый цвет с разными оттенками. Таковы, например, фторид  $\text{NiF}_2$ , хлорид  $\text{NiCl}_2$ , бромид  $\text{NiBr}_2$  и цианид  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  никеля. Иодид никеля  $\text{NiI}_2$  черного цвета. Большинство солей никеля хорошо растворимо в воде. Практически нерастворимы карбонат  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сульфид  $\text{NiS}$  и ортофосфат  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  никеля.

При добавлении сильных оснований к растворам солей  $\text{Ni}^{2+}$  выделяется объемный студенистый осадок гидроксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  светло-зеленого цвета:



*Гидроксид никеля неамфотерен.*

При прокаливании  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  разлагается с образованием нерастворимого в воде монооксида никеля  $\text{NiO}$ . *Монооксид никеля — основной оксид.*

**Никель в природе.** Катион  $\text{Ni}^{2+}$  активизирует растительный фермент уреазу. Совместно с другими катионами металлов

он активизирует также определенные ферменты в организмах животных. В организме человека содержится около 10 мг  $\text{Ni}^{2+}$ , и это содержание постоянно поддерживается в результате гомеостаза.

Среднее содержание никеля в почвах составляет 20 мкг/кг. Существуют геохимические провинции с серпентинными почвами, в которых содержание никеля достигает 2400 мг/кг. Там наблюдаются заболевания сельскохозяйственных животных, которые связывают с высокими концентрациями никеля в пастбищных растениях, извлекающих его из почв.

Деятельность человека (извлечение и переработка содержащих никель руд, использование никеля и его соединений в производственных процессах и в быту, сжигание угля и нефти, применение для удобрения полей осадков из сточных вод и некоторых фосфорных удобрений) приводит к существенному поступлению никеля в почвы. Техногенное загрязнение сильно влияет на концентрации никеля в растениях.

*Никель и его соединения — сильные аллергены.* Они способны поощрять возникновение опухолей при действии органических канцерогенов. Наиболее токсичное из соединений никеля — тетракарбонилникель  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , который при вдыхании поражает легкие. Поскольку соединения никеля в больших концентрациях представляют серьезную опасность для здоровья людей, необходим контроль за их перераспределением в окружающей среде.

## 23.8. Медь

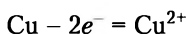
Медь  $\text{Cu}$  — мягкий, очень пластичный металл с характерным красноватым блеском, обладает исключительно высокими электрической проводимостью и теплопроводностью и склонна к образованию сплавов.

Особенностью изолированного атома меди является электронная конфигурация с полностью заполненным  $3d$ -подуровнем и одним электроном на  $4s$ -орбитали  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Эта особенность объясняет специфику уже отмеченных физических, а также химических свойств этого металла. Так, у меди кроме основной и наиболее устойчивой степени окисления +2 в довольно многочисленных соединениях проявляется менее устойчивая степень окисления +1.

*Медь химически малоактивна.* При комнатной температуре в сухом воздухе медь практически не окисляется, но в присутствии влаги она взаимодействует с  $\text{CO}_2$  атмосферы и по-

крывается зеленой пленкой патины, представляющей собой гидроксид-карбонат меди(II). Медь очень легко взаимодействует с галогенами. При нагревании она реагирует с кислородом и серой, но не реагирует с водородом, азотом, углеродом и кремнием.

Стандартный электродный потенциал для полуреакции



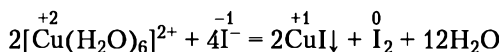
равен +0,339 В, поэтому медь не реагирует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами в отсутствие кислорода воздуха. Она легко окисляется разбавленной и концентрированной азотной и концентрированной серной кислотами с образованием солей  $\text{Cu}^{2+}$ . Их восстановление позволяет получать соли  $\text{Cu}^+$ . Соединения  $\text{Cu}^+$  легко окисляются или диспропорционируют на металлическую медь и соединения  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Соединения меди(II).** В водных растворах наиболее устойчивая степень окисления меди равна +2. Для катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , имеющего электронную конфигурацию  $d^9$ , характерно образование многочисленных и прочных в водных растворах комплексных соединений прежде всего с N- и O-донорными лигандами, в том числе с поликарбоновыми и аминокислотами. Прочность координационных сфер  $\text{Cu}^{2+}$  соизмерима с прочностью координационных сфер  $\text{Ni}^{2+}$  или превышает ее (см. табл. 23.8).

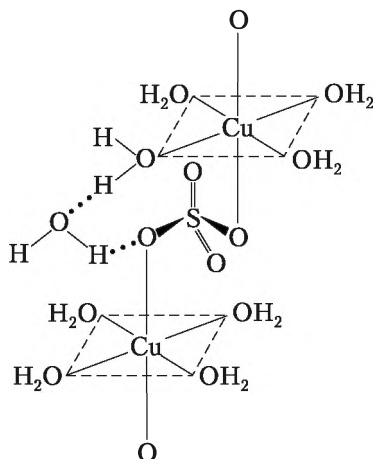
Электронная конфигурация  $3d^9$  вызывает сильные искажения обычной для переходных металлов октаэдрической структуры координационных сфер. В водных растворах солей  $\text{Cu}^{2+}$  существует голубой аквакатион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Геометрически он представляет собой искаженный октаэдр (см. рис. 23.2, в), в котором две молекулы воды, находящиеся одна напротив другой на одной из осей октаэдра, больше удалены от катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , чем остальные четыре, а их связи с катионом слабее. Учитывая это, состав аквакатиона иногда описывают формулой  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Форму искаженных октаэдров имеют также устойчивые в водных растворах синие комплексные катионы с N-донорными лигандами: диакватетраамминмеди(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и диаквабис(этилендиамин)меди(II)  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Они отличаются от аквакатиона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  более интенсивным синим цветом.

Со многими анионами  $\text{Cu}^{2+}$  образует растворимые в воде соли. Однако при помощи обменных реакций в водных растворах не удается получить соли с теми анионами, которые окисляются  $\text{Cu}^{2+}$ . Например, при смешении растворов, со-

держащих аквакатионы меди(II) и иодид-ионы, не образуется иодид меди(II), а происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой выделяется нерастворимый в воде иодид меди(I):



Из солей меди(II) наибольшее применение находит имеющий голубой цвет пентагидрат сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , известный под тривиальным названием *медный купорос*. Координационное число  $\text{Cu}^{2+}$  в медном купоросе равно 6, а координационная сфера имеет форму искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся шесть атомов кислорода: из них четыре принадлежат молекулам воды, а два — сульфат-ионам:



Медный купорос используют для протравливания семян и выделки кож, как пестицид и антисептическое и вяжущее лекарственное средство. Безводный сульфат меди(II)  $\text{CuSO}_4$  белого цвета. Он гигроскопичен, поглощая воду, действует как осушитель.

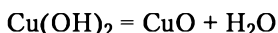
Для  $\text{Cu}^{2+}$  характерно образование малорастворимых основных солей, многие из которых встречаются в природе в виде минералов, например, минерал малахит — это гидроксид-карбонат меди(II)  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Малорастворимые в воде зеленый гидроксид-сульфат меди(II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  и синезеленый гидроксид-хлорид меди(II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  используют в качестве фунгицидов под традиционными названиями *бордоская жидкость* и *хлорокись меди*.



При добавлении к растворам солей  $\text{Cu}^{2+}$  сильных оснований образуется голубой аморфный осадок гидроксида меди(II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . *Гидроксид меди(II) — амфотерное основание.* Он взаимодействует с растворами кислот с образованием соответствующих солей и с растворами сильных оснований с образованием неустойчивых синих тетрагидрооксупратов:

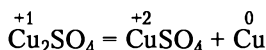


$\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворяется также в растворах аммиака с образованием комплексных катионов диакватетраамминмеди(II). При нагревании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  разлагается:



*Оксид меди(II) —* черное кристаллическое вещество, проявляющее в небольшой степени амфотерные свойства.

**Соединения меди(I).** Соли  $\text{Cu}^+$  — бесцветные, практически нерастворимые в воде и легко окисляющиеся вещества. В присутствии воды устойчивы хлорид  $\text{CuCl}$ , бромид  $\text{CuBr}$ , иодид  $\text{CuI}$  и цианид  $\text{CuCN}$  меди(I). Соединения меди(I) легко диспропорционируют, например, светло-серый сульфат меди(I), который можно получить в безводной среде, в воде мгновенно разлагается:



В водных растворах устойчивы некоторые комплексные соединения катиона  $\text{Cu}^+$ , который может иметь редкое координационное число 2, например в дицианокупрат(I)-ионе  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  и в дихлорокупрат(I)-ионе  $[\text{CuCl}_2]^-$ .

Гидроксид меди(I) не получен. Оксид меди(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  — нерастворимое в воде кристаллическое вещество красно-коричневого цвета. Его используют в качестве фунгицида.

**Медь в природе.** Медь — один из наиболее подвижных тяжелых металлов в процессах выветривания горных пород. Однако ее подвижность существенно снижается в почвах, где катионы  $\text{Cu}^{2+}$  осаждаются сульфид-, карбонат- и гидроксид-ионами, а также гуминовыми кислотами. Малая подвижность меди в почвах — причина накопления ее в поверхностном слое почв. Растения поглощают медь из почвенных растворов, где она присутствует главным образом в виде органических хелатов. В растении медь менее подвижна, чем другие химические элементы. Большая ее часть остается в виде комплексных соединений в клеточных стенках корней и лишь очень малая доля достигает молодых органов растений.

В растениях медь активирует ряд ферментов, имеющих жизненно важные функции, она играет значительную роль в фотосинтезе, дыхании, перераспределении углеводов, восстановлении и фиксации азота, способствует улучшению белкового обмена, влияет на проницаемость сосудов ксилемы для воды, контролирует образование ДНК и РНК, оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям. Недостаток меди (содержание менее 2 мг/кг) негативно сказывается на продуктивности сельскохозяйственных растений, поэтому для его предотвращения применяют *медные удобрения*. Чаще всего в этом качестве применяют медный купорос. Его используют для некорневых подкормок и обработки семян. Для внесения в почву его добавляют в небольших количествах к хлориду калия (медно-калийные удобрения), аммофосу (медный аммофос) и двойному суперфосфату (медный двойной суперфосфат). Вблизи от предприятий по производству серной кислоты и бумаги используют также содержащие медь отходы — пиритные огарки.

В результате хозяйственной деятельности человека (работа предприятий цветной металлургии, использование медьсодержащих веществ: удобрений, растворов для опрыскивания, сточных вод) может происходить загрязнение почв соединениями меди. Ее содержание в верхнем слое почвы в этом случае существенно превышает пороговое значение в 100 мг/кг, при котором медь становится токсичной для растений.

В организмах животных и человека медь активирует несколько ферментов, катализирующих разнообразные окислительно-восстановительные реакции. Медь в степенях окисления +2 и +1 прочно связывает сульфгидрильную группу в глутатионе и содержащих серу белках.  $\text{Cu}^{2+}$  может окислять незащищенную сульфгидрильную группу до дисульфидной, восстанавливаясь до  $\text{Cu}^+$ , поэтому организм должен связать  $\text{Cu}^{2+}$  прежде, чем состоится окисление сульфгидрильной группы. Около 95% меди в плазме крови находится в составе белка церулоплазмينا, имеющего интенсивную синюю окраску, что свидетельствует о наличии в нем  $\text{Cu}^{2+}$ . Тем не менее на их долю приходится только примерно половина всех атомов меди, содержащихся в церулоплазмине. Недостаток меди в организмах животных и человека может быть причиной серьезных заболеваний.

Содержащие медь белки — гемоцианины — служат переносчиками кислорода в гемолимфе некоторых членистоногих и моллюсков. Содержание меди в них составляет около

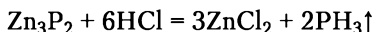
0,2%. Гемоцианины, в которых присутствует  $\text{Cu}^+$ , бесцветны, при наличии в них  $\text{Cu}^{2+}$  они приобретают голубую окраску. Одна молекула кислорода в гемоцианине связывается двумя атомами меди. В отличие от гемоглобина гемоцианины — негемовые белки.

При достаточно высоких концентрациях соединения меди высокотоксичны для беспозвоночных животных и умеренно ядовиты для млекопитающих и человека.

### 23.9. Цинк, кадмий, ртуть

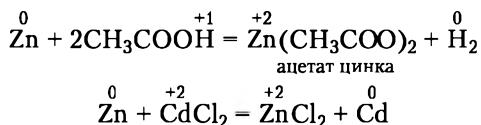
Цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg и коперниций Cn образуют 12-ю группу периодической системы. Имея общую электронную формулу  $(n - 1)d^{10}ns^2$ , они являются последними элементами переходных рядов. Их химические свойства во многом определяются наличием в их атомах завершенных  $d$ -подуровней. Общая, характерная для всех этих металлов степень окисления равна +2, т.е. их атомы легко теряют два  $s$ -электрона. Удаление же электронов с устойчивых  $d$ -подуровней связано с такими затратами энергии, которые не могут быть скомпенсированы образованием химических связей ни в растворенных комплексных соединениях, ни в кристаллических решетках солей. Поэтому более высокие, чем +2, степени окисления для элементов 12-й группы невозможны. В то время как цинк и кадмий по сути являются аналогами, ртуть сильно отличается от них по химическим свойствам.

**Цинк.** Это голубовато-белый, хрупкий при обычных условиях металл. *Цинк выделяется среди  $d$ -элементов высокой химической активностью, это сильный восстановитель.* Его блестящая поверхность тускнеет на воздухе вследствие образования тонкого слоя оксида цинка. Во влажном воздухе, содержащем диоксид углерода, цинк медленно разрушается. При сильном нагревании он сгорает на воздухе с образованием оксида цинка ZnO. С галогенами в присутствии паров воды цинк реагирует при комнатной температуре с образованием *галогенидов* состава  $\text{Zn}\Gamma_2$ , где  $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . При нагревании он взаимодействует с серой с образованием *сульфида цинка* ZnS и с парами фосфора с образованием *фосфидов цинка*  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  и  $\text{ZnP}_2$ . Фосфид цинка  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  используют как зооцид (родентицид). Он разлагается хлороводородной кислотой, которая имеется в желудках грызунов, с выделением ядовитого фосфина, вызывающего гибель этих животных:

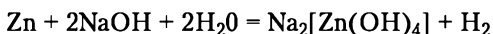


С водородом и азотом цинк не реагирует. *Гидрид цинка*  $ZnH_2$  и *нитрид цинка*  $Zn_3N_2$  получают косвенным путем. Бинарные соединения цинка с бором, углеродом и кремнием не известны.

При взаимодействии с водными растворами кислот и солей металлов, находящихся ниже него в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.3), цинк также проявляет свойства сильного восстановителя ( $E^\circ = -0,763$  В):



В щелочной среде восстановительные свойства цинка усиливаются ( $E^\circ = -1,216$  В). При растворении цинка в растворах сильных оснований образуются комплексные тетрагидроксоцинкат(II)-ионы:



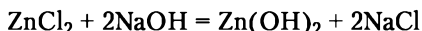
Интенсивность взаимодействия металлического цинка с растворами кислот и щелочей снижается при его очистке от примесей.

**Соединения цинка.** В водных растворах солей цинка присутствует аквакатион  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ . Содержащие его растворы бесцветны (если в них нет цветных анионов), потому что устойчивая конфигурация  $d^{10}$  исключает возможность переходов электронов на более высокие энергетические подуровни, а значит, и поглощение квантов света. Вследствие завершения  $3d$ -подуровня комплексообразование у катиона  $Zn^{2+}$  не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов, поэтому комплексные соединения цинка с монодентатными N- и O-донорными лигандами менее устойчивы, чем аналогичные соединения  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  (см. табл. 23.8). Прочные комплексные соединения благодаря влиянию хелатного эффекта  $Zn^{2+}$  образует только с полидентатными лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Хелатный эффект проявляется также и при образовании комплексных соединений, в которых лигандами служат анионы карбоновых и аминокислот. Многие из таких комплексных соединений достаточно устойчивы в водных растворах.

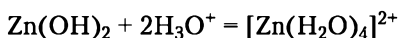
Многие соли цинка хорошо растворимы в воде и выделяют-ся из водных растворов в виде кристаллогидратов. К их числу относятся галогениды  $Zn\Gamma_2$  (где  $\Gamma = Cl, Br, I$ ), сульфат  $ZnSO_4$ ,

нитрат  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , перхлорат  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  и ацетат  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  цинка. Гептагидрат сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  известен под тривиальным названием *цинковый купорос*. Растворы солей цинка имеют кислую реакцию вследствие гидролиза по катиону. С некоторыми анионами цинк образует малорастворимые соли, например карбонат  $\text{ZnCO}_3$ , ортофосфат  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ортосиликат  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и сульфид  $\text{ZnS}$  цинка.

При добавлении к растворам солей цинка щелочей образуется осадок *гидроксида цинка*:



*Гидроксид цинка — типичное амфотерное основание*. Он взаимодействует с растворами кислот и сильных оснований:



При прокаливании карбоната, нитрата и гидроксида цинка получается оксид цинка  $\text{ZnO}$  белого цвета. *Оксид цинка — амфотерный оксид*. Его используют как белый пигмент для красок, компонент косметических и лекарственных препаратов.

**Цинк в природе.** Цинк — жизненно важный микроэлемент для всех микроорганизмов, растений и животных. Он функционирует более чем в 50 ферментах, которые оказывают влияние на углеводный, липидный и белковый обмен. Цинк необходим для полового созревания животных и человека и воспроизведения ими потомства.

В процессах выветривания минералов цинка образуется подвижный аквакатион  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Он связывается минеральными и органическими компонентами почвы, поэтому цинк накапливается в поверхностных горизонтах. Главной и наиболее подвижной формой цинка в почвах является его аквакатион, который преобладает при pH ниже 7,7. Однако в почвах могут присутствовать и другие ионные формы, например  $[\text{ZnOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , доминирующий при pH от 7,7 до 9,1. При pH выше 9,1 образуются гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и тетрагидроксоцинкат-ион  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . В зависимости от pH и состава почвенного раствора главными могут быть ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . От 30 до 99% цинка в почвенных растворах может находиться в виде комплексных соединений с органическими лигандами. Цинк более растворимый элемент в почвах, чем другие тяжелые металлы. Он наиболее подвижен и доступен растениям в кислых почвах с низким содер-

жанием органических веществ. Малая подвижность цинка имеет место на почвах, богатых кальцием, фосфором и серой. Восстановительные условия могут уменьшать растворимость цинка из-за образования нерастворимого сульфида  $ZnS$ . Растворимые формы цинка доступны для растений. Его потребление растениями возрастает с повышением концентрации в почвенном растворе. В растениях цинк очень подвижен и выполняет важные функции. Он входит в состав разнообразных ферментов, участвует в окислительно-восстановительных процессах, способствует синтезу витаминов, ускоряет рост и развитие сельскохозяйственных культур. При недостатке цинка в растениях используют *цинковые удобрения*. Наиболее распространенное из них — это цинковый купорос, который используют для предпосевной обработки семян и некорневой подкормки растений. Добавки цинка вводят также в простой и двойной суперфосфаты и аммофос. При производстве цинковых белил ( $ZnO$ ) получают отходы, которые также используют как цинковое удобрение под названием цинковое полимикрорудобрение (ПМУ).

В результате загрязнения почв цинком могут достигаться такие его концентрации, при которых отмечаются симптомы фитотоксичности. Чаще всего это происходит на кислых и интенсивно орошаемых сточными водами почвах.

У человека и животных катион  $Zn^{2+}$  входит в состав более чем 20 ферментов. Роль цинка в составе фермента заключается либо в непосредственном связывании и поляризации субстрата, либо во взаимодействии с ним через связанные молекулы воды или гидроксид-ионы. Случаи острого отравления цинком отмечаются главным образом на предприятиях цветной металлургии и при употреблении кислых соков, которые хранились в оцинкованной стальной посуде. В целом же цинк относительно малотоксичен. Его ядовитость связана главным образом с присутствующим в нем кадмием.

**Кадмий.** Это серебристо-белый, мягкий, пластичный металл. Он проявляет гораздо большую химическую устойчивость, чем цинк. Кадмий не взаимодействует с сухим воздухом. Во влажном воздухе он покрывается тонкой защитной оксидной пленкой. Расплавленный кадмий сгорает на воздухе с образованием оксида кадмия  $CdO$  бурого цвета, взаимодействует с галогенами с образованием *галогенидов* состава  $Cd\Gamma_2$ , где  $\Gamma = F, Cl, Br$  и  $I$ , и с серой с образованием *сульфида кадмия*  $CdS$ . При сплавлении кадмия с фосфором образуются *фосфиды кадмия*  $Cd_3P_2$  и  $CdP_2$ . Кадмий не реагирует с водо-

родом, азотом, углеродом, кремнием и бором. *Гидрид кадмия*  $\text{CdH}_2$  и *нитрид кадмия*  $\text{Cd}_3\text{N}_2$  получены косвенным путем.

Кадмий реагирует с кислотами медленнее, чем цинк, и совсем не взаимодействует с растворами сильных оснований.

**Соединения кадмия.** Катион  $\text{Cd}^{2+}$  более крупный, чем катион  $\text{Zn}^{2+}$ , поэтому у него чаще встречаются соединения с координационным числом 6. К ним относятся комплексные ионы: катион гексаамминкадмия(II)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и гексацианокадмат(II)-ион  $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Из солей кадмия хорошо растворимы *галогениды*  $\text{Cd}\Gamma_2$ , где  $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , *нитрат кадмия*  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и *сульфат кадмия*  $\text{CdSO}_4$ . Их растворы имеют слабокислую реакцию вследствие гидролиза по катиону. Из водных растворов эти соли выделяются в виде бесцветных кристаллогидратов. Практически нерастворимы в воде *карбонат кадмия*  $\text{CdCO}_3$  и *сульфид кадмия*  $\text{CdS}$ .

При действии сильных оснований на растворы солей  $\text{Cd}^{2+}$  выделяется практически нерастворимый в воде гидроксид кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Амфотерные свойства у этого основания выражены гораздо слабее, чем у  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . С сильными основаниями он реагирует с трудом: при длительном кипячении в концентрированных растворах щелочей образуются неустойчивые гексагидроксокадмат(II)-ионы  $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ .

При прокаливании  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  получают *оксид кадмия*  $\text{CdO}$  — *амфотерный оксид с преобладанием основных свойств*: он легко взаимодействует с кислотами, а со щелочами реагирует только при сплавлении.

**Кадмий в природе.** Геохимические свойства кадмия подобны свойствам цинка. Однако он проявляет большее сродство к сере и более подвижен в кислых средах. При выветривании горных пород кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде аквакатионов или других комплексных ионов. В почвах кадмий наиболее подвижен при pH от 4,5 до 5,5. При понижении кислотности его растворимость уменьшается, а при pH выше 7,5 его подвижность определяется растворимостью  $\text{CdCO}_3$ . Растворимые формы кадмия легко доступны растениям. Большая часть его накапливается в тканях корней. В избыточных концентрациях кадмий токсичен для растений, так как он нарушает деятельность ферментов. В микроорганизмах он ингибирует процесс восстановления нитрит-иона до монооксида азота. Накапливаясь в растениях, кадмий может становиться опасным для животных и человека, использующих эти растения в пищу.



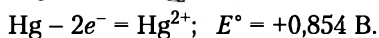
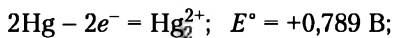
Для человека и животных кадмий — кумулятивный яд: однажды попав в организм, он выводится из него чрезвычайно медленно. Хроническое отравление кадмием вызывает разрушение печени и почек, приводит к ломкости костей в результате потери кальция. В организм кадмий поступает с пищей и водой. Для человека существенным источником кадмия может оказаться курение табака.

Источники загрязнения окружающей среды кадмием — это свинцово-цинковые рудники, предприятия цветной металлургии, орошение полей сточными водами и некоторые фосфорные удобрения.

**Ртуть.** Это единственный металл, находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре ( $t_{\text{пл}} = -38,87^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 356,58^\circ\text{C}$ ). Жидкая ртуть имеет серебристо-белый цвет, кристаллы твердой ртути и ее пары бесцветны. Она обладает очень высокой летучестью при комнатной температуре (в  $1\text{ м}^3$  воздуха, насыщенного парами ртути при  $25^\circ\text{C}$ , содержится  $20\text{ мг Hg}$ ) и необычно высокой для металлов растворимостью в неполярных и полярных растворителях (в  $100\text{ г}$  воды растворяется  $6 \cdot 10^{-6}\text{ г Hg}$ ). Ртуть образует сплавы (*амальгамы*) со многими металлами.

*Ртуть довольно инертна в химическом отношении.* Она не реагирует с водородом, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором. В сухом воздухе она не окисляется кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой, при нагревании до температур выше  $300^\circ\text{C}$  окисляется до оксида ртути(II)  $\text{HgO}$  красного цвета. Ртуть активно взаимодействует с галогенами с образованием *галогенидов*  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  и  $\text{Hg}\Gamma_2$  (где  $\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$ ) и с серой с образованием *сульфида ртути*  $\text{HgS}$ .

Положительные значения стандартных электродных потенциалов для полуреакций



свидетельствуют о том, что ртуть, находящаяся ниже водорода в ряду напряжений металлов (см. табл. 12.3), не вытесняет его из воды и растворов кислот-неокислителей, поэтому ртуть не растворяется в разбавленных серной и хлороводородной кислотах. Ее могут растворить только те кислоты, которые проявляют свойства сильных окислителей за счет изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав анионов, например азотная и горячая концентри-



рованная серная кислоты. С щелочами ртуть не взаимодействует.

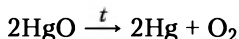
В отличие от цинка, проявляющего единственную степень окисления +2, и кадмия, у которого степень окисления +1 чрезвычайно неустойчива, ртуть входит в состав сравнимых по прочности соединений в двух степенях окисления: +1 и +2.

**Соединения ртути(II).** В подавляющем большинстве соединений ртути(II) преобладает ковалентный тип химической связи. Только *дифторид ртути*  $\text{HgF}_2$ , в котором атом ртути связан с атомами наиболее электроотрицательного из химических элементов — фтора, проявляет свойства ионного соединения. Он образует ионную кристаллическую решетку, имеет гораздо более высокие температуры плавления и кипения, чем другие дигалогениды ртути, при растворении в воде полностью гидролизует. *Дихлорид ртути*  $\text{HgCl}_2$  (тривиальное название — *сулема*), *дибромид ртути*  $\text{HgBr}_2$  и *диодид ртути*  $\text{HgI}_2$  — ковалентные соединения. Пары ковалентных дигалогенидов ртути, а также кристаллы  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  и желтой модификации  $\text{HgI}_2$  состоят из линейных молекул  $\text{Г—Hg—Г}$ , которые практически не диссоциируют в водных растворах. Растворимость дихлорида ртути в воде довольно велика (0,27 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) и существенно возрастает при повышении температуры. В ряду  $\text{HgCl}_2\text{—HgBr}_2\text{—HgI}_2$  растворимость резко уменьшается, гораздо лучше эти вещества растворяются в органических растворителях. Подобно дихлориду довольно хорошо растворяется, но практически не диссоциирует в воде *дицианид ртути*  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Дихлорид ртути используют как сильный антисептик в медицине, как протраву для семян в сельском хозяйстве и для дубления кож в легкой промышленности.

В меньшей степени, чем  $\text{HgF}_2$ , ионные свойства проявляют соли ртути(II) и сильных кислот: *нитрат ртути*  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , *сульфат ртути*  $\text{HgSO}_4$  и *перхлорат ртути*  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . Эти соли хорошо диссоциируют в воде и подвергаются сильному гидролизу по катиону, поэтому их водные растворы устойчивы только при сильном подкислении.

Если к раствору, содержащему катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , при комнатной температуре добавить раствор щелочи, то образуется не гидроксид ртути(II), а осадок *оксида ртути(II)*  $\text{HgO}$  желтого цвета. Если эту реакцию проводить с использованием горячих растворов, то получается осадок  $\text{HgO}$  красного цвета. Желтая и красная формы различаются только размерами кристаллов. Выделить гидроксид ртути(II) не удастся. Оксид ртути

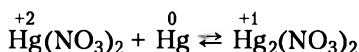
в небольшой степени растворим в воде. Его растворимость составляет  $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л для желтого и  $2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л для красного HgO. Этот раствор проявляет свойства слабого амфотерного основания, с преобладанием основных свойств. При нагревании оксид ртути(II) разлагается:



Желтый и красный оксид ртути(II) используют как пигменты красок для морских судов, так как они предотвращают обрастание моллюсками. Желтый HgO используют в медицине: он входит в состав кожных мазей.

Катион  $\text{Hg}^{2+}$  образует тетраэдрические комплексные соединения, в которых он проявляет координационное число 4, и линейные комплексные соединения, где его координационное число равно 2. Прочные координационные сферы образуются с участием галогенид-ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , например тетраиодомеркурат(II)-ион  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  для которого общая константа нестойкости равна  $1,8 \cdot 10^{-30}$ . Высока также устойчивость координационных сфер, в которых имеются лиганды с донорными атомами углерода, азота, фосфора и серы.

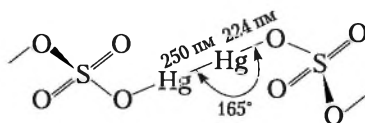
*Неорганические соединения ртути(II) проявляют свойства окислителей.* Например, при взаимодействии нитрата ртути и металлической ртути происходит реакция компротонирования:



Для ртути(II) характерно образование ртутьорганических соединений, в которых атом ртути соединен с органическим радикалом посредством ковалентной  $\sigma$ -связи Hg—C. К их числу относятся диметилртуть  $\text{H}_3\text{C—Hg—CH}_3$ , диэтилртуть  $\text{H}_5\text{C}_2\text{—Hg—C}_2\text{H}_5$  и дифенилртуть  $\text{H}_5\text{C}_6\text{—Hg—C}_6\text{H}_5$ , которые играют важную роль в процессах миграции ртути в природе, и используемый для протравливания семян фунгицид хлорид этилртути  $\text{H}_5\text{C}_2\text{—Hg—Cl}$  (гранозан).

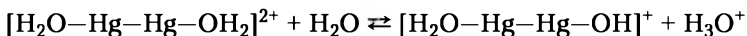
**Соединения ртути(I).** В водных растворах соединений ртути(I) присутствует гидратированный катион диртути  $[\text{H}_2\text{O—Hg—Hg—OH}_2]^{2+}$ , который для простоты часто обозначают как  $^+\text{Hg—Hg}^+$  или  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Два атома ртути соединены в этом катионе прочной ковалентной  $\sigma$ -связью, образованной за счет перекрывания гибридных  $sp$ -орбиталей. Такая же химическая связь существует и в линейных молекулах  $\text{Г—Hg—Hg—Г}$ , из которых состоят кристаллы всех галогенидов ртути(I), даже фторида  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ . Все галогениды  $\text{Hg}_2\text{Г}_2$  ма-

лорастворимы в воде. Малорастворим в воде также сульфат ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , кристаллы которого состоят из бесконечных молекул:

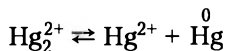


Хлорид ртути(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (тривиальное название — *кало-мель*) используют как антисептик.

Хорошо растворимы в воде нитрат и перхлорат ртути(I). Бесцветные кристаллы  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержат линейные катионы  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$ , которые не разрушаются и при растворении этих кристаллов в воде. Растворы этих солей имеют кислую реакцию вследствие гидролиза по катиону:



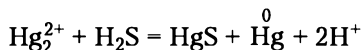
Катионы диртуты могут диспропорционировать, поэтому в растворах солей ртути(I) всегда присутствуют соли ртути(II):



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = \frac{1}{170},$$

однако в присутствии реагентов, которые образуют прочные комплексные или малорастворимые соединения с  $\text{Hg}^{2+}$ , равновесие смещается вправо. Например, при добавлении сероводорода образуется практически нерастворимый сульфид ртути(II) черного цвета:



Сульфид ртути(I) не известен.

Диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+}$  объясняет ограниченное число устойчивых соединений ртути(I), в том числе и комплексных соединений. Известны комплексные соединения ртути(I) только с теми лигандами, которые не образуют прочные координационные сферы с  $\text{Hg}^{2+}$ , например с оксалат-, пирофосфат- и триполифосфат-ионами.

*Соединения ртути(I) могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства.* Сильные окислители окисляют их до соединений ртути(II). Сильные восстановители восстанавливают соединения ртути до металлической ртути.

**Ртуть в природе.** Металлическая ртуть и все ее соединения токсичны для растений и животных. Ее поведение в окружающей среде определяется главным образом следующими свойствами:

- образование прочных связей  $\text{Hg-S}$ ;
- образование ртутьорганических соединений;
- высокая летучесть элементной ртути.

Содержание ртути в земной коре составляет  $7,0 \cdot 10^{-6}\%$ . Магматические породы содержат мало ртути, гораздо больше ее в осадочных породах. Особенно много (до  $4 \cdot 10^{-2}\%$ ) ртути в богатых органическим веществом глинистых сланцах. Ртуть относят к рассеянным элементам, потому что всего 0,02% этого металла находится в достаточно концентрированном виде в месторождениях. Основной рудный минерал ртути, который служит сырьем для ее производства, это *киноварь*  $\text{HgS}$  красного цвета. При выветривании ртуть малоподвижна. Накопление ртути в почвах связано с предприятиями по получению хлора и гидроксида натрия, где ее в больших количествах используют в качестве жидких катодов, с заводами, на которых производят изделия, содержащие металлическую ртуть, например медицинские термометры, с применением ртутьсодержащих фунгицидов в сельском хозяйстве. Большую роль в поведении ртути в почве играет ее взаимодействие с органическим веществом, особенно метилирование элементной ртути. Метилирование могут осуществлять многие организмы, в том числе и микроорганизмы, но оно может происходить и без их участия, абиотически. Некоторые типы бактерий и дрожжей способны восстанавливать  $\text{Hg}^{2+}$  до  $\text{Hg}^0$ . При участии микроорганизмов может происходить и окисление элементной ртути. Для большинства растений даже в условиях роста на почвах с сильно повышенным содержанием ртути ее дополнительное потребление через корни ничтожно мало, но растения могут поглощать пары ртути, которые ускоряют процессы старения, стимулируя выработку этилена. Таким образом, наиболее опасный токсикант для растений — это элементная ртуть, а не ее соединения.

Случаи отравления людей ртутью и ее соединениями можно разделить на две группы: 1) отравления, связанные с профессиональной деятельностью (работой на химических и металлургических заводах) и вызываемые чаще всего вдыханием паров элементной ртути; 2) отравления людей пищевыми продуктами, зараженными ртутьсодержащими веществами. В последнем случае речь чаще всего идет о рыбе, а причиной

отравлений служит катион метилртути  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Отмечены также случаи употребления в пищу зерна, обработанного ртуть-содержащими фунгицидами. Элементарная ртуть и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  нарушают деятельность периферийной и центральной нервной системы. Причиной токсичности  $\text{Hg}^{2+}$  является его взаимодействие с сульфгидрильными группами белков.

### 23.10. Особенности лантаноидов и актиноидов

Закономерное изменение и близость свойств элементов в группах периодической системы — следствие одинакового или близкого строения валентных электронных оболочек атомов. В основе близости свойств переходных  $f$ -металлов также лежит сходство их валентных оболочек.

Причина схождения лантаноидов и актиноидов состоит в том, что при увеличении зарядов ядер у этих металлов застраиваются внутренние, невалентные  $4f$ - и  $5f$ -подуровни, а валентные  $s$ - и  $d$ -подуровни остаются одинаково или почти одинаково заселенными электронами. (См. электронные формулы  $f$ -элементов в короткопериодном варианте периодической таблицы на втором форзаце.)

В отличие от  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов лантаноиды и актиноиды составляют семейства, расположенные горизонтально в нижней части периодической системы.

**Лантаноиды.** Это серебристо-белые, пластичные металлы, близкие по большинству физических свойств к щелочноземельным металлам. С ростом атомного номера металлические и ионные радиусы лантаноидов в заметной мере уменьшаются. Это явление называется *лантаноидным сжатием*. Оно является причиной значительного роста плотности лантаноидов: от 6,19 у лантана La до 9,87 у лютеция Lu.

Подобно щелочноземельным металлам, *лантан и лантаноиды — электроотрицательные металлы, сильные восстановители*. На воздухе они покрываются оксидной пленкой, с водой и кислотами взаимодействуют с выделением водорода и образованием соединений с характерной для них устойчивой степенью окисления +3. Именно катионы  $\text{M}^{3+}$  образуют большинство их соединений, в которых лантаноиды проявляют значительную ионность связей. Их фториды  $\text{MF}_3$ , оксиды  $\text{M}_2\text{O}_3$  и сульфиды  $\text{M}_2\text{S}_3$  — солеподобные, нерастворимые в воде тугоплавкие вещества. Их гидроксиды  $\text{M}(\text{OH})_3$  являются довольно сильными основаниями. Катионы  $\text{M}^{3+}$  в водных растворах сильно гидратированы. С анионами одноосновных и серной кислот катионы  $\text{M}^{3+}$  образуют раство-

римые в воде соли типа  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Известны многочисленные комплексные соединения лантаноидов. Многие соли редкоземельных металлов имеют характерные окраски, обусловленные возможностью перехода их  $f$ -электронов на вакантные высележающие орбитали. Наряду со степенью окисления +3 некоторые из лантаноидов могут проявлять более высокую степень окисления +4 и более низкую +2. Церий Ce, празеодим Pr и тербий Tb в степени окисления +4 — сильные окислители. Европий Eu, самарий Sm, иттербий Yb, тулий Tm и неодим Nd в степени окисления +2 — восстановители.

Ни один из лантаноидов не может быть отнесен к числу незаменимых микроэлементов, хотя некоторые из них в незначительных количествах присутствуют в биомассе растений. Сведений об экологической опасности лантаноидов нет.

**Актиноиды.** Это серебристо-белые пластичные металлы, по химическим свойствам близкие к лантаноидам, но отличающиеся от них гораздо более широким разнообразием степеней окисления. По восстановительным свойствам актиноиды превосходят лантаноиды и щелочноземельные металлы. На воздухе они покрываются оксидными пленками, легко реагируют с  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и галогенами. В водных растворах существуют гидратированные катионы актиноидов с зарядами +2, +3, +4. Те из актиноидов, у которых наиболее устойчивы степени окисления +5 и +6, в водных растворах существуют в виде гидратированных катионов  $\text{MO}_2^+$  и  $\text{MO}_2^{2+}$ .

В химии урана, который является основным ядерным горючим, наибольшее значение имеют следующие его соединения: хорошо растворимые в воде сульфат уранила  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и нитрат уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , содержащие катион уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , диоксид урана  $\text{UO}_2$  и газообразный гексафторид урана  $\text{UF}_6$ , который используют для разделения изотопов урана  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

Производство урана и плутония осуществляется в промышленных масштабах. Изотопы этих элементов  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  расщепляются нейтронами в ядерных реакторах с огромными энергетическими эффектами. Изотопы  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  используются в ядерном оружии. Плутоний получают в ядерных реакторах-размножителях из  $^{238}\text{U}$ .

Все актиноиды токсичны и радиоактивны. Уран содержится в природных фосфатных рудах. Если при изготовлении фосфорных удобрений не осуществляют отделение урана, то он может рассеиваться вместе с удобрениями и загрязнять окружающую среду.

## 23.11. Экология и токсикология металлов

В настоящее время годовое производство многих металлов равно или превышает их естественное содержание в годовом приросте биомассы. Это нарушает естественный круговорот металлов, вызывает загрязнение атмосферы, почвенных, грунтовых, континентальных вод в целом (рек, водоемов и т.п.), а также самих почв. В результате нарушения круговоротов токсичных металлов в больших регионах Северной Америки зафиксированы несоответствия между масштабами естественного поступления металлов в окружающую среду (вследствие выветривания и эрозии почв и горных пород) и их выносом с речными стоками. Так, в стоках рек оказалось свинца в 2 раза, ртути в 18 раз, никеля в 5 раз больше, чем в продуктах выветривания и эрозии.

В табл. 23.10 рассмотрены восемь из числа токсичных металлов. Они отобраны по двум причинам: их производится или очень много, или они обладают высокой токсичностью и потому могут представлять опасность для человека, животных и экосистем в целом.

В табл. 23.11 показан характер токсичного действия этих металлов на человека.

Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексообразовании.

Полагают, что избыточное содержание катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  приводит к замещению ими дру-

Таблица 23.10

**Оценки добычи и содержания в годовом приросте биомассы токсичных металлов, а также их предельно допустимые концентрации в воздухе и питьевой воде**

Характеристика	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Годовая добыча, тыс. т	$10^3$	$10^4$	$7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	10	$4 \cdot 10^3$
Содержание в годовом приросте биомассы, тыс. т	$10^3$	$10^4$	$10^2$	$10^3$	$10^3$	1	1	10
Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	0,2	0,01	0,5	1	6	0,1	0,01	0,01
Предельно допустимая концентрация в питьевой воде, мг/л	0,1	1	0,1	1,0	0,03	0,01	0,005	0,1



**Токсичное действие некоторых металлов на организм человека**

Металл	Поражаемый орган (заболевание)
Хром	Печень (цирроз), почки (хронический нефрит), легкие (рак), кожа (дерматиты)
Марганец	Центральная нервная система (марганцевый паркинсонизм), органы дыхания (бронхиальная астма, аллергоз), кожа (экземы, дерматиты)
Никель	Легкие и желудок (рак), периферическая нервная система (подострая миело-оптико-нейропатия), легкие, сердце, почки
Медь	Печень, почки, центральная нервная система
Цинк	Почки
Кадмий	Скелет (ломкость костей), почки (протеинурия), легкие, простата, семенники, сердце, печень
Ртуть	Нервная система
Свинец	Нервная система, почки

гих катионов в активных центрах ферментов. Катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  образуют прочные связи с серосодержащими донорными группами ферментов, вытесняя менее прочно связанные катионы. В обоих случаях ферменты ингибируются. Помимо этого известно, что многие из перечисленных катионов способны связываться с азотистыми основаниями ДНК и фосфатными группами различных биоактивных молекул. Они изменяют проницаемость мембран, сильно затрудняют окислительное фосфорилирование и синтез белков. У растений эти воздействия приводят к резкому падению скорости фотосинтеза и накопления биомассы.

Приведенные в табл. 23.10 и 23.11 характеристики дают лишь общую ориентацию в отношении экологической опасности и токсичности металлов. Их реальная опасность в конкретных условиях сельскохозяйственного производства зависит от большого числа факторов.

Среди этих факторов важнейшими являются следующие.

- Способность растений к избирательному поглощению металлов из почвы и накоплению в тканях. Эта способность сильно различается для дикорастущих и культурных растений, она индивидуальна для видов растений. Чаще всего содержание металлов в биомассе растений меньше их среднего содержания в почвах. Растения обладают определенными средствами защиты от избытка токсичных металлов в поч-



вах. На молекулярном уровне действует механизм связывания металлов в комплексы содержащими серу белками, которые выводят металлы из клеточной среды. На клеточном и физиологическом уровнях действует концентрирование катионов в вакуолях, стенках клетки и в отмирающих органах (листьях, корнях) и т.п.

Металлы в почвах находятся в основном в виде трудно усвояемых неорганических соединений. В почвенной влаге растворена очень малая часть их запаса в почве. Коллоидные, глинистые и гумусовые вещества являются резервом усваиваемых растениями ионов, которые попадают в почвенный раствор в результате ионного обмена.

- Корневые волоски растений выделяют органические кислоты — хелатообразователи, которые сильно увеличивают растворимость многих минеральных частиц и связывают содержащиеся в них катионы металлов в непосредственно усвояемые хелатные комплексы.

- Усвояемость токсичных металлов определяется химической формой, в которой они попадают в почву. Наибольшую опасность представляют непосредственно усвояемые ионы и сильно диспергированные, легко растворимые соединения. К их числу, например, относится легко испаряющийся тетраэтилсвинец  $(C_2H_5)_4Pb$ , который гидролизуеться и восстанавливается в почве до  $Pb^{2+}$ . Важными внешними факторами, увеличивающими концентрации токсичных металлов в почвенных растворах, являются высокие дозы удобрений и кислотные дожди, вызывающие растворение почвенных и привнесенных частиц с высоким содержанием металлов.

- Растениям присуща неспособность полностью исключать ненужные ионы. При высоких концентрациях ионы проходят через мембраны корневых волосков и аккумулируются растениями.

- Важнейшим фактором является загрязнение почв токсичными металлами. Источники загрязнения могут быть различными по количественным и качественным показателям. Для некоторых рудодобывающих, перерабатывающих и производящих металлы производств характерно выделение больших количеств пыли, переносимой ветром на большие расстояния. Попадая в почву, частицы пыли растворяются и чрезвычайно медленно связываются в химически нетоксичные формы, надолго повышая содержание токсичных металлов в почвенных коллоидах и водах. Значительные количества Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, U рассеиваются в виде ды-

ма тепловых электростанций, работающих на каменном угле. Некондиционные удобрения (суперфосфат, шлаки металлургических производств и т.п.) сами являются источником Cr, Co, Cu, Ni, Zn, As, Pb, U.

- Очень важным фактором является аккумуляция токсичных металлов в почвах. Долговременное действие источников загрязнения вызывает их накопление в почвах. Естественный унос с грунтовыми и почвенными водами, с дождевыми и весенними паводками выводит токсичные металлы медленно, так как они сильно поглощаются почвенными коллоидами. Время удаления токсичных металлов из почв составляет десятки, а иногда и сотни лет.

- Токсичное воздействие металлов не ограничивается вредным действием на растения. Под этим воздействием оказываются микроорганизмы, многочисленные насекомые, обитающие в почве и на ее поверхности. В результате изменяются сама экосистема, условия обитания в ней и ее пригодность для использования в сельскохозяйственных целях.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. Назовите перечисленные ниже соединения ванадия:  $[V(H_2O)_6]SO_4$ ,  $(VO_2)_2SO_4$ ,  $NH_4VO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Na_2HVO_4$ ,  $Na_3VO_4$ . Определите в каждом из них степень окисления ванадия. Какие из этих соединений устойчивы в водных растворах? Что происходит с каждым из них: а) при увеличении pH; б) при уменьшении pH?

2. Назовите перечисленные ниже соединения хрома:  $Cr_2O_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $CrN$ ,  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ ,  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ . Какие степени окисления проявляет в них хром? Что произойдет, если на каждое из этих соединений подействовать раствором гидроксида натрия?

3. Назовите перечисленные ниже соединения марганца:  $[Mn(H_2O)_6]Cl_2$ ,  $[Mn(H_2O)_6]SO_4$ ,  $[Mn(H_2O)_5NH_3]SO_4$ ,  $[Mn(H_2O)_4]SO_4$ . Укажите в каждом из них внутреннюю и внешнюю координационную сферу, лиганды, определите координационное число комплекссообразователя. Все ли лиганды монодентатные?

4. На упаковке минерального удобрения «Кемира Люкс» указана его масса (20 г) и приведен его состав (%):

Азот общий	16,0	Фосфор	20,6	Медь	0,01
Азот аммонийный	7,9	Калий	27,1	Марганец	0,1
		Железо	0,1	Молибден	0,002
Азот нитратный	8,1	Бор	0,02	Цинк	0,01

В виде каких веществ, по вашему мнению, присутствуют в этом удобрении питательные элементы? Вычислите массу каждого из

этих веществ. Получилась ли их общая масса равной 20 г? Разделите питательные элементы на две группы: макроэлементы и микроэлементы. Все ли питательные элементы присутствуют в «Кемира Люкс»? Содержимого упаковки достаточно для приготовления 20 л питательного раствора. Вычислите для этого раствора молярную концентрацию каждого из веществ, включенных, по вашему мнению, в состав удобрения.

5. Почему из щелочных растворов гексацианоферратов железа(II) и (III) не выпадают осадки гидроксидов? Используя числовые значения констант устойчивости и произведений растворимости, дайте количественный ответ.

6. Назовите следующие комплексные ионы:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^{2-}$ . Определите в каждом из них степень окисления катиона железа, его координационное число и дентатность лиганда. Какой из ионов устойчивее в водном растворе, находящемся в контакте с кислородом воздуха? Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций окисления приведены в параграфе 23.5, а для полуреакции восстановления молекулярного кислорода — в табл. 12.2.

7. Назовите следующие комплексные соединения никеля:  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ . Определите в каждом из них координационное число катиона никеля. Какова дентатность каждого из лигандов?

8. Сделайте вывод о характере распределения токсичных элементов (см. табл. 23.10) по группам и периодам периодической системы.

9. Почему нельзя готовить пищу, квасить капусту, солить огурцы, консервировать томаты и грибы в оцинкованной и медной посуде?

## Литература

1. *Громова, О. А.* Нейрохимия макро- и микроэлементов. Новые подходы к фармакотерапии / О. А. Громова, А. В. Кудрин. — М. : Алев-В, 2001.
2. *Карапетьяни, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 2000.
3. *Гринвуд, Н.* Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
4. *Кидин, В. В.* Основы питания растений и применения удобрений : в 2 ч. / В. В. Кидин. — М. : Изд-во РГАУ—МСХА имени К. А. Тимирязева, 2008—2011.
5. *Мамонтов, В. Г.* Общее почвоведение / В. Г. Мамонтов [и др.]. — М. : КолосС, 2006.
6. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Академия, 2004—2007.
7. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия. Химия элементов : в 2 т. / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — 2-е изд. — М. : Изд-во МГУ ; Академкнига, 2007.
8. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.
9. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 1. — М. : Советская энциклопедия, 1988; т. 5. — М. : Большая российская энциклопедия, 1998.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Князев Дмитрий Анатольевич,**

**Смарыгин Сергей Николаевич**

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ АГРАРИЕВ. ЧАСТЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

Учебник для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 22,44

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)

<http://chemistry-chemists.com>

# Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева (длиннопериодный вариант)

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
период	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18
1	1 <b>H</b> Водород (1,00794)																2 <b>He</b> Гелий (4,002602)
2	3 <b>Li</b> Литий (6,941)	4 <b>Be</b> Бериллий (9,012182)															
3	11 <b>Na</b> Натрий (22,98976928)	12 <b>Mg</b> Магний (24,304)															
4	19 <b>K</b> Калий (39,0983)	20 <b>Ca</b> Кальций (40,078)	21 <b>Sc</b> Скандий (44,955912)	22 <b>Ti</b> Титан (47,88)	23 <b>V</b> Ванадий (50,9415)	24 <b>Cr</b> Хром (51,9961)	25 <b>Mn</b> Марганец (54,938045)	26 <b>Fe</b> Железо (55,845)	27 <b>Co</b> Кобальт (58,933194)	28 <b>Ni</b> Никель (58,6934)	29 <b>Cu</b> Медь (63,546)	30 <b>Zn</b> Цинк (65,38)					
5	37 <b>Rb</b> Рубидий (85,4678)	38 <b>Sr</b> Стронций (87,62)	39 <b>Y</b> Иттрий (88,90584)	40 <b>Zr</b> Цирконий (91,224)	41 <b>Nb</b> Ниобий (92,90638)	42 <b>Mo</b> Молибден (95,94)	43 <b>Tc</b> Технеций (98,90625)	44 <b>Ru</b> Рутений (101,07)	45 <b>Rh</b> Родий (102,9055)	46 <b>Pd</b> Палладий (106,42)	47 <b>Ag</b> Серебро (107,8682)	48 <b>Cd</b> Кадмий (112,411)					
6	55 <b>Cs</b> Цезий (132,90545196)	56 <b>Ba</b> Барий (137,327)	57-71 Лантаноиды ★	72 <b>Hf</b> Гафний (178,49)	73 <b>Ta</b> Тантал (180,94788)	74 <b>W</b> Вольфрам (183,84)	75 <b>Re</b> Рений (186,207)	76 <b>Os</b> Осний (190,23)	77 <b>Ir</b> Иридий (192,222)	78 <b>Pt</b> Платина (195,084)	79 <b>Au</b> Золото (196,966569)	80 <b>Hg</b> Ртуть (200,59)					
7	87 <b>Fr</b> Франций (223,0185)	88 <b>Ra</b> Радий (226,0254)	89-103 Актиноиды ★ ★	104 <b>Rf</b> Рифмий (261)	105 <b>Db</b> Дубний (262)	106 <b>Sg</b> Силвербий (266)	107 <b>Bh</b> Борий (264)	108 <b>Hs</b> Хасий (277)	109 <b>Mt</b> Митганий (268)	110 <b>Ds</b> Дармштадтий (271)	111 <b>Rg</b> Рэнгмий (272)	112 <b>Cn</b> Коперниций (285)					

★

71 <b>Lu</b> Лютеций (174,967)	69 <b>Tm</b> Термий (168,93288)	67 <b>Ho</b> Гольмий (164,93032)	65 <b>Tb</b> Тербий (158,92534)	63 <b>Eu</b> Европий (151,964)	62 <b>Sm</b> Самарий (150,36)	61 <b>Pm</b> Прометий (144,9127)	60 <b>Nd</b> Неодим (144,242)	59 <b>Pr</b> Прометий (140,90765)	58 <b>Ce</b> Церий (140,127)
---	--	---	--	---	--	---	--	--	---------------------------------------

★ ★

103 <b>Lr</b> Лоренций (260)	102 <b>No</b> Нобелий (259)	101 <b>Md</b> Мейтнерий (258)	100 <b>Fm</b> Фермий (257)	99 <b>Es</b> Эйнштейний (252)	98 <b>Cf</b> Калифорний (251)	97 <b>Bk</b> Берклий (247)	96 <b>Cm</b> Кюрий (247)	95 <b>Am</b> Америций (243)	94 <b>Pu</b> Плутоний (244)
---------------------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------