

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы				
	I	II	III	IV	V
1	H 1,0079 ВОДОРОД				
2	Li 6,94 ₁ ЛИТИЙ	Be Δ 9,01218 БЕРИЛЛИ	B 10,81 БОР	C 12,011 УГЛЕРОД	N 14,0067 АЗОТ
3	Na 22,98977 НАТРИЙ	Mg 24,305 МАГНИЙ	Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si 28,085 ₅ КРЕМНИЙ	P 30,97376 ФОСФОР
4	K 39,098 ₃ КАЛИЙ	Ca 40,08 КАЛЬЦИЙ	Sc \circ 44 9559 СКАНДИЙ	Ti Δ 47,90 ТИТАН	V 50,9415 ВАНАДИЙ
	29 γ Cu 63,54 ₆ МЕДЬ	30 γ Zn 65,38 ЦИНК	31 \circ Ga 69,72 ГАЛЛИЙ	32 \circ Ge 72,5 ₉ ГЕРМАНИЙ	33 As 74,9216 МЫШЬЯК
5	Rb 85 467 ₈ РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y Δ 88 9059 ИТРИЙ	Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,9064 НИОБИЙ
	47 γ Ag 107,8682 СЕРЕБРО	48 γ Cd 112,41 КАДМИЙ	49 Δ In 114 82 ИНДИЙ	50 Sn 118,6 ₉ ОЛОВО	51 Sb 121,7 ₅ СУРЬМА
6	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 137,33 БАРИЙ	La Δ 138 905 ₅ ЛАНТАН	Hf 178,4 ₉ ГАФНИЙ	Ta 180,947 ₉ ТАНТАЛ
	79 γ Au 196,9665 ЗОЛОТО	80 γ Hg 200,5 ₉ РТУТЬ	81 Tl 204,3 ₇ ТАЛЛИЙ	82 γ Pb 207,2 СВИНЕЦ	83 Bi 208,9804 ВИСМУТ
7	Fr \circ [223] ФРАНЦИИ	Ra \circ 226,0254 РАДИЙ	Ac \circ [227] ** АКТИНИЙ	(Ku) [261] (КУРЧАТОВИЙ)	(Ns) [261] (НИЛЬСБОРИЙ)

* Л А Н Т А Н

La 57 138 905 ₅ ЛАНТАН	Ce 58 140 12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140 9077 ПРАЙДИЙ	Nd 60 144 2 ₄ НЕОДИМ	Pm 61 [145] ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150 4 САМАРИЙ	Eu 63 151 96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,2 ₅ ГАДОЛИНИЙ
--	---------------------------------	-------------------------------------	--	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	---

** А К Т И Н

Ac 89 [227] АКТИНИЙ	Th 90 232 0381 ТОРИЙ	Pa \circ 91 [231] ПРОТАКТИНИЙ	U 92 [238] УРАН	Np 93 [237] (482) НЕПТУНИЙ	Pu 94 [244] ПУЛТОНИЙ	Am 95 [243] АМЕРИЦИЙ	Cm 96 [247] КЮРИЙ
----------------------------------	-----------------------------------	--	------------------------------	---	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

Э Л Е М Е Н Т О В

Э Л Е М Е Н Т О В				
VI	VII	VIII		
		2 He 4 0026 ГЕЛИЙ		
8 O 15,999 ₄ КИСЛОРОД	9 F 18 998403 ФТОР	10 Ne 20 17 ₉ НЕОН		
16 S 32 06 СЕРА	17 Cl 35 453 ХЛОР	18 Ar 39 94 ₈ АРГОН		
24 Cr 51,996 ХРОМ	25 Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ	26 Fe 55 84 ₇ ЖЕЛЕЗО	27 Co 58 9332 КОБАЛЬТ	28 Ni 58 70 НИКЕЛЬ
34 Se 78 9 ₆ СЕЛЕН	35 Br 79 904 БРОМ	36 Kr 83 80 КРИПТОН		
42 Mo 95,94 МОЛИБДЕН	43 Tc 98 9062 ТЕХНЕЦИЙ	44 Ru 101 0 ₇ РУТЕНИЙ	45 Rh 102 9055 РОДИЙ	46 Pd 106 4 ПАЛЛАДИЙ
52 Te 127,6 ₀ ТЕЛЛУР	53 I 126 9045 ИОД	54 Xe 131 30 КСЕНОН		
74 W 183,8 ₅ ВОЛЬФРАМ	75 Re 186,207 РЕНИЙ	76 Os 190,2 ОСМИЙ	77 Ir 192 2 ₂ ИРИДИЙ	78 Pt 195 0 ₉ ПЛАТИНА
84 Po [209] ПОЛОНИЙ	85 At [210] АСТАТ	86 Rn [222] РАДОН		
[263]	[261]			

? — элементы, помещение которых на данное место вызвало сомнения
 □ — элементы, для которых Менделеев изменил порядок следования
 ○ — элементы, предсказанные Менделеевым
 △ — элементы, у которых Менделеев изменил атомные массы

О И Д Ы

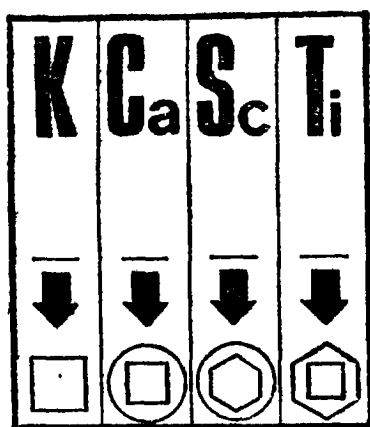
65 Tb 158,9254 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,5 ₀ ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164,9304 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167 2 ₆ ЭРБИЙ	69 Tm 168 9342 ТУЛИЙ	70 Yb 173 0 ₄ ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174 967 ЛЮТЕЦИЙ
---------------------------------------	--	--	--	--------------------------------------	---	---------------------------------------

О И Д Ы

97 Bk [247] БЕРКЛИЙ	98 Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99 Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm [257] ФЕРМИЙ	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 102 [255] (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 103 [256] (ЛОУРЕНСИЙ)
-------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------	----------------------------------

И. А. ЗУБОВИЧ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника
для студентств
технологических специальностей
высших учебных заведений



Москва

«Высшая школа» 1989

начиная с 1946 г. Всем им он искренне признателен за помощь.

За ценные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи, автор благодарит заведующего кафедрой химии МИИТ проф. Л. А. Николаева, заведующего кафедрой неорганической химии ЛТИ им. Ленсовета проф. Ю. Н. Кукушкина и коллектив преподавателей этой кафедры.

Автор признателен также А. А. Никитиной за помощь при подготовке рукописи к печати. Работа над учебником была бы крайне осложнена без помощи и внимания незаменимого друга, жены автора Е. П. Зубович.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

1. Материя, вещество. Определение химии

Материя бесконечна, неисчерпаема в своих качественных проявлениях. Все виды структурных образований природы, которые существуют и движутся в пространстве и времени, есть продукт неугасающего исторического саморазвития материи, проявление ее движения. В природе нет ничего абсолютно застывшего и неизменного, все находится в движении. В. И. Ленин следующим образом сформулировал обобщенное философское понятие материи: «Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая копируется, фотографируется, отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них» *. Отсюда следует, что окружающий нас материальный мир, который мы познаем, не зависит от нашего сознания. А. Эйнштейн отмечал: «Ни один физик не верит, что внешний мир является производным от сознания, иначе он не был бы физиком» **.

Каждая из естественных наук (физика, химия, биология, геология и др.) имеет своим предметом определенную область природы, специфическую для нее форму движения материи как ступень поступательного развития, усложнения, изучает ее со стороны отдельных свойственных ей связей и закономерностей. Ф. Энгельс, определяя предмет естествознания, писал, что «...изучение этих различных форм движения является главным предметом естествознания» ***. Одни формы движения материи превращаются в другие. Эти переходы подтверждают единство и взаимосвязь различных форм движения, качественную и структурную неисчерпаемость материи, доказывают материальное единство мира.

Вещество — это конкретный вид материи, обладающий массой покоя, характеризующийся при данных условиях физическими и химическими свойствами.

Взаимосвязанной с веществом формой существования материи является физическое *поле* (электромагнитное, гравитационное,

* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 18. С. 131.

** Эйнштейн А. Соч. Т. 4. С. 163.

*** Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 33. С. 68.

БК 24.1
91
ДК 546 (075.8)

Рецензенты: кафедра неорганической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета (зав. каф. проф. Ю. Н. Кушкин) и проф. Л. А. Николаев (Московский институт инженеров железнодорожного транспорта)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. Л. А. НИКОЛАЕВА

Зубович И. А.

91 Неорганическая химия: Учеб. для технол. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1989. — 432 с.: ил.
ISBN 5—06—001151—8

Изложены теоретические представления о строении атомов, молекул, химической связи, закономерностях протекания химических реакций, а также структурные, термодинамические и другие основы химии. Химия элементов излагается по группам периодической системы Д. И. Менделеева.

704000000 (4309000000)—118 КБ—51—18—87
001(01)—89

БК 24.1
540

3N 5—06—001151—8

© Издательство «Высшая школа», 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс неорганической химии, изложенный в этом учебнике, предназначен для будущих инженеров-технологов. Содержание учебника, глубина трактовки материала, методологическая направленность и научно-методические требования к нему полностью соответствуют действующей программе по неорганической химии для технологических специальностей вузов, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР.

В учебнике рассмотрены теоретические вопросы химии и химия элементов. Элементы и их соединения изучаются по группам периодической системы Д. И. Менделеева — первоначально *s*- и *p*-, затем *d*- и *f*-элементы. Принят единый план изложения: электронное строение, общая характеристика элементов, химия элементов, применение. Химия элементов в соответствии с программой излагается на основе современных представлений о строении вещества, периодической системы, законов химии, теории химических процессов, структурных и термодинамических характеристик. Интегральной основой изложения всего курса является периодическая система Д. И. Менделеева в современном освещении.

Автор благодарен профессорам В. И. Кузнецову, Н. А. Фигуровскому, С. И. Дракину, О. М. Полтораку, Л. И. Некрасову, Г. П. Хомченко, М. И. Богданову, Ф. П. Черняковскому, Г. С. Миронову, А. Ф. Фролову за полезные рекомендации при подготовке отдельных глав учебника.

Курс неорганической химии, положенный в основу учебника, создавался на основе лекций по неорганической химии, прочитанных автором в Ярославском технологическом институте, и обсуждался в коллективе преподавателей, с которыми автор работал

внутриядерное). Поле существенно отличается от вещества. Например, фотон (порция электромагнитного излучения) не имеет массы покоя.

Химия занимает одно из центральных мест среди естественных наук. Можно дать следующее определение химии:

химия — наука о химических элементах и их соединениях, о механизме образования и превращения молекул веществ, о происходящих в результате движения атомов изменениях состава, внутренней структуры и реакционной способности веществ.

Ф. Энгельс отмечал, что химия есть «наука о движении атомов»*, «...о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава»**.

«В физике мы имеем дело с движением молекул, в химии — с образованием молекул из атомов...»***

Химическая наука как одна из фундаментальных наук современного естествознания изучает химическую форму движения материи, закономерности химического процесса.

Место химии в системе естественных наук определяется специфической для нее, как и для других наук, формой движения материи. Для химической формы движения материи характерно движение атомов внутри молекул, когда происходит внутреннее, качественное изменение молекул. Для физической формы движения материи типично движение молекул, а для биологической формы — функционирование белковых структур.

Материальными носителями химической формы движения материи являются атомы, молекулы, макромолекулы, ионы, радикалы и другие образования.

Атомы являются первичными структурными единицами химических соединений. Молекулы, макромолекулы и другие атомные структуры относятся к вторичным структурным образованиям, из которых строятся тела, агрегаты.

Химическая форма движения материи — это в общем виде процессы ассоциации атомов в молекулы и диссоциации молекул. Процессы соединения и разложения чрезвычайно разнообразны; для каждого вида молекул и макромолекул они проявляются качественно по-новому, приобретают множество оттенков. Химическая форма движения качественно неисчерпаема, бесконечна в своих проявлениях.

Между естественными науками существует взаимосвязь, взаимное проникновение, что отражает объективную связь между формами движения материи. Например, химия и другие науки широко пользуются понятиями и методами, выработанными физикой. Без современной физики немислимо их развитие. С другой стороны,

* Маркс К., Энгельс Ф., Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 391.

** Там же. С. 387.

*** То же. С. 89.

химия во взаимосвязи с физикой и математикой участвует в познании многих биологических процессов и расшифровке сложных биологических образований.

Весьма важное значение имеет использование взаимосвязи и взаимопроникновения наук при изучении фундаментальных и специальных дисциплин в процессе подготовки инженеров широкого профиля, способных успешно решать теоретические и прикладные задачи.

Химическая наука стала сложной и многогранной. Она подразделилась на ряд различных дисциплин: неорганическая химия, бионеорганическая химия, физическая химия, органическая химия, биоорганическая химия, химия полимеров и др.

Неорганическая химия рассматривает законы, теоретические положения и выводы, которые лежат в основе всех химических дисциплин. Задача курса — освоение фундамента современной химической науки.

Знание химии, как и вообще естественных наук, способствует формированию диалектического мышления и материалистического мировоззрения.

Научная теория должна позволять предвидеть, предвосхищать новое. Предсказательная функция теории тем больше, чем более глубоко познаны закономерности и законы объективного мира. Завершающим этапом исследования является практическое применение результатов в производстве. «От живого созерцания к абстрактному мышлению и от него к практике — таков диалектический путь познания истины, познания объективной реальности» *.

2. Химия и народное хозяйство

Выдающиеся русские ученые М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров, Н. Н. Зинин, Н. Н. Бекетов, М. И. Коновалов и другие внесли важный вклад в развитие химии. Однако в царской России не было крупной химической индустрии.

Одним из первых действий пролетарского государства был декрет «Об учреждении Научно-технического отдела (НТО) при Высшем Совете Народного Хозяйства» (август 1918 г.). НТО, в частности, была проведена перестройка системы высшего, среднего и профессионально-технического химического образования.

В. И. Ленин был организатором и вдохновителем ускоренного восстановления тяжелой промышленности, превращения химической промышленности в передовую отрасль народного хозяйства.

Одно из основных направлений научно-технического прогресса — химизация народного хозяйства. Она означает широкое внедрение передовых химических методов и технологических процессов в различных отраслях производства. Поэтому с первых пятилеток партией был взят курс на осуществление химизации народного хозяйства.

* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 29. С. 152—153.

В. И. Ленин уделял большое внимание созданию новых химических производств. В «Наброске плана научно-технических работ» (Полн. собр. соч. Т. 36. С. 228) В. И. Ленин изложил принципы рационального размещения промышленности.

В декабре 1920 г. на VIII Всероссийском съезде Советов был утвержден план ГОЭЛРО. В. И. Ленин писал: «...в 10—20 лет мы Россию всю, и промышленную и земледельческую, сделаем *электрической*»*. Решающим условием для развития всех отраслей промышленности страны, в том числе производства искусственных сельскохозяйственных удобрений, была электрификация. В этом первом комплексном плане развития народного хозяйства наиболее видное место занимают химическая промышленность и промышленность строительных материалов.

В. И. Ленин связывал развитие химической промышленности и сельского хозяйства. Химическая промышленность создавалась и развивается, используя достижения науки. В развитии основной химической промышленности значительна роль неорганической химии; она служит теоретической основой получения минеральных удобрений, аммиака, кислот, солей, карбидов, полупроводниковых материалов, сплавов металлов и других многочисленных продуктов.

Большой вклад в развитие неорганической химии внесли отечественные ученые — Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. А. Гринберг, Н. М. Жаворонков, В. И. Спицин, В. В. Лебединский, А. В. Николаев, А. В. Новоселова, И. П. Алимарин, И. В. Тананаев и др. В создании сырьевой базы для основной химической промышленности сыграли большую роль исследования В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, Я. В. Самойлова и др.

28 апреля 1928 г. был создан Комитет по химизации народного хозяйства СССР, работа которого имела важное значение для дальнейшего развития химической науки и промышленности.

Для новых отраслей промышленности — авиационной, автомобильной, электротехнической — необходимы были каучук, пластические массы и другая химическая продукция. Легкая промышленность нуждалась в красителях, а для сельского хозяйства в возрастающих масштабах требовались удобрения. На XVIII съезде партии (1939) была поставлена задача превратить химическую промышленность в одну из ведущих отраслей промышленности, удовлетворяющих потребности народного хозяйства и обороны страны.

В послевоенном десятилетии химическая индустрия быстро развивалась. Но потребности народного хозяйства в химической продукции возрастали еще быстрее. Сельское хозяйство требовало больше минеральных удобрений, химических средств защиты растений, полимерных материалов. Майским (1958 г.) Пленумом ЦК КПСС было принято постановление «Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребностей населения и

* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 40. С. 62—63.

нужд народного хозяйства». Курс на ускоренную химизацию народного хозяйства был подтвержден Директивами XXI съезда партии (1959).

XXIII съезд КПСС (1966) определил на восьмью пятилетку дальнейший значительный рост химической продукции. В итоге выполнения этой пятилетки (1966—1970) среднегодовой прирост валовой продукции в химической промышленности составил 12%, а по промышленности в целом 8,2%. Химическая промышленность СССР по общему объему продукции заняла первое место в Европе и второе в мире.

Решения XXIV (1971) и XXV (1976) съездов КПСС нашли реальное выражение в девятой (1971—1975) и десятой (1976—1980) пятилетках. Общий объем химической продукции в 1980 г. по сравнению с 1970 г. возрос в 1,25 раза. Значительно увеличилось производство минеральных удобрений, расширилось применение в сельском хозяйстве средств защиты растений, возросло производство пластмасс и синтетических смол.

В развитие указаний XXVI съезда партии об улучшении снабжения населения высококачественными продуктами питания на майском (1982 г.) Пленуме ЦК КПСС была обсуждена и принята Продовольственная программа СССР. Это качественно новый этап в развитии агропромышленного комплекса страны.

В осуществлении Продовольственной программы и Долговременной программы мелиорации весьма существенна роль химии.

На предприятиях микробиологической промышленности осваивается микробиологический синтез кормового белка из парафиновых углеводов нефти, этанола и метанола.

Установлено, что здоровье человека и успешное развитие животноводства на фермах, а также и урожаи сельскохозяйственных культур во многом зависят от содержания микроэлементов в продуктах питания, корме животных, почве и воде. Микроэлементами называют те химические элементы, которые находятся в почвах, водах, растениях, организме человека и животных в малых количествах (от 10^{-3} до 10^{-5} мас. долей в % и менее). В качестве микроэлементов, полезных для живых организмов и растений, выступают такие элементы, как В, I, F, Cu, Mn, Zn, Sr, Te, Co, Li, Ni, Mo и др. Большое значение имели работы В. И. Вернадского, А. П. Виноградова и их школ по изучению микроэлементов.

Интересно влияние микроэлементов на активность ростовых веществ в растениях *. Ростовые вещества — это необходимые для роста растений соединения; их называют часто регуляторами роста — фитогормонами.

Микроэлементы применяются индивидуально, а также в различных сочетаниях и в смесях с макроудобрениями, например суперфосфатом. Но использование микроэлементов не по назначению,

* См.: Зубович И. А., Кобозев Н. И. Проблема микродоз в химии и биологии (ростовые вещества как активаторы каталитических систем). Биохимия. Т. 16. В. 1. 1951. С. 12—23.

изменение их количественного содержания против необходимого может привести к вредным последствиям. Так, повышенное содержание марганца (одна и более мас. долей в %) пагубно влияет на развитие организма, в то время как малые концентрации марганца оказывают благотворное влияние. Стронций в повышенных концентрациях вызывает деформацию и ломкость костей, изменение в строении зубов, отрицательно влияет на центральную нервную систему, оказывает другие вредные воздействия, но малые количества стронция необходимы для человека, животных и растений. Повышенное содержание меди, как и недостаток ее в кормах животных, недопустимы: при содержании меди меньше необходимого у животных наступает заболевание «лизуха»: появляется малокровие, развивается слабость и животное гибнет; своевременное добавление в корм проверенных дозированных количеств меди излечивает заболевание. Подобные примеры многочисленны. Они подтверждают вывод о необходимости контроля за содержанием микроэлементов в продуктах питания, корме животных, почве пастбищ, воде.

Реализация Продовольственной программы и Долговременной программы мелиорации, развитие химизации всех отраслей народного хозяйства на первый план выдвигают проблему охраны природы и окружающей среды.

На XXVII съезде КПСС (1986) была подтверждена необходимость развития Комплексной программы химизации народного хозяйства, Продовольственной программы. Было намечено существенно увеличить выпуск минеральных удобрений и средств защиты растений, пластических масс, химических волокон и других важных химических материалов, необходимых для сельского хозяйства, создания высокоэффективных технологических процессов, реконструкции и технического перевооружения действующих предприятий, ввода дополнительных мощностей по производству химических продуктов и материалов. Предусмотрено использование в новой технике материалов с заранее заданными свойствами, композиционных, конструкционных, сверхчистых и т. д.

Рассмотрены меры по опережающему развитию сырьевой базы и повышению технического уровня цветной металлургии, освоению новых крупных месторождений цветных металлов. Предусмотрено ускоренное развитие газовой и нефтехимической промышленности. Центральное внимание было уделено комплексному развитию экономики Сибири и Дальнего Востока.

Глобальная проблема последней четверти XX в. — это охрана природы и окружающей среды. Приобретают исключительное значение экологические * обобщения В. И. Вернадского. Человек в наш век, по утверждению В. И. Вернадского, стал новой мощной геологической силой. Мы являемся свидетелями перехода биосфе-

* Экология — учение о взаимоотношении организма с окружающей средой.

ры * в ноосферу **. Человек (*Homo sapiens recens* — человек разумный современный), используя науку, вооружившись современной техникой и могуществом ядерной энергии, существенно изменяет биосферу.

Ежегодно промышленность СССР производит более 900 млн. т конструкционных материалов, народное хозяйство потребляет свыше 5 млрд. т первичного сырья и энергоносителей (угля, нефти, газа, торфа). Сжигается топлива в 5—6 раз больше, чем 10 лет тому назад. Бурное развитие экономики требует продуманного и осторожного решения экологических вопросов.

Задача химии — сделать все возможное, чтобы выброс в окружающую среду вредных химических веществ был минимален и соответствовал установленным нормам. Часто в промышленном производстве приходится, например, удалять диоксид серы, сероводород, оксиды азота, оксид и диоксид углерода и др. Metallургические заводы выбрасывают в воздух в течение года миллионы тонн диоксида серы, тогда как даже малые дозы этого вещества оказывают губительное влияние на деревья и вредны для здоровья человека и животных. Необходимо улавливать также выбрасываемые в атмосферу частицы производственной пыли, которые иногда содержат свинец и другие ядовитые металлы.

Требуется строгий контроль за работой атомных электростанций и надежное захоронение отходов.

Острейшей и неотложной экологической и экономической задачей является внедрение самой совершенной химической безотходной технологии. Совершенно недопустимо, например, что под шлаки и золу, накопленную тепловыми электростанциями, занято около 18 тыс. гектаров ценных земель. Нельзя мириться с тем, что эти отвалы не используются и ежегодно увеличиваются.

Важнейшей задачей химической науки и технологии является также использование вторичных ресурсов. Так, известно, что при получении вторичного алюминия по сравнению с производством его из руды расход энергии уменьшается в 23 раза, а условного топлива — в 7,4 раза.

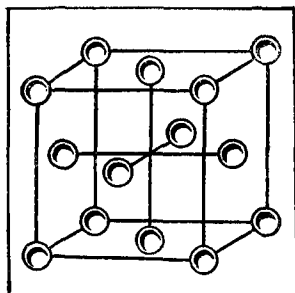
Города без отходов — настоятельное требование современности. Чистые атмосфера и космос, природные воды, леса, луга и поля, красота и сохранность природы — это здоровье и жизнь всего живого на Земле, они обладают вечной ценностью и должны быть сохранены для потомков.

* Биосфера — одна из земных оболочек, в которой обитают живые организмы.

** Ноосфера (от греч. «ноос» — разум) — фаза эволюции биосферы.

1

ОБЩАЯ ХИМИЯ



ГЛАВА 1. ПУТИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ. ФОРМИРОВАНИЕ АТОМНО- МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Краткая периодизация истории развития химии

Как и другие науки, химия сформировалась под влиянием запросов производства. Долог, поучителен и интересен путь ее развития и становления. История химии является неиссякаемым источником идей для творчески мыслящего человека. Как указывал В. И. Ленин, следует «...смотреть на каждый вопрос с точки зрения того, как известное явление в истории возникло, какие главные этапы в своем развитии это явление проходило, и с точки зрения этого его развития смотреть, чем данная вещь стала теперь»*.

В период докапиталистических формаций накопление и развитие научных знаний шло очень медленно, подчас прерывалось на столетия. Например, в годы раннего средневековья были фактически утрачены многие знания, приобретенные в античный период. Общественная роль науки была также незначительна. До второй половины XV в. химические знания не были систематизированы. В конце XV в. в недрах феодализма начинает развиваться буржуазный общественный уклад, а вместе с ним возникают новые производства, возрастает роль научных знаний в жизни общества. В XVI—XVIII вв. масштабы производства значительно расширились. В середине XVIII в. начинается формирование химии как самостоятельной науки.

Можно указать следующие основные этапы в истории химической науки.

1-й этап. С древних времен до конца XVII в. Накопление и развитие практических знаний. Алхимический период. Критика представлений алхимиков. Работы Р. Бойля.

2-й этап. XVIII в. Формирование химии как самостоятельной науки. Работы М. В. Ломоносова. Дальтона, А.-Л. Лавуазье.

* Ленин В. И. Поли. собр. соч. Т. 39. С. 67.

3-й этап. XIX в. Формирование фундаментальных теоретических основ химии на базе атомно-молекулярной теории. Развитие структурных представлений химии. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона (1869).

4-й этап. XX в. Современный период развития химии; он включает два периода: а) первая половина XX в.— углубление учения о химическом процессе. Развитие современной атомистики. Синтез (1940) трансурановых элементов. Овладение процессом деления ядер и создание в 50-х годах ядерной энергетики; б) вторая половина XX в.— развитие комплексных исследований по химии, физике и биологии.

1.2. От истоков химической науки в глубокой древности до теории флогистона

Химические промыслы и ремесла возникли задолго до нашей эры, в глубокой древности.

Вопросы практической химии решались каждым поколением в соответствии с материальными возможностями и господствующей формой мышления эпохи.

Природа вещества не могла не интересовать философов античности. Появляются первые суждения об атомах, элементах, соединениях. В IV—III вв. до н. э. философы Древней Греции Демокрит и Эпикур высказали умозрительные суждения об атомах («атомос» — по-гречески «неделимый»). В середине I в. до н. э. Тит Лукреций Кар в шести книгах своей поэмы «О природе вещей» изложил атомистические взгляды Эпикура. Атомистика древних имела весьма и весьма отдаленное сходство с представлениями об атомах М. В. Ломоносова (XVIII в.) и Д. Дальтона (XIX в.).

Целая эпоха в истории развития химии связана с алхимией. «Алхимия в свое время была необходима»*.

Анализ многочисленных данных и фактов истории алхимии, изучение полученных в этот период веществ, созданных приборов и аппаратов показывают, что алхимия сыграла положительную роль, так как создала значительную материальную основу для дальнейшего развития химии. Однако она со временем становилась тормозом на пути научных исследований, так как все больше времени и сил поглощали бесплодные попытки получить золото из неблагородных металлов, отыскать «философский камень», эликсир долголетия. Алхимия базировалась на несостоятельной теоретической основе — на учении Аристотеля о превращаемости «элементов».

Химические производства на Руси не испытали влияния алхимии. Наши соотечественники критически относились к попыткам получения золота из других металлов. Археологические данные показывают, что химические ремесла Киевской Руси отличались большим разнообразием. Широкого развития достигли кожевенное дело, получение лекарственных веществ, крашение естественными красителями; использование процессов брожения. Была значи-

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 277.

тельно развита металлургия — выплавка железа и цветных металлов, литье цветных металлов.

Утварь, посуда, украшения и другие изделия, найденные при раскопках древних городов Руси — Киева, Новгорода, Чернигова, Полоцка, Галича, Ростова и других, свидетельствуют о самобытной культуре и развитых ремеслах X—XI вв. и их широком распространении.

С XV в. производилась селитра, в XVI в. по указанию Ивана Грозного стала развиваться такая важная отрасль химии, как фармация. Значительного развития в этот период достигли солеварные, смолокуренные и другие производства.

Расцвет производства железа в Туле относится также к XVI в., а уральская металлургия получила развитие в начале и первой четверти XVII в.

В XVI—XVII вв. было организовано во многих регионах страны производство мыла, для чего использовался отечественный поташ. Особенно славилось своими качествами костромское мыло. Франция для организации у себя поташного производства приглашала русских мастеров. В 1635 г. недалеко от Москвы (Дмитровский уезд) был построен первый стекольный завод. Петр I отмечал, что он рассматривал все представляемые ему проекты, «кроме проектов алхимических, поскольку уверен был, что тот, кто выдает себя делателем золота, должен быть или обманщиком, или невеждой в химии». В его эпоху получили значительное развитие новые довольно крупные химические производства. В России купорос, например, изготавливали в 1718 г. Во Франции первая «купоросная мануфактура» (в Руане) была основана в 1769 г. Петр I проявлял значительный интерес к организации выплавки чугуна и стали на Урале.

В 1725 г. была основана Российская Академия Наук, ставшая колыбелью русской науки. В 1729 г. в столице была организована первая в России лаборатория технической химии. К XVIII в. относятся основополагающие работы М. В. Ломоносова, заложившего фундамент атомно-молекулярной теории.

На Западе начиная со второй половины XV в. происходит постепенное освобождение химии от влияния алхимиков. В середине XVII в. труды Роберта Бойля внесли коренное изменение в понятие об элементах. Бойль считал их материальными телами, веществами, не разложимыми химическим анализом. В сочинении «Химик скептик» (1661) он подверг научно обоснованной критике представления алхимиков. Большой поток информации, получаемый в результате быстрого развития медицины, металлургических и химических производств, требовал теоретического обобщения. На основе данных по изучению реакций горения, окисления и восстановления Г. Э. Шталем была развита (около 1700 г.) флогистонная теория. Эта ошибочная теория сыграла, однако, положительную роль в истории развития химии. Ф. Энгельс писал, что «химия... освободилась от алхимии посредством флогистонной теории»*. Позже

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 24. С. 19.

эта теория превратилась в препятствие для развития науки и была отвергнута. Особую роль в опровержении теории флогистона сыграли работы А.-Л. Лавуазье (1772—1777).

Во второй половине XVIII в. получила развитие пневматическая химия — исследование газов, выделяющихся при разложении различных веществ. Химики-пневматики были сторонниками теории флогистона, что мешало им правильно интерпретировать результаты своих опытов. Так, открытие кислорода по существу принадлежит Лавуазье (1775), а не Шееле и Пристли, которые так и не поняли, как указывал Энгельс, что именно они получили, так как «...оставались в плену» флогистонных «категорий, которые они нашли у своих предшественников»*.

1.3. Атомно-молекулярное учение

Временем возникновения химии как науки можно считать 40-е годы XVIII в., когда М. В. Ломоносовым (в 1741 г., за 25 лет до рождения Дж. Дальтона) в одной из его ранних работ «Элементы математической химии» были развиты молекулярно-атомистические представления.

В 1808 г., т. е. спустя 67 лет после Ломоносова, Дж. Дальтон излагает атомно-молекулярные представления в своей книге «Новая система химической философии». Таким образом он пришел к тем же выводам, что и Ломоносов. Но Дальтон ввел, кроме того, понятие о простых и сложных атомах; под сложными атомами он понимал молекулы. Дальтон не рассматривал движение атомов в отличие от Ломоносова, который в своей механической теории теплоты исследовал законы движения атомов и молекул. Анализируя взгляды Ломоносова и Дальтона на строение веществ, можно заключить, что для Ломоносова были характерны теоретические обобщения, близкие к современным. Дальтон разработал количественную сторону атомно-молекулярных представлений и ввел понятие атомного веса. В этом его бесспорная заслуга.

1.4. Открытие закона сохранения массы вещества и энергии. Работы М. В. Ломоносова и А.-Л. Лавуазье

Для формирования химии как науки исключительно важное значение имело открытие закона сохранения массы вещества и энергии (движения).

Исследования М. В. Ломоносова позволили ему сформулировать основной закон природы — закон сохранения массы вещества (1758): «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько же присоединяется к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...»

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 24. С. 19.

Важно отметить, что эта формулировка всеобщего закона природы содержится в письме Ломоносова от 16 июля 1748 г. к Леонарду Эйлеру — члену Петербургской и Берлинской Академий наук. Ломоносов опубликовал свой закон лишь после тщательно выполненных им опытов по обжигу металлов.

Поскольку Ломоносов распространял «всеобщий закон» и на «правила движения», ясно, что он интуитивно понимал закон сохранения энергии.

В 1789 г. был издан «Начальный курс химии» Лавуазье, в котором сформулирован закон сохранения массы, а также нашли отражение его обширные исследования и приведены в стройную систему сведения, накопленные к тому времени химией. Лавуазье «поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове»*.

Лавуазье нигде не приписывал себе открытие закона сохранения массы. В отечественной научной литературе мы называем этот закон законом Ломоносова. Он является одним из доказательств несотворимости и неуничтожаемости материи.

В современной науке взаимосвязь массы и энергии выражается законом А. Эйнштейна (1905): $E=mc^2$, где E — энергия, m — масса тела, c — скорость света в вакууме ($2,997925 \cdot 10^8$ м/с, т. е. приблизительно 300 000 км/с). Смысл этого закона заключается в том, что с определенной массой связано определенное количество энергии. Из-за огромной величины c^2 энергия, которая выделяется или поглощается при химических реакциях, отвечает столь малой массе, что обычные практические измерения не могут обнаружить никаких нарушений в законе сохранения массы.

Современная формулировка закона сохранения может быть следующей:

в изолированной системе суммарные массы веществ и суммарные энергии до химических реакций равны суммарным массам веществ и суммарным энергиям после реакций.

Таким образом, суммарные массы (Σm) и суммарные энергии веществ (ΣE) в изолированной системе (см. 1.9) остаются во времени постоянными: $\Sigma m = \text{const}$ и $\Sigma E = \text{const}$.

1.5. Теория химического строения А. М. Бутлерова

Идеи М. В. Ломоносова о строении вещества, представления о химическом строении молекул развил А. М. Бутлеров. В 1861 г. он сформулировал свою теорию химического строения, из которой следует, что свойства веществ определяются не только качественным и количественным составом, но и внутренним строением молекул. Изменения во внутреннем строении молекул ведут к появлению новых молекулярных свойств. Идеи Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах химических соединений были развиты в трудах его выдающегося ученика и последователя В. В. Марковникова.

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 24. С. 20.

Из теории химического строения, раскрывающей связь между свойствами вещества и внутренним строением его молекул, следует, что при достаточно большом и определенном числе атомов в молекуле данного соединения возможно появление новых, качественно различных свойств у соединений одного и того же состава (изомеров). Это наглядно можно продемонстрировать на примерах гомологического ряда углеводородов. У простейших парафинов — метана, этана и пропана — изомеров нет. Начиная с бутана (четыре атома углерода в молекуле) возможно появление изомеров.

1.6. Основные законы химии

Законы *стехиометрии* — основные законы химии. К ним относятся: закон постоянства состава, кратных отношений, эквивалентов, газовые законы — закон объемных отношений Гей-Люссака и закон А. Авогадро. Они лежат в основе *стехиометрических расчетов* — расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях и между веществами в химических реакциях.

Атомно-молекулярное учение хорошо согласуется с законами стехиометрии, является их материальной основой и теоретическим обобщением. Законы стехиометрии, в свою очередь, углубляют и конкретизируют атомную теорию.

В результате изучения количественного состава химических соединений возник вопрос о том, является ли состав определенного соединения постоянным. Французские ученые Ж. Пруст и К. Бертолле выдвинули различные теории.

Ж. Пруст тщательно изучил состав и свойства большого числа веществ и сформулировал закон постоянства состава:

всякое химически чистое (индивидуальное) вещество имеет постоянный состав и свойства.

Ж. Пруст (1808) писал: «От одного полюса Земли до другого соединения имеют одинаковый состав и одинаковые свойства».

К. Бертолле считал, что состав химических соединений может изменяться в определенном интервале соотношений элементов и является функцией температуры, давления и действующих масс. Бертолле, развивая идею непрерывности в химических превращениях веществ, в подтверждение своих взглядов приводил данные химического анализа рассолов содовых озер (Египет, 1799), существование многочисленных однородных жидких растворов, стекол, шлаков, минеральных соединений и т. п.

В споре Бертолле с Прустом победа, казалось, осталась за Прустом. Огромное число работ химиков XIX в. подтверждало закон постоянства состава. Однако изучение состава соединений показало, что при взаимодействии атомов одних и тех же элементов могут образоваться разные вещества, отличающиеся соотношениями между массами этих элементов. Например, N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , где на 1 массовую часть азота приходится массовых частей кислорода 0,57; 1,14; 1,71; 2,28; 2,85. Эти массовые части кислорода относятся между собой, как целые числа: 1, 2, 3, 4, 5.

На основании полученных данных Дж. Дальтон в 1803 г. открыл закон кратных отношений:

если два элемента образуют между собой несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой, как целые числа.

Закон кратных отношений представляет собой логическое развитие закона постоянства состава. Как выяснилось позже, правы были и Пруст, и Бертолле; последний в своих работах значительно опередил свое время, хотя экспериментальные возможности не позволяли ему строго доказать защищаемые положения. Возможности современной науки гораздо шире. За последние 50 лет получены интересные и многочисленные экспериментальные данные, подтверждающие взгляды Бертолле. При этом закон Пруста не отвергается, но глубже раскрываются его смысл и области применения.

В 1870—1880 гг. представления, высказанные обоими учеными, Д. И. Менделеев объединил в общую теорию. Он доказал, что растворы являются химическими соединениями растворителя с растворенным веществом. Непрерывность изменения их состава соответствует образованию разнообразных и многочисленных соединений определенного состава, растворенных в избытке растворителя. То есть сама эта непрерывность (неопределенность) в изменении состава водных растворов объясняется образованием определенных (прерывных, дискретных) химических соединений. Растворы могут служить примером диалектического единства прерывного и непрерывного. Ф. Энгельс отмечал: «...в природе нет скачков именно потому, что она слагается сплошь из скачков»*.

1.7. Физико-химический анализ. Правило фаз. Бертоллиды и дальтониды

Уже в XX в. воззрения Бертолле и Пруста углубили и развили Н. С. Курнаков — создатель метода физико-химического анализа — и его ученики. Н. С. Курнаков в работе «Введение в физико-химический анализ» указал, что идеи Бертолле и, казалось бы, противоположные им представления Пруста и Дальтона подтверждаются данными физико-химического анализа; Курнаков отмечал, «что обе стороны правы, но точка зрения Бертолле является более общей... Как ни странно на первый взгляд, но именно принципу непрерывности отныне суждено защищать незыблемость закона постоянства состава...».

Метод физико-химического анализа, по Н. С. Курнакову, состоит в количественном изучении свойств равновесных систем, образованных двумя компонентами и более.

Основная задача физико-химического анализа, отмечал Н. С. Курнаков, — это измерение свойств при последовательном изучении состава взятой равновесной системы.

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 586.

Непосредственным начальным объектом физико-химического изучения системы он считал *фазу*. С теорией фаз, предложенной Дж. У. Гиббсом (1876), связаны понятия система, компонент и степень свободы.

Системой называют мысленно выделенную из окружающей среды совокупность материальных объектов (веществ). Система имеет определенные пространственные границы и отделена реальной или воображаемой оболочкой от среды. Это может быть сплав металлов, раствор солей в воде, газ в цилиндре с поршнем и т. п.

Средой называют окружающее систему пространство со всеми содержавшимися в нем веществами.

Система называется изолированной (замкнутой), если она совершенно не взаимодействует с окружающей средой. Система *гомогенна*, если внутри ее нет поверхностей раздела между составными частями, различающимися по свойствам (например, растворы в воде кислот, щелочей, солей и т. п.). Система *гетерогенна*, если такие поверхности раздела имеются, например лед в воде, насыщенный раствор соли с осадком и др.

Фаза — гомогенная часть системы, ограниченная от других частей системы поверхностями раздела. Любая гомогенная система однофазна.

Система может состоять из одного или нескольких *компонентов*. Число компонентов системы определяет наименьшее число веществ, с помощью которых можно выразить состав любой фазы. Если вещества системы химически между собой взаимодействуют, их состав и строение изменяются, то число компонентов равно общему числу индивидуальных веществ за вычетом числа независимых реакций между ними. Если система состоит из нескольких индивидуальных веществ, которые не реагируют друг с другом, то число компонентов равно их числу.

Число степеней свободы (вариантность) в равновесной гетерогенной системе есть число параметров (давление, температура, состав), которые можно изменять без нарушения устойчивости системы, без изменения, следовательно, числа фаз.

Соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и степеней свободы определяется п р а в и л о м ф а з Гиббса, которое позволяет классифицировать системы, находящиеся в равновесии:

число степеней свободы (F) в равновесной гетерогенной системе равно числу независимых компонентов (k), плюс 2, минус число фаз (φ)

$$F = k + 2 - \varphi.$$

Следовательно, $F + \varphi = k + 2$, т. е. сумма числа степеней свободы и числа фаз больше числа компонентов на 2. Число 2 является результатом допущения влияния на состояние равновесия в системе только двух внешних факторов — температуры и давления. Вместо двойки в это соотношение может входить другое число, соответствующее числу влияющих на состояние равновесия внешних факторов. Так, колебание атмосферного давления практически не ока-

зывает влияния на свойства системы из сплавов металлов. Число степеней свободы и число фаз поэтому соответственно уменьшится на единицу:

$$F = k + 1 - \varphi.$$

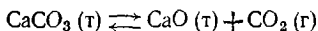
Рассмотрим систему из воды, льда и пара. Она трехфазна ($\varphi=3$), однокомпонентна ($k=1$), так как состоит из одного компонента — воды, любые две фазы можно получить из третьей фазы. Число степеней свободы равно 0 ($F=0$, невариантна), так как температура и давление должны быть постоянны ($T=273,16$ К, $p=613,28$ Па). Указанные условия отвечают тройной точке — равновесию льда, воды и паров воды. Фазовые равновесия изображают в виде диаграмм; на рис. 1.1 приведена такая диаграмма. Здесь линии AO и OB ограничивают область пара, линии AO и OC — область жидкости, линии OB и OC — твердой фазы, O — тройная точка, E — точка кипения воды.

Пример системы из двух фаз ($\varphi=2$) — жидкая вода в равновесии с парами воды (рис. 1.1, линии AO и OC , AO и OB), $k=1$. Число степеней свободы уменьшается до 1 ($F=1+2-2=1$). Давление определяется температурой (давлением насыщенного пара при данной температуре). Система моновариантна.

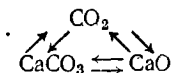
Для однофазной системы — жидкой воды (рис. 1.1, линии AO и OC) число степеней свободы 2 ($F=2$), так как могут изменяться два параметра (p и T). Жидкая вода может находиться при любой температуре (T) между точками кипения и замерзания и подвергаться любому давлению (p). Система бивариантна. $F=k+2-\varphi=1+2-1=2$; $F+\varphi=k+2$ соответственно $2+1=3$.

Примером двухкомпонентной ($k=2$) четырехфазной ($\varphi=4$) системы является система из жидкой воды, паров воды, льда и кристаллов $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она может существовать только при определенной температуре ($-21,2$ °С), давлении насыщенного пара льда при $-21,2$ °С и определенном составе жидкой фазы (22,42 г NaCl на 100 г раствора). Тогда $F=k+2-\varphi=2+2-4=0$. Система невариантна.

Рассмотрим систему:



(термическая диссоциация CaCO_3). Число различных веществ в системе в равновесии три ($\varphi=3$). Число компонентов два ($k=3-1=2$); оно равно числу различных веществ за вычетом одной возможной между ними независимой химической реакции. Два любых компонента за счет взаимной реакции образуют в момент равновесия третий:



Число степеней свободы равно единице: $F=k+2-\varphi=2+2-3=1$. В системе концентрация газа CO_2 прямо пропорциональна давлению и зависит от температуры. Концентрация твердых фаз (CaCO_3 и CaO) может считаться постоянной; она не оказывает влияния на равновесие.

Если взять систему из двух компонентов, то, откладывая по оси абсцисс состав, а по оси ординат измеренные значения исследуемого свойства (температуры плавления, электрической проводимости, магнитной проницаемости, спектров поглощения и др.), мы получим химическую диаграмму «состав — свойство», которая представляет собой совокупность линий или поверхностей, положения которых определяют состояние системы, позволяют получить данные, характеризующие состав и условия образования отдельных фаз.

Применение метода физико-математического анализа открыло существование особых видов фаз, дающих важные критерии для

суждения о природе образующихся химических соединений, структур.

Рассмотрим некоторые типичные случаи двойных систем, характерных для сплавов металлов, которые приводит Н. С. Курнаков. Построим диаграмму «состав—свойство» (рис. 1.2). По оси абсцисс отложим процентный состав двойной системы, образованной компонентами А и В; по оси ординат — температуры плавления. Ординаты крайних точек А и В определяют температуры плавления взятых компонентов. При образовании растворов наблюдается понижение температуры плавления растворителя. Поэтому

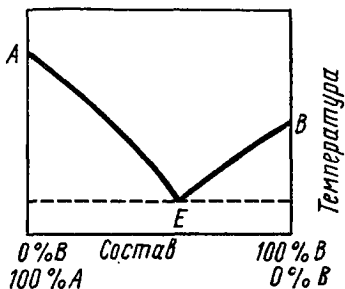
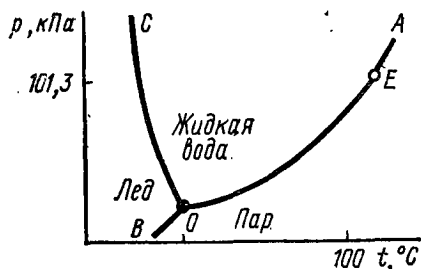


Рис. 1.1. Диаграмма состояния воды Рис. 1.2. Диаграмма плавкости двойных систем. Тип I

последовательное прибавление вещества В к веществу А вызывает постепенное понижение температуры плавления А, что показано на диаграмме линией АЕ. Линия ВЕ соответствует понижению температуры плавления компонента В при растворении в нем вещества А. Линия АЕ отвечает области кристаллизации вещества А, линия ВЕ — выделению кристаллов В. Точка пересечения Е ветвей АЕ и ВЕ соответствует одновременной кристаллизации А и В из жидкого раствора. Ей отвечает затвердевание раствора определенного состава при постоянной и наиболее низкой для данной системы температуре. Такую характерную точку для сплава называют *эвтектической точкой* или *эвтектикой*.

Реальным примером подобной диаграммы плавкости может служить система Cd—Bi (Cd—А, Bi—В). Из общего раствора Cd и Bi одновременно при эвтектической температуре (146 °С) выпадают кристаллы Cd и Bi (40 мас. долей, %, Cd и 60 мас. долей, %, Bi). Структура эвтектического сплава состоит из мелких кристаллов Cd и Bi. Система трехфазная. Число степеней свободы равно нулю ($F = k + 1 - \varphi = 2 + 1 - 3 = 0$).

Рис. 1.3 представляет собой диаграмму образования определенного соединения АВ, кристаллизующегося на средней ветви $ЕМЕ_1$. Максимум температуры плавления М, находящийся между двумя эвтектиками Е и E_1 , указывает на состав химического соединения АВ.

Изучение многочисленных металлических сплавов показывает, что фазы А, В и АВ способны растворять в твердом состоянии переменные количества компонентов. Такие однородные твердые вещества, состав которых может изменяться, называют *твердыми растворами*. Весьма характерно, что в то время как эвтектические составы Е и E_1 отличаются тонкослоистым строением, областям выделения твердых растворов соответствует полная однородность структуры образцов под микроскопом. Примерами систем, когда два вещества (А и В) смешиваются взаимно в самых различных соотношениях в твердый или жидкий однородный раствор, могут служить серебро—золото, вода—спирт, бензол—толуол. Последовательным изменением состава здесь отвечает непрерывность изменения соответствующих свойств. В системе Ag—Au (рис. 1.4) атомы металлов по радиусам, энергиям связи, валентным возможностям близки друг к другу (хотя проявляются и раз-

лция) и могут взаимно заменяться в кристаллах, образующихся из расплавов; при этом возникают неограниченные (непрерывные) твердые растворы. На кривой ликвидуса (L) находится область расплава, под кривой солидуса (S) — область твердого раствора, между ними — область кристаллизации.

Точка M (см. рис. 1.3) пересечения двух отдельных ветвей диаграммы свойств получила название *узловой* или *сингулярной* (особенной) точки и характеризует состав определенного соединения. Одним из многочисленных реальных примеров диаграммы рис. 1.3 может служить система $Mg-Sn$. В сплаве олова с магнием образуется соединение Mg_2Sn , которое плавится при $795^\circ C$, на 144° выше магния — более тугоплавкого компонента системы (т. пл. $651^\circ C$). Этому веществу принадлежит средняя ветвь EME_1 (рис. 1.3)

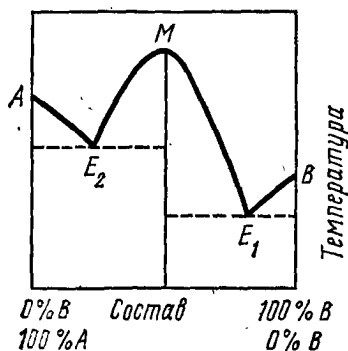


Рис. 1.3. Диаграмма плавкости двойных систем. Тип II

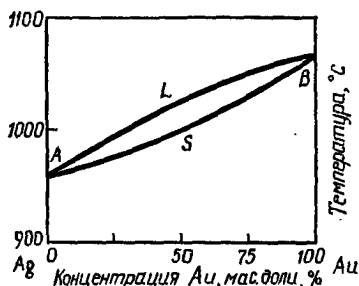


Рис. 1.4. Система $Ag-Au$. Тип III

с температурным максимумом M , точно отвечающим атомному отношению $Mg : Sn = 2 : 1$. В магниево-оловянных сплавах, в связи с резкой разницей между свойствами сплава Mg_2Sn и образующих его металлов, изменения в строении системы выступают с необыкновенной наглядностью. Mg_2Sn выделяется в виде белых дендритных кристаллов правильной формы, количество которых возрастает при приближении к максимуму M .

Применение физико-химических методов к изучению равновесных систем из металлов позволило обнаружить вещества, которые расширяют наши представления о химическом соединении и применении законов стехиометрии. Одним из наиболее интересных веществ этого класса химических соединений может служить так называемая γ -фаза в системе таллий — висмут (рис. 1.5). Заштрихованные части диаграммы на рис. 1.5 принадлежат к области выделения твердых растворов. Состав γ -фазы изменяется в пределах 55—64% Bi ; она разделена двумя эвтектическими разрывами сплошности. Кривая плавкости DEF с максимумом E при 62,8% Bi , а также изученная микроструктура показывают, что γ -фаза обладает свойствами, которые в других системах характерны для химических соединений. Но сингулярная точка для γ -фазы отсутствует. Термический максимум E диаграммы плавкости при 62,8% Bi ничем не проявляется на изотермах электрической проводимости (273—448 K), твердости и других свойств. Исследуемое γ -вещество является, по Курнакову, одним из многочисленных представителей

«соединений переменного состава» в смысле существования ряда дискретных, близких по составу, определенных химических соединений. Вспомним представления Бертолле о «непрерывности» в химических превращениях веществ. Соединения, изучавшиеся Бертолле, Курнаков назвал в его честь *бертоллидами*. Их часто называют бертоллидами Курнакова. Соединения постоянного состава Курнаков назвал в честь Дальтона *дальтонидами*.

Курнаков с сотрудниками исследовали многочисленные системы — сплавы металлов, растворы, расплавы солей, минералы, органические вещества.

Развивая представления о бертоллидах, о природе их «переменного состава» (о природе «неопределенных соединений», по Д. И. Менделееву), Курнаков отмечал, что «особенный интерес представляет изучение их взаимных превращений и генетической связи с веществами дальтоновского типа. Так, для многих бертоллидов замечено, что они в известных температурных интервалах разлагаются с выделением определенных соединений (дальтонилов)». Важно отметить, что Курнаков, руководствуясь воззрениями Менделеева (1887) на природу растворов, считал бертоллиды «определенными соединениями в состоянии диссоциации». Он подчеркивал, «что в равновесных системах дискретность и непрерывность взаимно сочетаются и существуют рядом друг с другом».

Воззрения Курнакова о бертоллидах и дальтонидах продолжали развивать такие отечественные ученые, как Н. В. Агеев, Е. С. Маркаров, В. И. Михеева, Б. Ф. Ормонт, Г. Б. Бокий, Е. М. Савицкий и др.

Природа бертоллидов сложна. Естественно, что изучение их сопровождается научными дискуссиями. Очень интересные данные для глубокого понимания бертоллидов дает развивающаяся химия твердых веществ. Можно назвать, например, работы В. Б. Алесковского и др. Приводятся доказательства, что многие твердые вещества могут существовать только при строго определенных условиях, за пределами которых их состав и строение легко изменяются. Подобные соединения относятся к новой области — химии атомных

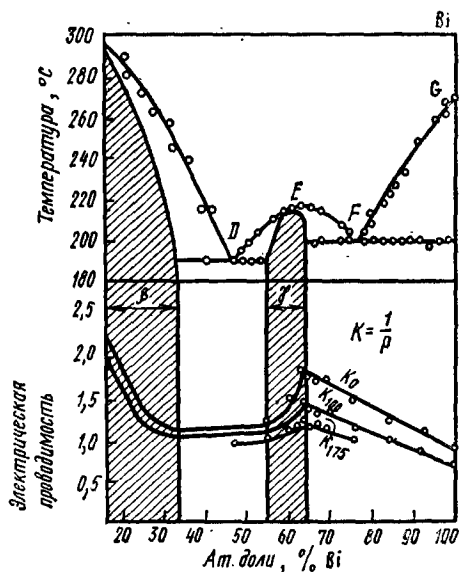


Рис. 1.5. γ -фаза в системе таллий — висмут

твердых веществ. Например, в системах тантал — углерод, титан — кислород и им подобных обнаружены фазы с интервалом изменяющегося состава. Интервал состава фазы, в пределах которого имеет место одна кристаллическая структура, часто называют *областью гомогенности*. Область гомогенности может содержать, следовательно, ряд близких соединений постоянного состава.

Исследования последних лет показали, что «нестехиометрические соединения» (см. гл. 5.10) можно описать формулами с целочисленными индексами, например: Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $\text{Mo}_{11}\text{O}_{32}$, $\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ и т. п.

Таким образом, современная наука позволяет углублять понимание открытых ранее законов и дифференцировать их применение.

1.8. Моль. Эквивалент

Как известно, в Международной системе единиц (СИ) масса и количество вещества — не тождественные физические величины. Массу вещества (m) выражают в единицах массы — в кг, г или в атомных единицах массы (а. е. м.); $m = m_a N$, где m_a — масса одной частицы в кг, г или а. е. м., N — число частиц.

Единицей количества вещества является *моль* (от лат. moles — количество, счетное множество). Количество вещества — это физическая величина, определяемая числом реально существующих в системе структурных единиц (структурных элементов) — атомов, ионов, молекул, радикалов, электронов и др.:

моль равен количеству вещества, содержащему столько структурных единиц, сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода-12.

В 0,012 кг углерода содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов ^{12}C . Массу изотопа углерода ^{12}C приравняли к 12 а. е. м., откуда 1 а. е. м. равна $1/12$ массы атома С-12 или одной углеродной единице (1 у. е.). Тогда в 0,001 кг (1 г) содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ у. е. или а. е. м.

Существуют, таким образом, следующие единичные отношения: 1 а. е. м. = 1 у. е. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг (0,001 кг : $6,02 \cdot 10^{23}$).

Единая углеродная шкала относительных атомных масс, в основу которой положена атомная единица массы, принята в 1961 г. Число $6,02 \cdot 10^{23}$ получило, как известно, название постоянной Авогадро (N_A). Следовательно,

моль — это количество вещества, составляющее число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) дискретных частиц (структурных элементов системы).

При применении термина «моль» структурные элементы необходимо специфицировать, т. е. следует обязательно указывать, моль чего (моль атомов водорода, моль молекул кислорода, моль электронов и т. д.).

Относительная атомная масса химического элемента (A_r) * — это безразмерная величина, представляющая массу атома, выра-

* Индекс r от французского слова relative — относительный.

женную в углеродных единицах или в атомных единицах массы. Относительные массы атомов элементов (с учетом изотопов атомов данного элемента) принято приводить в периодической системе Д. И. Менделеева в одной клетке с символом элемента (см. первый форзац). Например, относительная атомная масса титана $A_r = 47,90$.

Масса атома равна произведению углеродной единицы массы на его относительную массу. Например, для титана $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \times 47,90 = 79,514 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Масса 1 моль атомов (A) в единицах массы (г/моль) численно равна относительной атомной массе элемента. Для Ti масса 1 моль атомов равна 47,90 г/моль [$A(\text{Ti}) = 47,90 \text{ г/моль}$]. В одном моле вещества содержится всегда одно и то же число атомов (постоянная Авогадро): $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов.

Относительная молекулярная масса вещества (M_r) — это также безразмерная величина, которая выражает массу молекулы в углеродных единицах. Она складывается из относительных атомных масс химических элементов (A_r), составляющих молекулу. Например, $M_r(\text{BaSO}_4) = 233,39$; в единицах массы $M_r(\text{BaSO}_4) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 233,39 = 387,43 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Молярная масса вещества (M) является величиной, связывающей массу и количество вещества: $M = m/n$ и $n = m/M$, где m — масса вещества, г (кг); n — количество вещества, моль. Таким образом, M — молярная масса, т. е. отношение массы в единицах массы к количеству вещества в молях.

Для данного вещества молярная масса (M , г/моль) численно равна его относительной молекулярной массе.

Например, $M_r(\text{BaSO}_4) = 233,39$, а $M = 233,39 \text{ г/моль}$; $M_r(\text{MgCO}_3) = 84,31$; $M = 84,31 \text{ г/моль}$.

Вместо полных формулировок «относительная атомная масса химического элемента» и «относительная молекулярная масса вещества» часто употребляют сокращенные формулировки «атомная масса» и «молекулярная масса» без слова «относительная».

Пользуясь понятием моля как единицы количества вещества, можно следующим образом определить химический эквивалент элемента:

эквивалент элемента — это такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических соединениях.

Многочисленные экспериментальные данные позволили сформулировать закон эквивалентов:

вещества взаимодействуют между собой в количествах, соответствующих их эквивалентам.

Широко используется также понятие *эквивалентный объем*. Это объем, который занимает при нормальных условиях эквивалент взятого вещества. Например, эквивалентный объем кислорода 5,6 л, водорода 11,2 л. Поэтому пользуются и другой формулировкой закона эквивалентов:

массы (объемы) взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Масса эквивалента химического элемента называется его *эквивалентной массой*. Эквивалентную массу выражают в единицах массы — г/моль, эквивалент — в молях. Так, в HCl эквивалент хлора $\mathcal{E}(\text{Cl})=1$ моль, эквивалентная масса хлора $A_{\mathcal{E}}(\text{Cl})=35,45$ г/моль.

Представления об эквиваленте и эквивалентной массе распространяются и на сложные вещества:

эквивалентом химического соединения называется определенное количество сложного вещества, которое полностью взаимодействует с одним эквивалентом водорода или другого вещества.

В основу расчета эквивалентной массы сложного вещества $M_{\mathcal{E}}$ положена его молярная масса (M) в единицах массы (г/моль). Так, эквивалентная масса ($M_{\mathcal{E}}$) оксида равна его молярной массе (M) в единицах массы, деленной на произведение валентности металла на число атомов металла в молекуле; эквивалентная масса гидроксида равна его молярной массе, деленной на валентность металла или число гидроксильных групп; эквивалентная масса кислоты равна ее молярной массе, деленной на основность; эквивалентная масса соли равна ее молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число атомов металла в молекуле; эквивалентная масса соли в окислительно-восстановительных реакциях равна $\mathcal{E}=M/n$ (см. 6.1).

1.9. Законы идеальных газов. Следствия из закона А. Авогадро. Определение молекулярных и атомных масс

Законы идеальных газов. В 1860 г. на I Международном конгрессе химиков в г. Карлсруэ были согласованы определения фундаментальных объектов химии — атома, молекулы, эквивалента.

На основе представлений об атомах и молекулах была создана атомно-молекулярная теория.

Для веществ в газовом состоянии действителен не только закон эквивалентов, но и законы Авогадро, Гей-Люссака, Бойля — Мариотта.

Закон Авогадро с учетом межмолекулярного взаимодействия можно сформулировать следующим образом:

в равных объемах газов при одинаковой температуре и бесконечно малых давлениях содержится одинаковое число молекул.

Закон Авогадро получил доказательство в молекулярно-кинетической теории газов. Закон Авогадро, газовые законы Гей-Люссака и Бойля — Мариотта относятся к законам идеальных газов, по отношению к которым можно практически пренебречь межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекул.

Закон объемных отношений Гей-Люссака:

объемы вступающих в реакцию газов и газообразных продуктов реакции относятся друг к другу как небольшие целые числа.

$$V_A : V_B = a : b.$$

Зависимость объема газа от условий, в которых он находится, выражается законом Шарля — Гей-Люссака ($V_t = V_0 T / T_0$) и законом Бойля — Мариотта $pV = \text{const}$.

Связь между давлением, объемом и температурой (p , V , T) выражается *уравнением состояния идеальных газов*. Обычно измерение объемов газов проводится при физических условиях, отличающихся от стандартных (нормальных). Нормальные физические условия: $T_0 = 273,15$ К и $p = 101,325$ кПа. Для приведения объема газа к нормальным условиям (н. у.) удобно пользоваться уравнением, объединяющим законы Бойля — Мариотта и Шарля — Гей-Люссака:

$$pV = \frac{p_0 V_0 T}{273,15}, \quad (1)$$

откуда

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273,15}{p_0 T} \quad \text{и} \quad V = \frac{p_0 V_0 T}{273,15 p}, \quad (2)$$

где $T = t + 273,15^\circ$; V — объем газа при давлении p и температуре T ; V_0 — объем газа при стандартном давлении (101,325 кПа) и температуре T_0 .

Пример. При 20°C и давлении 100,258 кПа газ занимает объем 142 мл. Определить его объем при 0°C и давлении 101,325 кПа.

$$\text{Решение. } V_0 = \frac{pVT_0}{p_0 T} = \frac{100,258 \cdot 142 \cdot 273,15}{101,325 \cdot 293,15} = 130,92 \text{ мл.}$$

При расчетах необходимо учитывать поправку на давление водяных паров. Давление насыщенного водяного пара при каждой температуре имеет свое определенное значение, характеризуется, как и каждый газ в смеси, своим парциальным давлением в соответствии с установленным **Дальтоном законом парциальных давлений**:

давление смеси газов, которые химически не взаимодействуют друг с другом, равно сумме их парциальных давлений.

Отнесем уравнение (1) к молярной массе M (г/моль) газа. Тогда по закону Авогадро при одинаковых физических условиях объемы 1 моль всех газов должны быть одинаковы, так как в них находится одинаковое число молекул, равное постоянной Авогадро N_A , и величина $p_0 V_0 / 273,15$ будет иметь постоянное значение (R). Уравнение (1) примет вид

$$pV = RT, \quad (3)$$

а для количества вещества n (моль) $= M/n$ — вид

$$pV = nRT, \quad \text{или} \quad pV = \frac{m}{M} RT. \quad (4)$$

Это уравнение получило название *уравнения Менделеева — Клапейрона*.

Уравнением Менделеева — Клапейрона удобно пользоваться для вычисления молярной массы газа:

$$M = \frac{m}{pV} RT,$$

где m — масса вещества, кг; p — давление газа, Па; V — его объем, м³; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная. Она равна работе расширения 1 моль идеального газа при повышении температуры на 1° при постоянном давлении. Газовая постоянная R не зависит от природы газа и условий его существования.

Для 1 кмоль газа

$$\rho = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,414 \text{ м}^3/\text{кмоль}}{273,15 \text{ К}} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}), \text{ или}$$

$$R = 8,314 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

При нормальных условиях молярный объем идеального газа равен 22,414 л/моль, или 22,414 м³/кмоль.

Пример. Масса 150 мл паров бензола при 87 °С и давлении $8,32 \cdot 10^4$ Па равна 0,3255 г. Определить молекулярную массу бензола.

Решение. Выразим данные в СИ: $m = 0,3255 \cdot 10^{-3}$ кг; $p = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 1,5 \cdot 10^{-4}$ м³; $T = 360,15$ К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К). Воспользуемся для вычисления уравнением Менделеева—Клапейрона. Тогда молярная масса

$$M = \frac{0,3255 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 360,15}{8,32 \cdot 10^{-4} \cdot 15 \cdot 10^{-4}} = 78,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,1 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса (M_r), следовательно, 78,1 а. е. м.

Следствия из закона Авогадро. Закон простых объемных отношений Гей-Люссака получает логичное объяснение, если принять, то газообразные вещества состоят из молекул, как полагал Авогадро, и молекулы простых газов двухатомны (Н₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, Br₂ и др.). Существуют молекулы простых газов и другой атомности (O₃, P₄). Молекулы благородных газов (He, Ne, Ar и др.), а также паров (газов) многих металлов (Cu, Ag, Au и др.) одноатомны. Атомный состав простых газов подтвержден рядом специальных исследований (спектров, теплоемкостей).

Так как равные объемы газов при одинаковых физических условиях содержат одно и то же число молекул, то легко определить молярный объем газа (л/моль). Для этого молярную массу (M , г/моль) газообразных и парообразных веществ (н. у.) необходимо разделить на их плотность (г/л).

Постоянство молярного объема газов при нормальных условиях — это одно из важнейших следствий из закона Авогадро. Объем молярного количества газообразного вещества (н. у.) 22,414 л/моль, как и в любой другой системе количеством вещества в 1 моль, число структурных единиц (в данном случае — молекул) равно числу Авогадро $A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Наибольшее отклонение от величины 22,4 л обнаруживают газы (Cl_2 , SO_2), которые при комнатной температуре находятся в состоянии, не слишком удаленном от критического. Существование критической температуры, выше которой ни при каком давлении не происходит конденсация газов в жидкость, было установлено первоначально Д. И. Менделеевым (1860). Для трудно сжижаемых газов (H_2 , He, N_2 , O_2 и др.) отклонения от молярного объема идеального газа в нормальных условиях незначительны; это позволяет при расчетах для них пользоваться законами и уравнениями состояния идеальных газов.

Определение массы атома и молекулы вещества. Чтобы рассчитать среднюю массу атомов или молекул в граммах, необходимо массу 1 моль атомов (г/моль атомов) данного элемента или молярную массу вещества (г/моль) поделить на постоянную Авогадро. Например, для определения массы молекулы азота (N_2) $28,0134 : 6,02 \cdot 10^{23} = 4,653 \cdot 10^{-23}$ г; массы молекулы (атома) гелия (He) $4,0026 : 6,02 \cdot 10^{23} = 6,649 \cdot 10^{-24}$ г; массы атома хлора $35,453 : 6,02 \cdot 10^{23} = 5,889 \cdot 10^{-23}$ г.

При помощи постоянной Авогадро можно также приблизительно оценить размеры атомов. Для примера приведем данные для меди (Л. А. Николаев). Плотность металлической меди равна $8,9 \text{ г/см}^3$ (~ 9), атомная масса меди 63,5. В 1 см^3 меди содержится $N = (6,02 \times 10^{23} \cdot 9) / 63,5$ атомов Cu. Объем, который приходится на 1 атом, равен обратному значению этой величины (примерно 10^{-23} см^3). Если принять, что объем 10^{-23} см^3 отвечает сфере радиуса r , то можно записать: $\frac{4}{3} \pi r^3 = 10^{-23}$, отсюда $r = 0,1 \text{ нм}$. Эта величина для атома Cu близка к табличной (0,128 нм). Аналогичный расчет для атомов углерода (кристаллы алмаза, имеющие плотность $3,5 \text{ г/см}^3$) дает $r = 0,05 \text{ нм}$, табличные данные 0,077 нм.

Пользуясь следствием из закона Авогадро, согласно которому в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул, можно легко определять относительные плотности газов и молекулярные массы газообразных веществ. Относительная плотность газа (D) — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз плотность газа больше или меньше плотности стандартного газа при тех же условиях и том же объеме. Обычно за стандартный газ принимают водород или воздух. Из закона Авогадро следует, что массы равных объемов двух газов (m и m_1) должны относиться друг к другу, как их молекулярные массы (M_r и M_{1r}):

$$\frac{m}{m_1} = \frac{M_r}{M_{1r}}. \text{ Тогда } D = \frac{M_r}{M_{1r}} \text{ и } M_r = D M_{1r}.$$

Например, относительная плотность кислорода (масса 1 л 1,428 г) по водороду (масса 1 л 0,09 г) $D = 1,428 : 0,09 = 15,87$. Молекулярная масса водорода ($M_{1r} = 2,016$). Отсюда молекулярная масса кислорода $M_r = 15,87 \times 2,016 = 32$.

Найдем плотность азота (масса 1 л 1,25 г) по воздуху (масса 1 л 1,29 г): $D = 1,25 : 1,29 = 0,97$. Средняя молекулярная масса воздуха 29. Тогда молекулярная масса азота $M_r = 0,97 \cdot 29 = 28,013$.

Таким образом,

молекулярная масса газа (M_r) равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молекулярную массу (M_r) второго (стандартного) газа.

Уравнения для расчета молекулярных масс газообразных веществ, исходя из плотности по водороду и воздуху, имеют вид:

по водороду $M_r = D_H \cdot 2,016$; по воздуху $M_r = D_{\text{возд}} \cdot 29$.

Молярную массу газообразного вещества в единицах массы (г/моль) можно определить, исходя из молярного объема (22,414 л/моль). Так, при н. у. 0,714 г кислорода занимают объем 0,5 л. Тогда масса кислорода в объеме 22,414 л равна 32 л, $M = 32$ г/моль, а $M_r = 32$ у. е.

Когда известна молекулярная масса простых газообразных веществ (азота, кислорода, хлора и т. п.), то, учитывая двухатомный состав их молекул, мы можем непосредственно определить атомную массу химических элементов. Она будет равна половине молекулярной массы: $A_r = M_r/2$.

Таким образом, применение закона Авогадро, а также следствий из него для определения атомных масс химических элементов и установления химических формул многих соединений не представляет больших трудностей. Для уточнения формул ряда веществ кроме знания их количественного (мас. доли, %) состава необходимо уметь находить независимым методом их молекулярные массы.

Определение атомных масс элементов было выполнено несколькими способами.

1. По правилу П. Дюлонга и А. Пти (1819). Исследования по определению теплоемкости металлов позволили Дюлонгу и Пти сформулировать правило:

произведение атомной массы на удельную теплоемкость простых веществ в твердом состоянии приблизительно равно 26 Дж/(моль·К).

Одновременно с этим правилом для расчета атомной массы (A_r) или массы 1 моль атомов (A , г/моль) пользовались соотношением между эквивалентом (\mathcal{E}) элемента (или эквивалентной массой $A_{\mathcal{E}}$, г/моль), его относительной (A_r) атомной массой (или массой 1 моль атомов A , г/моль) и валентностью (B):

$$\mathcal{E} = \frac{A_r}{B}, \text{ откуда } B = \frac{A_r}{\mathcal{E}} \text{ и } A_r = B\mathcal{E}; A = B\mathcal{E} \text{ г/моль.}$$

Пример. Удельная теплоемкость вольфрама равна 0,1465 Дж/(г·К), его эквивалентная масса 30,642 г/моль. Определить атомную массу вольфрама.

Решение. Приближенное значение молярной массы атомов вольфрама равно $26 : 0,1465 = 177,4744$ г/моль; делением этой приближенной величины на эквивалентную массу находим валентность вольфрама: $177,4744 : 30,64 \approx 6$. Тогда молярная масса вольфрама будет равна $30,642 \cdot 6 = 183,852$ г/моль, а атомная масса 183,852 а. е. м.

Аналогично можно определить атомные массы и других элементов.

Валентность, которая получается определением из соотношения $B = A/A_{\mathcal{E}}$ (валентность = масса 1 моль атомов элемента/экви-

валентная масса), часто называют *стехиометрической валентностью элемента*.

Способ этот далек от совершенства, так как закон Дюлонга и Пти не всегда выполняется.

2. *Способом Канниццаро* (1858). Первоначально по плотности пара (газа) находили молекулярную массу возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем по результатам их анализа вычисляли, сколько единиц массы приходится на долю этого элемента в молекулярной массе каждого из взятых соединений. Наименьшее из полученных чисел принимали за атомную массу, так как меньше одного атома данного элемента в молекуле вещества не может содержаться. Из соединений азота для примера возьмем аммиак: $M_r = 17$, содержание азота 82,35%; тогда $17 - 100 = x - 82,35$, $x = 14$. Аналогичный расчет по результатам анализа можно производить и для других соединений азота. Наименьшим из полученных чисел остается 14. Следовательно, атомная масса азота равна 14.

3. *Использование явления изоморфизма*. Явление изоморфизма — существование разных веществ, образующих кристаллы практически одной формы, открыл Э. Митчерлих (1819). Он предложил правило изоморфизма: *вещества, образующие изоморфные кристаллы, имеют близкие химические формулы* (например, $MnCO_3$ и $CaCO_3$, $Pb_3(VO_4)_2Cl$ и $Pb_3(AsO_4)_2Cl$, $Pb_3(PO_4)_2Cl$ и др.).

4. *По месту элемента в периодической системе Д. И. Менделеева*. Открытый Д. И. Менделеевым периодический закон позволил ему установить и исправить известные атомные массы многих элементов. Эти числа с течением времени все более уточнялись. Качественный скачок произошел с освоением техники получения масс-спектров с помощью прибора масс-спектрографа.

5. *Метод масс-спектрографии*. Это — важнейший современный метод определения атомных масс. Названные перед этим методы имеют главным образом историческое значение. Впервые масс-спектрограф для определения атомных масс применил Ф. Г. Астон (1919). В 1928—1939 гг. Астон усовершенствовал свой прибор. Атомные массы определялись им с точностью до тысячных долей процента*.

Современные масс-спектрографы — более точные и сложные приборы и отличаются по конструкции от прибора, использованного Астоном, но идея метода сохранилась. Ионизированные атомы и молекулы веществ разделяют в электрических и магнитных полях по отношению заряда иона к его массе (ne/M) и отдельно регистрируют. На фотопластинке получается изображение масс-спектра, в котором каждому пикну, образующемуся при ударе иона, соответствует определенное значение ne/M . Положение пикнов на пленке позволяет судить о массе ионов (атомов).

Применение масс-спектрографического метода позволило Астону доказать наличие изотопов атомов элементов (см. 3.11 и 27.1).

* См.: Астон Ф. В. Масс-спектры и изотопы. М., ИЛ, 1948.

Атомную массу элементов при наличии изотопов вычисляют как среднее значение атомных масс их отдельных изотопов. Например, природный хлор состоит из двух изотопов, массы атомов которых соответственно равны 34,940 и 36,961 и содержание каждого из них (мас. доли, %) 75,53 и 24,47. Тогда атомная масса элемента хлора

$$M_r(\text{Cl}) = \frac{34,940 \cdot 75,53 + 36,961 \cdot 24,47}{100} = 35,453.$$

1.10. Степень чистоты веществ

Известно, что свойства веществ зависят от их чистоты. В последние годы, особенно вследствие потребностей атомной энергетики и радиоэлектроники, чистота веществ приобрела невиданную ранее актуальность. Количественным показателем степени чистоты является концентрация в них примеси «чужеродных» частиц, которая выражается в массовых, молярных или атомных долях в процентах. Примеси с содержанием 10^{-4} — 10^{-6} мас. долей, %, и менее называют обычно микропримесями. Заводы настоящего, тем более будущего, должны работать с веществами заданной чистоты.

При очистке веществ используются современная технология и методы глубокой очистки. Упорное сражение идет буквально за каждую малую долю процента удаляемой примеси.

Для реактивов у нас в стране установлены следующие квалификации: «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч. д. а.), «химически чистый» (х. ч.), «особой чистоты» (ос. ч.).

Для современной науки стало возможным углубление степени очистки примесей до стадии, когда мы можем говорить об изотопно-чистом препарате, характеризовать содержание изотопов данного элемента.

Высокая степень чистоты рабочих препаратов увеличивает достоверность познания свойств индивидуальных веществ, «химических индивидов», позволяет уверенно применять законы стехиометрии.

1.11. Классификация веществ

Вещества делят на простые и сложные. *Простые вещества* состоят из атомов одного и того же элемента; их можно рассматривать как форму существования элементов в свободном состоянии. В настоящее время известно 107 элементов, а простых веществ гораздо больше, поскольку многие из них образуют несколько видоизменений (модификаций). Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ получило название *аллотропии* (от греч. «другая форма»). Образование аллотропных модификаций при данных условиях может быть обусловлено способом размещения атомов элемента в кристалле, изменением химической связи между атомами или составом молекул.

Используется также термин *полиморфизм* («много форм»). Под этим термином часто понимают разные кристаллические структурные формы простого и сложного вещества; говорят, например, о полиморфных модификациях металлов и сложных веществ (TiO_2 , SiO_2 и др.). Необходимо эти два понятия — «аллотропия» и «полиморфизм» — разграничивать. Понятие «аллотропия» относят к модификациям простых веществ, которые образует один и тот же элемент, тогда как термин «полиморфизм» целесообразно применять при рассмотрении модификаций одного и того же сложного вещества (Al_2O_3 , TiO_2 и др.); таким образом три понятия — аллотропия, полиморфизм и изоморфизм — получают свою логическую качественную дифференциацию.

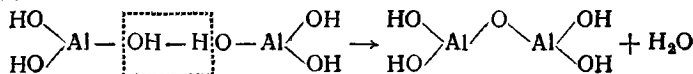
Необходимо учитывать различия и взаимосвязь между простым веществом и химическим элементом. *Химический элемент* определяют как вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств и местом (Z) в периодической системе Д. И. Менделеева.

Сложные вещества можно рассматривать как форму существования индивидуальных химических соединений. *Химические соединения однородны*, имеют постоянный состав, подчиняются законам стехиометрии; не содержат компонентов иного состава и строения, чем и отличаются от *механических смесей*.

Химические явления (реакции) — это качественные изменения (превращения) молекул веществ с характерным для них разрывом одних и образованием новых связей между атомами элементов. Предмет химии — изучение молекул и молекулярных структур, химических явлений, процессов.

Из сложных веществ составляют основные классы неорганических соединений — *оксиды*, *гидроксиды*, *кислоты* и *соли*, а также многочисленные комплексные *основания*, *кислоты* и *соли* (см. гл. 9). Вопросы классификации веществ рассматриваются также при изучении химической связи и строения молекул (см. V).

Гидроксиды многих металлов (Al, Ti, Fe, Cu, Zn, Be и др.) практически нерастворимы в воде. Свежеполученные, они легко реагируют с кислотами, амфотерные из них — и со щелочами. Уравнения реакций получения гидроксидов названных элементов (взаимодействие растворимых солей со щелочами, поскольку их оксиды с водой не реагируют), которые обычно приводят [например: $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$], не отражают сложности механизма этой реакции. Гидроксиды этих металлов имеют сложный состав, особенно при «старении» (длительном стоянии). В условиях отвердевания (старения) подобных гидроксидов наряду с межмолекулярным взаимодействием и образованием, например, $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, $[\text{Ti}(\text{OH})_4]_n$, $[\text{Be}(\text{OH})_2]_n$ и других (где n — число молекул гидроксида) имеет место межатомное взаимодействие (см. 5.10), протекают химические реакции молекул гидроксидов друг с другом с разрывом межатомных связей и образованием новых молекул. Так, молекулы гидроксида алюминия при взаимодействии образуют кислородные мостики:



По аналогичной схеме происходит «сшивание» молекул и других свежееосаженных гидроксидов металлов. Образовавшиеся продукты полимеризации

могут далее вступать в реакции с молекулами гидроксидов и друг с другом. Глубина и характер такого взаимодействия определяются условиями, при которых протекает процесс. Поэтому состав гидроксида алюминия в условиях старения не $Al(OH)_3$, а совершенно иной, значительно более сложный. В частично обезвоженных гидроксидах алюминия, титана, бериллия и других существуют соединения смешанного типа — с межмолекулярными и межатомными связями. Прокаливание подобных структур сопровождается дальнейшей потерей воды (ОН-группы замещаются на мостиковые атомы —О—). Механизм дегидратации и свойства конечного продукта зависят от методики обработки гидроксида.

Оксид алюминия $(Al_2O_3)_x$ — неорганический полимер, относится к типу атомных твердых соединений, известен в виде нескольких модификаций. Наиболее устойчивой кристаллической формой является $\alpha-Al_2O_3$.

Кроме кристаллических оксидов атомную структуру имеют карбиды, нитриды, бориды, фосфиды, сульфиды и др.

ГЛАВА 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Химические системы

Для изучения энергетики химических и физико-химических процессов, а также для теоретического анализа возможности и закономерностей протекания химических реакций и осуществления технологических процессов применяется химическая термодинамика.

В термодинамике рассматриваются системы (см. 1.9), состоящие из очень большого числа микрочастиц — молекул, атомов, ионов и др. Современная термодинамика использует статистические закономерности, относящиеся к массовым явлениям, коллективам из большого числа взаимосвязанных частиц. Свойства макротел качественно отличаются от свойств микрочастиц. Законы, которым подчиняются явления макромира, взаимодействия макротел друг с другом и окружающей средой, глубоко и качественно отличаются от законов микромира.

Свойства систем подразделяются на *экстенсивные* и *интенсивные*. Экстенсивные — суммирующиеся свойства (объем, масса, энергия и др.); так, например, общий объем системы равен сумме объемов ее частей. Интенсивные — выравнивающиеся свойства (температура, концентрация, давление).

Система, которая не взаимодействует с окружающей средой, не обменивается с ней ни веществом, ни энергией, называется *изолированной*. Система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, называется *закрытой*. *Открытая* система может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояния системы, при которых ряд свойств ее, т. е. термодинамических параметров (температура, давление, объем, плотность и др.), не изменяется самопроизвольно во времени и имеет одинаковое значение во всех точках объема фаз (см. 1.7), получили название *равновесных*.

Состояния системы, которые характеризуются неравномерным и изменяющимся во времени распределением температуры, давления и состава внутри фаз, являются *неравновесными*. Они служат предметом изучения термодинамики неравновесных процессов.

Равновесные процессы — это процессы бесконечно медленные. Протекание таких процессов можно представить как цепь бесконечного числа равновесных состояний, бесконечно мало отличающихся друг от друга. Они являются *обратимыми*, т. е. система может возвращаться в исходное состояние без каких-либо остаточных изме-

нений в самой системе или в окружающей среде. Бесконечно медленный процесс является фикцией и реальные процессы только более или менее приближаются к идеально обратимому.

Термодинамическое понятие обратимости не совпадает со значением этого термина в химической кинетике (см. гл. 7).

Термодинамические процессы могут протекать либо при постоянном давлении системы (изобарные процессы), либо при постоянном ее объеме (изохорные процессы), либо при постоянной температуре (изотермические процессы), либо в условиях отсутствия теплообмена между системой и средой (адиабатические процессы).

2.2. Внутренняя энергия и энтальпия

Химические взаимодействия сопровождаются рядом эффектов; важнейшие из них — выделение или поглощение теплоты; при этом происходит изменение энергии тел.

Энергия — это количественная мера движения, выражающая способность материальных объектов совершать работу.

Все тела имеют определенный запас энергии, называемый *внутренней энергией* (U). Понятие «внутренняя энергия системы» сложно и столь же неисчерпаемо по богатству своего содержания, как и понятие «движение». Оно включает энергию движения атомов в молекулах, электронов в атомах и молекулах, энергию ядерных сил и т. д. Внутренняя энергия — это суммарная количественная мера всех видов внутренних движений, совершаемых в системе.

Абсолютную величину внутренней энергии нельзя определить опытным путем или рассчитать теоретически, поэтому количественное определение внутренней энергии тела возможно только по отношению к условно выбранному стандартному состоянию. На основании экспериментальных данных определяется лишь изменение внутренней энергии (ΔU) системы при изменении условий ее существования, при ее переходе из начального термодинамически равновесного состояния в некоторое конечное термодинамически равновесное состояние: $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$. Внутренняя энергия является функцией состояния системы; изменение ее не зависит от характера процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты (Q) переходит из одного состояния в другое. В общем случае теплота расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):

$$Q = \Delta U + A.$$

Приведенное уравнение выражает первое начало термодинамики — закон неунуничтожимости энергии. Он утверждает, что энергия, полученная системой в форме теплоты, может превращаться в работу, а полученная в форме работы — в теплоту. Первый закон термодинамики есть частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к тепловым процессам. Все виды энер-

они могут взаимно превращаться в строго равных (эквивалентных) друг другу количествах.

Как бы разнообразны и сложны ни были процессы в изолированной системе, внутренняя энергия ее сохраняется, $U = \text{const}$.

Рассмотрим и з о б а р н ы й процесс ($p = \text{const}$, объем V изменяется). В химии часто приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. Уравнение первого начала термодинамики запишется в этом случае:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

где $p\Delta V = A$, т. е. работа расширения. Для измерения работы и всех видов энергии принята одна единица — джоуль (Дж).

В и з о х о р н о м процессе ($V = \text{const}$) система не производит работы расширения против внешнего давления: $Q = \Delta U$, вся теплота идет на приращение внутренней энергии (ΔU).

В термодинамике величину $U + pV$ называют *энтальпией* и обозначают буквой H . Энтальпия $H = U + pV$. Но так как p и V — параметры состояния, а U — функция состояния, то и $U + pV$ является также функцией состояния.

Таким образом, внутренняя энергия связана с другой функцией состояния системы — энтальпией — соотношением $H = U + pV$. Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества. Она зависит от природы вещества, его структуры и агрегатного состояния, количества вещества, а также внешних условий — температуры и давления. В случае газов различие между ΔU и ΔH может быть значительным. В случае систем, не содержащих газов, изменения внутренней энергии (ΔU) и энтальпии (ΔH) близки. Это объясняется тем, что изменение объема (ΔV) при процессах, претерпеваемых веществами в конденсированном состоянии (твердом или жидком), обычно очень невелико и $p\Delta V$ мало по сравнению с ΔH .

Абсолютная величина энтальпии какого-либо вещества, как и его внутренняя энергия, не может быть определена. На основании экспериментальных данных определяется лишь изменение энтальпии ΔH . Оно равно количеству теплоты, которое должна получить или отдать закрытая система, если процесс проводится в калориметре при постоянных давлении и температуре. Подобно внутренней энергии (U), энтальпия (H) не зависит от того, каким путем достигнуто равновесное состояние системы. Все изменения ее зависят только от начального и конечного состояний и не зависят от пути перехода. Поэтому во всех случаях $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}}$, где индексы «кон» и «исх» означают конечное и исходное состояние системы.

Пусть протекает реакция: $A + B = C + D$, тогда

$$\Delta H = (\underbrace{H_C + H_D}_{\text{продукты реакции}}) - (\underbrace{H_A + H_B}_{\text{исходные вещества}}).$$

Следовательно, зная энтальпии образования для отдельных

веществ, можно вычислить энтальпию реакции в целом (ΔH°):

$$\Delta H^\circ = \sum n (\Delta H_{\text{обр. кон. пр}}) - \sum n (\Delta H_{\text{обр. исх. пр}}).$$

ΔH° реакции равно разности энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ; n — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

2.3. Термохимия. Законы Гесса и Лавуазье — Лапласа

Каждая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество выделенной или поглощенной теплоты при постоянном давлении или объеме. Тепловой эффект относят к 1 моль вещества.

Химические уравнения, в которых наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*.

Для того чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов и производить термодинамические расчеты, выбирают одинаковые условия для их определения — стандартные условия.

За стандартное состояние принято состояние 1 моль чистого вещества при давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па и температуре 298,15 К (25 °С).

Стандартным тепловым эффектом реакции называется тепловой эффект реакции при стандартных условиях.

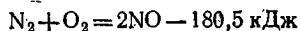
Так как большинство реакций протекает при постоянном давлении, а в этом случае тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии, обычно пользуются стандартными изменениями энтальпии, которые рассчитаны для различных веществ и приводятся в справочных таблицах; изменение стандартной энтальпии обозначают $\Delta H_{298,15}^\circ$, где знак $^\circ$ указывает на стандартное состояние.

В термохимических уравнениях приводится значение и знак теплового эффекта. В термодинамике $\Delta H = -Q$, т. е. энтальпия равна теплоте реакции с обратным знаком. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты ($+Q$), т. е. уменьшением энтальпии системы ($-\Delta H$), называются *экзотермическими* ($\Delta H^\circ < 0$). Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты ($-Q$), т. е. увеличением энтальпии системы ($+\Delta H$), называются *эндотермическими* ($\Delta H^\circ > 0$). С использованием энтальпии экзотермические реакции записывают так: $A+B=C+D-\Delta H^\circ$. В эндотермических реакциях, когда теплосодержание системы увеличивается (подводится теплота), ΔH входит в уравнения с положительным знаком: $D+M=P+\Delta H^\circ$. Таким образом, в химической термодинамике приняты знаки, обратные тем, которые обычно принимают в химии ($Q=-\bar{Q}$). Например:



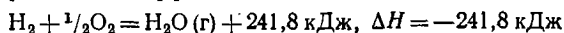
реакция экзотермическая, энтальпия системы уменьшилась на

395,5 кДж, $\Delta H^\circ = -395,5$ кДж;



реакция эндотермическая, энтальпия системы увеличилась на 180,5 кДж; $\Delta H^\circ = 180,5$ кДж.

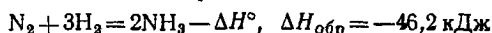
В термохимических уравнениях в отличие от химических допускаются и дробные коэффициенты:



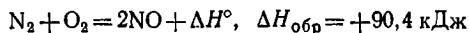
Величина изменения энтальпии зависит от того, в каком агрегатном состоянии находятся реагирующие вещества. Поэтому в термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние: (т) — твердое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное. Стандартные энтальпии простых веществ для тех агрегатных состояний, в которых они устойчивы при стандартных условиях, принимают равными нулю. Так, к нулю приравнивают ΔH для всех простых газов (H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , He , Ar , Kr , Xe , Rn), жидкостей (Hg , Br) и простых твердых веществ ($\Delta H_{298,15}^\circ = 0$).

Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Для расчетов важное значение имеют величины *теплот образования веществ* (энтальпии образования). *Энтальпией образования* называется изменение энтальпии при реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в устойчивых (стандартных) состояниях для данных условий.

Образование химической связи сопровождается выделением энергии; наоборот, разрыв связи требует затраты энергии. Следовательно, образование молекул вещества из свободных атомов всегда сопровождается выделением энергии. Но при образовании молекул сложного вещества из молекул разных веществ процесс может сопровождаться как выделением, так и поглощением энергии. Например, получение аммиака сопровождается выделением энергии:



а получение оксида азота (II) — поглощением энергии:



В первом случае выделение энергии при образовании новых связей превышает расход энергии на разрыв связей в молекулах исходных веществ, во втором — наоборот.

Большинство соединений, получаемых из простых веществ, экзотермические. Они образуются при низких или умеренных температурах и устойчивы. Эндотермические соединения содержат больший запас энергии, чем исходные вещества, и неустойчивы.

Основной закон термохимии был открыт отечественным ученым Германом Ивановичем Гессом (1840) и носит его имя. Закон Гесса можно сформулировать так:

изменение энтальпии при реакциях зависит от природы и физического состояния исходных и конечных веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции, от пути перехода.

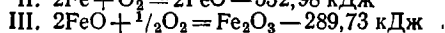
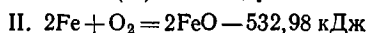
Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики и справедлив при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$. Его называют также законом постоянства сумм теплот реакции. В химической литературе закон Гесса часто формулируют и так:

тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.

Рассмотрим для примера реакцию образования оксида железа:



Эта реакция может протекать в две стадии: с образованием промежуточного соединения — оксида железа (II) и последующим его окислением:

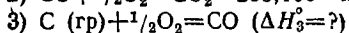
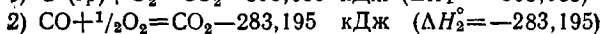
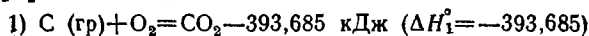


$$-\Delta H = 822,71 \text{ кДж}$$

Сложив уравнения II и III, получаем уравнение I. Следовательно, тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать теплоту образования веществ, когда экспериментальное ее определение затруднительно.

Вычислим, например, теплоту образования оксида углерода (II) $\text{C}(\text{гр}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ по данным:



$$\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ; \quad \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = 110,490 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса следует, что термохимические уравнения можно складывать и вычитать так же, как алгебраические.

Закон Гесса позволяет определить, не прибегая к эксперименту, теплоты образования различных соединений в стандартных условиях по минимальному числу известных (табличных) теплот реакций. Для этого можно воспользоваться двумя важнейшими следствиями, вытекающими из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции (ΔH_p°) равен сумме теплот образования ее продуктов ($\Delta H_{\text{обр. пр}}^\circ$) за вычетом суммы теплот образования исходных веществ ($\Delta H_{\text{обр. исх}}^\circ$).

2. Тепловой эффект реакции (ΔH_p°) равен сумме теплот сгорания исходных веществ ($\Delta H_{\text{сг. исх}}^\circ$) за вычетом суммы теплот сгорания ее продуктов ($\Delta H_{\text{сг. пр}}^\circ$).

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления соединения в атмосфере молекулярного кислорода (O_2) с образованием высших оксидов ($\Delta H_{\text{сг. пр}}^\circ$).

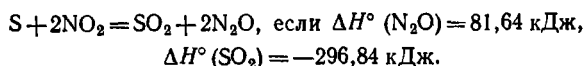
Первое следствие имеет общее значение, второе весьма ценно для органических соединений. В обоих случаях при расчетах следует учитывать стехиометрические коэффициенты.

Наряду с законом Гесса применяют закон Лавуазье — Лапласа (1780—1784):

теплота образования химического соединения равна теплоте его разложения, но противоположна по знаку.

Следовательно, вещества, при образовании которых выделяется большое количество теплоты, прочны и трудно разлагаются.

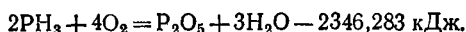
Примеры. 1. Рассчитать тепловой эффект реакции:



Решение.

$$\Delta H_p = \sum n (\Delta H_{\text{обр. пр}}) - \sum n (\Delta H_{\text{обр. иск}}), \\ \Delta H_p = (-296,84) - 2(81,64) = -460,12 \text{ кДж.}$$

2. Определить энтальпию образования фосфина $\Delta H^\circ (PH_3)$, исходя из уравнения



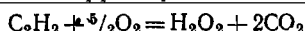
Энтальпии образования других реагирующих веществ известны:

$$\Delta H^\circ (P_2O_5) = -1507,248 \text{ кДж; } \Delta H^\circ (H_2O, ж) = -286,030 \text{ кДж.}$$

Решение.

$$\Delta H_p = [\Delta H^\circ (P_2O_5) + 3\Delta H^\circ (H_2O)] - 2\Delta H^\circ (PH_3); \\ -2346,283 = [-1507,248 + 3(-286,030)] - 2\Delta H^\circ (PH_3); \\ \Delta H^\circ (PH_3) = -9,5275 \text{ кДж.}$$

3. Определить тепловой эффект реакции:



Решение. Теплота сгорания ацетилена $\Delta H^\circ (C_2H_2) = -1298,327 \text{ кДж,}$
 $\Delta H_{\text{сг. высш. окс}} = 0.$

$$\Delta H_p = \sum n (\Delta H_{\text{сг. иск}}) - \sum n (\Delta H_{\text{сг. пр}}) = 1298,327 - 0 = 1298,327 \text{ кДж.}$$

2.4. Энтропия. Статистический характер второго закона термодинамики

Второе начало (закон) термодинамики является одним из важнейших законов природы. Он охватывает широкий круг явлений природы, поэтому его смысл выражают в различных формулировках. Закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) не содержит указаний о направлении процессов в изолированной системе. Второе начало (закон) термодинамики позволяет предвидеть направление химических процессов в изолированной системе.

Р. Клаузиус (1850), обобщая данные наблюдений, сформулировал второе начало термодинамики следующим образом:

теплота не может сама собою перейти от холодного тела к тепловому.

Для такого перехода необходимо затратить работу. Процессы, которые могут протекать сами собой (расширение газа, передача теплоты от нагретого тела к холодному, диффузия и т. п.), называются *самопроизвольными* или *положительными*. Процессы, которые сами собой не протекают, получили название *несамопроизвольных* или *отрицательных* (сжатие газа, передача теплоты от холодного тела к горячему и т. п.).

Теоретическое исследование самопроизвольно протекающих процессов в изолированной системе требует определения критерия их самопроизвольности. Таким критерием оказалось изменение функ-

ции, названной *энтропией* (от греч. «внутреннее превращение»), открытой Клаузиусом (1865); энтропия — функция состояния, ее изменение $dS = dQ/T$ для обратимых процессов, где S — энтропия; dQ — количество теплоты, сообщаемой системе при бесконечно малом изменении ее состояния; T — абсолютная температура; $dS > (dQ/T)$ для всех необратимых процессов. Энтропия системы в этих случаях всегда **в о з р а с т а е т**. После достижения предельной возможной величины энтропии (S_{\max}) изолированные системы достигают равновесия. Это ее общее свойство получило название *принципа максимума энтропии*.

Так как энтропия, подобно внутренней энергии, есть функция состояния, ее изменение зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса. Изменение энтропии (ΔS) при переходе из состояния 1 в состояние 2 можно выразить уравнением $\Delta S = S_2 - S_1$. Для обратимых изотермических процессов изменение $\Delta S = Q/T$, т. е. равно тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру. Отсюда следует, что при поглощении одинаковых количеств теплоты одинаковыми массами вещества энтальпия системы возрастет тем больше, чем ниже температура. Применяя это уравнение, сравнительно легко можно определить изменение энтропии при фазовых переходах.

Например, возрастание энтропии при плавлении льда составляет:

$$\Delta S = \frac{6016,432}{273,15} = 22,026 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

где 6016,432 Дж/моль — теплота плавления льда при 0°C .

Энтропию принято выражать в Дж/(моль·К); эту единицу часто называют энтропийной единицей и обозначают э. е. Стандартные энтропии, как и энтальпии, относят к стандартному состоянию ($S_{298,15}^\circ$).

Значения стандартных энтропий веществ приводятся в справочниках.

Для уяснения физического смысла энтропии очень важное значение имеет рассмотрение протекающих процессов на основе атомо-молекулярной теории и статистической физики.

Повышение концентрации частиц (молекул) при данной температуре увеличивает вероятность их столкновения и, следовательно, превращения. В результате беспорядочного движения молекул они изменяют свое состояние — смешиваются, рассеиваются, диффундируют. Изолированная система при всяком самопроизвольном изменении переходит от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Энтропия при этом, как следует из статистических закономерностей, увеличивается.

Наблюдение природных явлений показывает, что чаще всего самопроизвольно происходит увеличение степени неупорядоченности систем. Рассмотрим систему из газов кислорода и азота в ящике с перегородкой; пусть температура и давление постоянны и одинаковы. В условиях эксперимента молекулы газов не реагируют

между собой. Если убрать перегородку, то будет самопроизвольно протекать процесс смешения газов без изменения энергетического запаса системы, пока не наступит состояние равновесия. Смешанное состояние газов является менее упорядоченным и более вероятным состоянием. Обратный процесс — разделения смеси на составляющие ее компоненты — самопроизвольно не протекает, вероятность его практически равна нулю.

В любом макротеле при температуре, отличной от нуля, происходит непрерывное сложное изменение состояния макрочастиц (молекул, атомов и др.). *Микросостояние* — это состояние вещества, которое характеризуется определенным состоянием каждой частицы (молекулы, атома). *Макросостояние* вещества характеризуется значением его макроскопических свойств (температуры, давления, объема и др.). Число различных микроскопических состояний, соответствующее определенному макроскопическому состоянию системы, получило название *термодинамической вероятности* (W) этого макроскопического состояния. Термодинамическая вероятность выражается большими числами и резко возрастает при переходе от твердого состояния тела к газообразному как менее упорядоченному. Этой величиной в статистической физике пользуются как мерой вероятности состояния.

В необратимых самопроизвольно протекающих процессах изменение энтропии $\Delta S > 0$, т. е. она только возрастает; в обратимых процессах $\Delta S = 0$; в общем случае изменение энтропии в изолированной системе $\Delta S \geq 0$.

На основе статистических закономерностей можно доказать, что энтропия системы тем выше, чем большим числом комбинаций осуществляется данное состояние, чем выше, следовательно, термодинамическая вероятность этого макроскопического состояния. Отсюда следует существование соотношения между энтропией и термодинамической вероятностью состояния. Больцман показал (1896), что энтропия прямо пропорциональна логарифму вероятности. М. Плаик выразил это уравнением: $S = k \ln W$, где k — постоянная Больцмана. Это очень важное соотношение является статистическим обоснованием второго начала термодинамики.

Энтропия обладает *аддитивностью*, т. е. общая энтропия системы, состоящей из нескольких отдельных тел, равна сумме энтропий этих тел. Следовательно, энтропия является величиной экстенсивной и положительной. Удельную энтропию можно отнести к одному молю.

Установление статистического характера второго начала термодинамики — заслуга Больцмана. С этой точки зрения второй закон термодинамики можно выразить формулировкой:

энтропия изолированной системы стремится к максимуму.

Понятие энтропии, получившее физическое обоснование в термодинамике, в настоящее время применяется и в других областях науки и в технике, например в теории информации.

Энтропия изолированной макросистемы конечных размеров возрастает при всех необратимых процессах — диффузии, расшире-

нии газа, смешения газообразных веществ, плавлении, испарении, измельчении и др. Энтропия возрастает с повышением температуры. Таким образом, изолированная система стремится к достижению максимума энтропии, в котором необходимые изменения прекращаются и возможны лишь обратимые процессы. Все эти выводы, справедливые для конечной изолированной системы, нельзя переносить на открытые системы, тем более на Вселенную. Клаузиус, распространивший закон возрастания энтропии на открытые системы, пришел к выводу о неизбежности тепловой смерти Вселенной. Эти его выводы были подвергнуты критике Ф. Энгельсом в «Диалектике природы». Развитие Вселенной никогда не прекратится: в ней в действительности происходят сложные диалектические процессы вечного неугасающего саморазвития материи. Не имеет предела и энтропия нашей Вселенной. Движение материи бесконечно разнообразно в своих проявлениях.

При понижении температуры любая система переходит в состояние с большей внутренней упорядоченностью. Энтропия при этом уменьшается. При приближении к абсолютному нулю температуры энтропия стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V \dots) = 0,$$

На этом положении основано третье начало термодинамики; оно и дает возможность определять абсолютные значения энтропии.

Необходимо ориентироваться в возможном изменении энтропии веществ и реакций. Все факторы, которые способствуют разупорядоченности макросистем, тел, увеличивают энтропию.

Более высокие значения энтропии имеют вещества в газообразном состоянии по сравнению с конденсированным состоянием. С усложнением структуры молекул и увеличением их массы растет и энтропия веществ. Энтропии аналогичных по структуре соединений близки. Например:

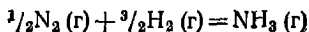
$$\begin{aligned} S(\text{H}_2\text{O}, \text{г}) &= 188,85; S(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 70,0; \\ S(\text{H}_2\text{O}, \text{т}) &= 39,33; S(\text{O}, \text{г}) = 160,95; S(\text{O}_2, \text{г}) = 205,04; \\ S(\text{O}_3, \text{г}) &= 238,8; S(\text{NO}, \text{г}) = 210,76; S(\text{NO}_2, \text{г}) = 240,62; \\ S(\text{N}_2\text{O}, \text{г}) &= 304,51; S(\text{CaCO}_3, \text{т}) = 92,95; S(\text{CaSiO}_3, \text{т}) = 82,06. \end{aligned}$$

Закономерно изменяется энтропия простых веществ и соединений элементов в группах и периодах системы Д. И. Менделеева (см. гл. 4, а также 27.3).

Так как энтропия, подобно внутренней энергии, есть функция состояния, то изменение энтропии реакции (ΔS°) равно разности между суммой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий исходных веществ:

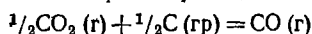
$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{прод}} - \sum S^\circ_{\text{исх}}.$$

Примеры. 1. Определим изменение энтропии ΔS° в реакции



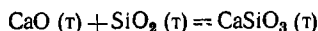
Стандартные энтропии (S_{298}°): $S^{\circ}(\text{N}_2, \text{г})=199,9$; $S^{\circ}(\text{H}_2, \text{г})=130,52$; $S^{\circ}(\text{NH}_3, \text{г})=192,63$. $\Delta S_p^{\circ}=192,63-(99,95+195,78)=-103,1$ Дж/(моль·К), т. е. энтропия уменьшилась на 103,1 Дж/(моль·К); объем системы (число молей) уменьшился в 2 раза.

2. Рассчитаем изменение энтропии реакции



$S^{\circ}(\text{CO})=198,04$; $S^{\circ}(\text{CO}_2)=213,78$; $S^{\circ}(\text{C, гр})=5,74$. $\Delta S_p^{\circ}=198,04-(106,89+2,87)=88,28$; энтропия увеличилась на 88,28 Дж/(моль·К); объем (число молей) увеличился в 2 раза.

3. Определим изменение энтропии реакции



$S^{\circ}(\text{CaSiO}_3, \text{т})=82,06$; $S^{\circ}(\text{CaO, т})=39,7$; $S^{\circ}(\text{SiO}_2, \alpha\text{-кварц})=41,86$; $\Delta S_p^{\circ}=82,06-(39,7+41,87)=0,49$; энтропия увеличилась незначительно — на 0,49 Дж/(моль·К).

Следовательно, для химических процессов с участием (образованием) в реакции газообразных веществ об изменении энтропии можно судить по изменению объема газов. С увеличением объема образующихся в реакции веществ растет и энтропия. Изменение энтропии невелико для реакций, в которых не принимают участия газообразные вещества.

2.5. Энергия Гиббса и ее значение при химических процессах

Особенно часто встречаются реакции, протекающие в изобарно-изотермических условиях, реже — в изохорно-изотермических. Энергия Гиббса характеризует химические процессы, осуществляемые при постоянном давлении и температуре, поэтому эту функцию состояния называли также изобарно-изотермическим (или просто изобарным) потенциалом. Энергия Гиббса (G) отражает взаимосвязь между энтальпийными и энтропийными факторами:

$$A_{\text{макс}} = G_1 - G_2 = -\Delta G.$$

Максимальная полезная работа $A_{\text{макс}}$ изобарно-изотермического процесса определяется уравнением

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G = G_1 - G_2.$$

Для определения изменения энергии Гиббса применяют уравнение, называемое уравнением Гиббса:

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

Оно является одним из основных уравнений химической термодинамики. Знак минус в этом уравнении отражает противоположное влияние энтальпийного (ΔH — общий тепловой эффект реакции) и энтропийного ($T\Delta S$ — часть энергии, которая не может быть превращена в работу) факторов, равнодействующей для которых является величина ΔG — максимальная полезная работа. Если ΔH характеризует стремление к агрегации, к образованию связей в результате химического процесса, то в соответствии со смыслом

энтропии величина $T\Delta S$ выражает стремление к дезагрегации, к беспорядочному расположению частиц, росту «беспорядка» в системе. Значений энтропийного фактора тем меньше, чем ниже температура и чем меньше изменение энтропии при реакции. Поэтому при достаточно низких температурах о направлении химического процесса можно судить только по энтальпийному фактору — тепловому эффекту. Чем больше отрицательное значение ΔH (реакция экзотермична, больше выделяется теплоты) и больше положительное значение ΔS (т. е. возрастание энтропии), тем с большей полнотой протекает реакция. При высоких температурах, особенно когда в процессе реакции образуются газообразные вещества (и энтропия значительно увеличивается), изменение $T\Delta S$ может существенно превышать ΔH . В этих случаях решающее значение в определении энергии Гиббса (величины ΔG) имеет энтропийный фактор ($T\Delta S$) и становится возможным самопроизвольное течение эндотермических реакций.

Если соблюдается равенство $\Delta H = T\Delta S$, т. е. противоборствующие тенденции компенсируют друг друга, скорости встречных процессов становятся одинаковыми, то в системе наблюдается состояние равновесия. При несоблюдении равенства $\Delta H = T\Delta S$ процесс является односторонним. Чем больше величина $\Delta H = T\Delta S$ отличается от нуля, тем больше совокупность веществ отдалена от равновесия. Это неравенство служит известным «индикатором» принципиальной осуществимости процесса.

В системах, находящихся при постоянной температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса (ΔG), причем пределом их протекания служит достижение некоторого минимального для данных условий условия значения ΔG : $\Delta G \leq 0$.

Изменение энергии Гиббса, таким образом, характеризует направление протекания реакций. Если $\Delta G < 0$, то реакция может протекать самопроизвольно. При $\Delta G > 0$ процесс самопроизвольно протекать не может. Если $\Delta G = 0$, то система находится в равновесии. Чем большим уменьшением энергии Гиббса сопровождается реакция, тем больше сродство реагирующих веществ друг к другу. Изменение энергии Гиббса можно, следовательно, рассматривать как меру *химического сродства*, которое велико при $\Delta H \ll 0$ и $T\Delta S \gg 0$.

Изменение энергии Гиббса (ΔG), как и энтальпии (ΔH), не зависит от пути процесса; оно равно разности между суммой изобарных потенциалов образования продуктов реакции и суммой изобарных потенциалов образования исходных веществ:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{\text{обр. пр.}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{обр. иск.}}^\circ$$

Для расчета используют стандартные изобарные потенциалы $\Delta G_{298,15}^\circ$, их значения выражают в кДж/(моль·К).

Для газообразных и твердых простых веществ, как и для ΔH° , ΔG принимают равным нулю.

Для обратимых химических процессов (см. гл. 7) константа равновесия K при стандартных состояниях веществ связана с изме-

нением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G^{\circ} = -kT \ln K.$$

Рассмотренные *функции состояния* U (внутренняя энергия), H (энтальпия), G (энергия Гиббса) и S (энтропия) получили название *характеристических*. С помощью их производных можно характеризовать (выразить) термодинамические свойства системы. Значение изменения характеристических функций определяется только конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути перехода.

ГЛАВА 3 СТРОЕНИЕ АТОМА

3.1. Атом — реальная сложная структура

Открытая Д. И. Менделеевым периодичность изменения свойств элементов и созданная им периодическая система подсказали идею о сложной структуре атома. Накопленные наукой факты заставили отказаться от метафизического представления об атомах как о неделимых частицах вещества. Велико было значение открытия электронов как составных частей атома.

Дж. Дж. Томсон (1897) установил, что отношение заряда (\bar{e}) к массе (m) электрона \bar{e}/m не зависит от вещества катода, от химического состава газа и условий опыта. Это доказывало, что природа электронов одна и та же независимо от природы вещества; они являются структурными единицами атомов всех элементов.

Впервые наиболее точно заряд электрона был измерен Р. Э. Милликенем (1909): $\bar{e}=1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Зная \bar{e}/m и заряд электрона, можно определить массу электрона. Масса электрона $m=9,1091 \cdot 10^{-31}$ кг=0,00054860 а. е. м.

В 1895 г. В. Рентгеном были открыты электромагнитные колебания (излучение) весьма малой длины волны (порядка 0,1 нм), возникающие при воздействии на вещество катодным излучением (быстрыми электронами). Это излучение получило название *рентгеновского излучения* (см. 3.10). Оно обладает огромной проникающей способностью, а при прохождении сквозь газ ионизирует его. Образование ионов явилось важным подтверждением наличия электронов в атомах, а следовательно, сложной структуры атома.

Особенно убедительным доказательством сложной структуры атомов было открытие (А. Беккерель, 1896) явления *радиоактивности* (см. 3.11) соединений урана, а затем (П. и М. Кюри, 1898) тория, радия и полония. Последующие исследования М. Кюри, П. Кюри и Э. Резерфорда позволили установить, что радиоактивное излучение неоднородно и состоит из γ -, β - и α -излучения. γ -Излучение — это электромагнитные колебания, сходные с рентгеновским излучением, β -излучение — поток быстро движущихся электронов, α -излучение — ионы гелия (He^{2+}).

Так как атомы электрически нейтральны, они должны содержать кроме электронов положительно заряженную часть, которая была в дальнейшем названа *ядром*. В науке возникла проблема строения атома, актуальность которой не снижается и в наши дни.

3.2. Первые модели атома. Заряд ядра

Необходимо отметить, что впервые «планетарная модель» атома была предложена русским ученым профессором Б. Н. Чичериним, о чем Д. И. Менделеев доложил 4 февраля 1888 г. на заседании РФХО. Однако в международной научной литературе публикация об этом открытии сделана не была.

Позднее (1903) Дж. Дж. Томсон предложил другую модель атома, которая отрицала планетарное строение.

Резерфорд (1911) с сотрудниками (Гейгером и Морсденом) осуществили опыт по изучению закономерностей воздействия α -излучения на тонкие (толщиной ~ 500 нм) металлические листочки (рис. 3.1). При ударе α -частиц об экран, покрытый тонким слоем ZnS, наблюдались вспышки, которые регистрировались. Резерфорд считал, что α -частицы (He^{2+}) должны свободно

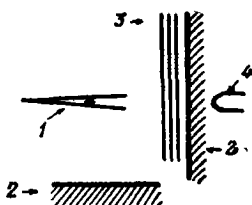


Рис. 3.1. Схема опыта Резерфорда:

1 — капилляр с препаратом радия; 2 — экран, покрытый ZnS; 3 — тонкие металлические листочки, 4 — наблюдение

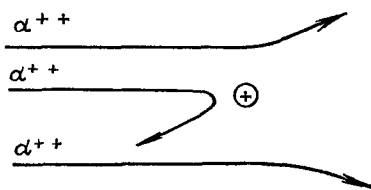


Рис. 3.2. Отклонение α -частиц ядром

пролетать через тонкие листочки, как пуля через лист бумаги. Результаты опытов (рис. 3.2) для Резерфорда оказались, однако, неожиданными. Отдельные α -частицы (одна из 8060—10 000) довольно резко отскакивали от экрана. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании прохождения α -частиц через газы. Анализ и математическая обработка отклонений α -частиц позволили Резерфорду сделать вывод, что в очень малом объеме атома (центре) сконцентрированы положительные заряды (носители их — протоны — в то время еще не были известны). Правильность представлений Резерфорда была подтверждена специальными опытами с α - и β -частицами, траектории которых стало возможным видеть и фотографировать благодаря разработанному Вильсоном методу (применению камеры Вильсона).

Выводы Резерфорда стали основой для создания им планетарной модели атома: вокруг положительно заряженного ядра атома, в котором сосредоточена основная часть массы атома, вращаются электроны. Заряды ядра и электронов численно равны, поэтому атом электронейтрален. Подобную модель называют теперь *ядерной*.

Значение ядерной модели атома было велико, но тогда еще неизвестно было число электронов в атомах и их состояние.

Ответ на вопрос о числе электронов в атомах был дан на основании работ Г. Мозли (1913), систематически изучившего характер излучения Рентгена и его спектры в зависимости от природы вещества анода (рис. 3.3).

Анодом (антикатодом) рентгеновской трубки служили исследуемые металлы. Иногда на платиновый антикатод наносили какое-нибудь соединение исследуемого элемента. Рентгеновское излучение (см. 3.10) направлялось через кристалл (он служил дифракционной решеткой) на фотографическую

пластинку. Спектр каждого элемента, как оказалось, состоит из нескольких линий или групп линий (серий) — $K\alpha$, $L\alpha$, $M\alpha$ и т. д. Влияние природы рентгеновских лучей, испускаемых элементом, сказывается лишь на длинах волн спектральных линий: чем больше атомная масса элемента и его порядковый номер в периодической системе, тем короче длины волн данной серии.

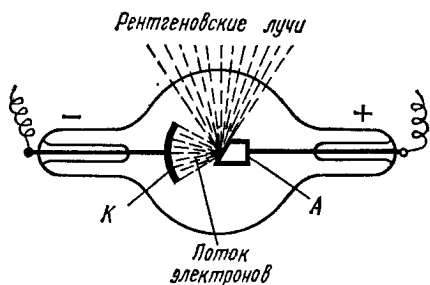


Рис. 3.3. Схема рентгеновской трубки

Исследования Мозли позволили сформулировать закон:

корень квадратный из частоты колебаний, отвечающих характерным линиям в рентгеновских спектрах, есть линейная функция порядкового номера элемента в периодической системе.

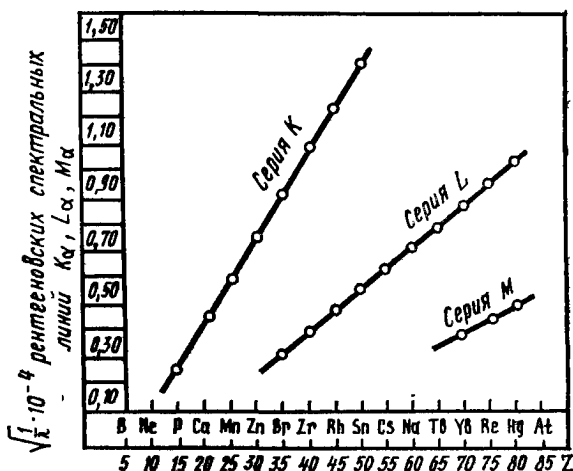


Рис. 3.4. Зависимость длин волн рентгеновского излучения от номера элемента в периодической системе

Математически это можно выразить уравнением

$$\nu = a(Z - b)^2,$$

откуда

$$Z = \frac{\sqrt{\nu}}{\sqrt{a}} + b,$$

где ν — частота колебаний; Z — заряд ядра; a — величина, совпадающая с постоянной Ридберга ($a = R = 3,29 \cdot 10^{-15} \text{ c}^{-1}$); b — кон-

станта экранирования (одинаковая для аналогичных линий данной серии).

Уяснить глубокий смысл открытия Мозли помогла периодическая система. Оказалось, что порядковый номер элемента определяет не только место элемента в периодической системе Д. И. Менделеева, но и заряд ядра его атома.

Исследования Мозли устранили кажущееся противоречие в периодической системе: некоторые элементы с большей атомной массой были размещены Д. И. Менделеевым впереди элементов с меньшей атомной массой (теллур и иод, кобальт и никель, впоследствии — аргон и калий). Расположение, указанное Менделеевым, отвечало правильной последовательности возрастающих зарядов ядер.

Д. Чэдвик (1920) для определения заряда ядра провел специальные исследования рассеивания α -частиц (по углу отклонения) тончайшими листочками меди, серебра и платины. По итогам выполненных экспериментальных работ, учитывая электронейтральность атома в целом, можно было судить о числе электронов, содержащихся в атоме:

число электронов в атоме оказалось равным числу зарядов ядра атома, т. е. порядковому номеру элемента в периодической системе.

Соотношения между размером атома и его отдельных «частей» выражаются примерно следующими цифрами:

диаметр атома — порядка 10^{-8} см (0,1 нм);

диаметр электрона — 10^{-13} см;

диаметр ядра — 10^{-13} . . 10^{-12} см;

диаметр ядра водорода (протона) — $1,5 \cdot 10^{-16}$ см.

Зная число электронов в атоме, можно было пытаться определить и закономерности их расположения. Но эта задача оказалась очень сложной.

3.3. Атомный спектр водорода. Строение атома водорода по Бору

Важное значение в определении закономерностей расположения электронов в атоме имели периодическая система и изучение оптических (атомных) спектров. К началу XX в. накопился огромный материал по измерению длин волн спектральных линий различных элементов и систематизации их в серии. Были установлены отдельные эмпирические закономерности, из которых следовало, что спектр характеризует каждый элемент, т. е. является такой же фундаментальной характеристикой элемента, как и его порядковый номер в периодической системе. Спектроскопические исследования показали, что химические аналоги являются аналогами и в спектральном отношении.

Нильс Бор, выдающийся датский физик, назвал периодическую систему Д. И. Менделеева путеводной звездой в разработке теории строения атома. Работы Бора начиная с 1913 г. составили новую эпоху в развитии спектроскопии.

Бор использовал ядерную планетарную модель строения атома и развил свои представления на примере простейшего атома — атома водорода, спектр которого был уже до этого изучен.

В истории развития представлений о строении атомов очень большое значение имеют работы по изучению природы электромагнитных колебаний, в частности света.

Свет несет энергию. Но какое количество энергии переносится светом? На этот вопрос можно дать ответ, если воспользоваться *квантовой теорией*, выдвинутой М. Планком (1900). Планк исследовал зависимость энергии, излучаемой абсолютно черным телом, от частоты излучения. Основные положения теории квантов Планка сводятся к выводу, что энергия поглощается или излучается атомами не непрерывно, а дискретно, небольшими порциями — квантами, являющимися кратными некоторого наименьшего возможного количества h , названного *постоянной Планка*. Постоянная Планка входит в формулы современной теоретической физики: $h = 6,6256 \times 10^{-34}$ Дж·с.

Планк получил уравнение, которое устанавливает связь между энергией отдельного кванта и частотой колебаний рассматриваемого излучения:

$$E = h(\nu),$$

где E — величина кванта энергии, Дж·с; h — постоянная Планка (коэффициент пересчета, с помощью которого частота выражается в единицах энергии); ν — частота колебаний*. Отсюда следует, что видимый свет, рентгеновское излучение, γ -излучение и т. п.

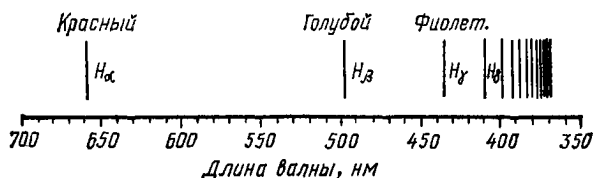


Рис. 3.5. Видимый спектр водорода (серия Бальмера)

имеют одинаковую природу и отличаются друг от друга частотой излучения и энергией их отдельных квантов.

Рассмотрим излучения, характерные для атома водорода, т. е. его спектр.

В спектре водорода обнаружен ряд линий, которые располагаются с определенными интервалами. Каждая линия соответствует определенной частоте излучения. В линейчатом спектре различаются группы линий — в видимой области, в ультрафиолетовой (с более высокой частотой) и в инфракрасной. В каждой группе наблюдается постепенное уменьшение интервалов между линиями с увеличением частоты. Линии видимой области спектра (рис. 3.5) были обнаружены первыми. Они называются *серией Бальмера*,

* В теоретических работах часто пользуются величиной $h/2\pi$, обозначаемой \hbar .

так как И. Бальмер (1885) сформулировал математическое выражение для их частот:

$$v = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{126.} \quad \approx 85 \text{ см/сек}$$

где R — постоянная Ридберга ($R = 109\,678 \text{ см}^{-1} = 2,178 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$).

Две линии водорода в инфракрасной части спектра найдены Пашеном (1908). Ультрафиолетовая серия была предсказана Т. Лайманом (1915). Интервалы между каждыми двумя линиями спектра отвечают областям частот, в которых атом водорода не испускает света.

При развитии модели строения атома водорода Бору необходимо было преодолеть прежде всего внутренние противоречия, которые имели место в планетарной модели атома. По представлениям классической электродинамики вращающийся электрон должен непрерывно излучать энергию в виде электромагнитных волн. Отсюда следует, что электрон должен упасть на ядро, а также при непрерывном излучении спектр водорода должен быть сплошным, т. е. содержать линии, отвечающие всевозможным длинам волн. Однако, как известно, атом водорода устойчив и спектр его имеет дискретную структуру (рис. 3.5). Отсюда можно было заключить, что механические и электрические свойства макроскопических тел не могут служить моделью для такой микросистемы, как атом водорода (а также вообще микросистем). Бор вынужден был искать новую модель, которая не противоречила бы известным фактам.

Для обоснования планетарной модели атома водорода Бор воспользовался теорией квантов Планка. Он предположил, что в атомах может существовать лишь определенное расположение электронов, которое Бор назвал *устойчивыми состояниями*. Каждое такое состояние характеризуется своей энергией. Таким образом, Бор отказался от идеи о непрерывном излучении энергии электронами в атомах, но не смог освободиться от применения классической механики к структурам микромира. В этом исходная принципиальная несостоятельность его выводов.

Бором были сформулированы следующие положения (постулаты). Электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым возможным орбитам. На каждой такой орбите угловой момент электрона mvr должен удовлетворять формуле

$$mvr = n \frac{h}{2\pi},$$

где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ — главное квантовое число; m и v — масса и скорость электрона; r — радиус орбиты; h — постоянная Планка. Радиус, рассчитанный Бором для $n = 1$ (для первой самой устойчивой орбиты), называют боровским радиусом, $r_1 = 0,0529 \text{ нм}$. Радиусы возможных орбит (по Бору) относятся друг к другу, как квадраты чисел натурального ряда: $1^2: 2^2: 3^2: \dots : n^2$ (рис. 3.6). При вращении по этим «дозволенным» орбитам, имеющим определенный радиус, электроны энергии не излучают.

Энергия каждой орбиты (по Бору) определяется выражением

$$E = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2},$$

где Z — заряд ядра (для атома водорода $Z=1$). Использование этого выражения позволило рассчитать постоянную Ридберга. В итоге Бор получил $E = -R/n^2$. Самая низкая энергия электрона атома водорода (отрицательная) при $n=1$ (равна $-R$).

При переходе электрона с одной возможной орбиты на другую возможную орбиту поглощается или освобождается энергия. Вся

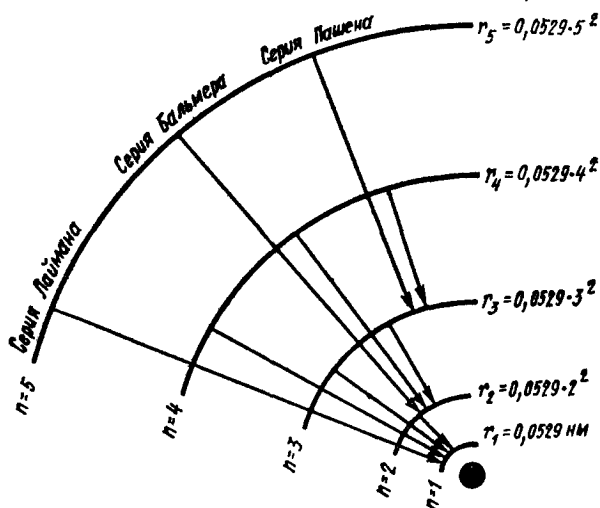


Рис. 3.6. Схема происхождения водородного спектра. Стрелками указаны переходы электронов

освободившаяся или поглотившаяся энергия целиком переходит в один квант излучения (фотон):

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu \quad \text{и} \quad \nu = \frac{\Delta E}{h},$$

где E — энергия кванта; ν — частота колебаний, которая характеризует соответствующую спектральную линию.

Атом не остается долго (не более $\sim 10^{-8}$ с) в возбужденном состоянии и теряет избыточную энергию в виде излучения света, причём могут происходить только дискретные изменения энергии в соответствии с уравнением

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu.$$

Спектр может быть только линейчатым (дискретным). Таким образом было объяснено существование серий линий спектра атома водорода. Из схематического изображения водородного спектра (рис. 3.6) следует, что переход электронов в результате возбужде-

ния на ближайшую к ядру орбиту ($n=1$) связан с образованием линий ультрафиолетовой области спектра, на вторую от ядра орбиту ($n=2$) — видимых излучений, на последующие ($n=3, 4, 5$) — инфракрасного излучения.

Основным аргументом в пользу теории Бора был математический расчет уровней энергии атома водорода и объяснение п р и р о д ы с п е к т р а. Модель атома, предложенная Бором, отражала структуру только простейшего атома — водорода и не подходила ни к какому другому атому. Теперь она представляет только исторический интерес.

Теория Бора не в состоянии была объяснить и порядок распределения нескольких электронов по орбитам. За пределами теоретического объяснения оставался ряд важных оптических и магнитных явлений. Сложная структура спектра многоэлектронных атомов элементов требовала более глубокого научного объяснения.

Спектрофотометры с большой разрешающей силой показывают, что обычные спектральные линии, особенно в многоэлектронных атомах, расщепляются и состоят из двух (дублеты), трех (триплеты), а иногда из большего числа линий. Это явление получило название *мультиплетности*. Линии мультиплетов в свою очередь большей частью состоят из ряда очень близких линий, что весьма характерно для атомов элементов тяжелых металлов.

Структура спектра значительно усложняется, число спектральных линий увеличивается, если источник света поместить в магнитное или электрическое поле. Так как любая линия в спектре возникает при определенных квантовых переходах, то мультиплетность и тонкая структура спектров вообще доказывают наличие сложных закономерностей, которые существуют при движении электронов в многоэлектронных атомах элементов. Теория Бора была лишь первым шагом на новом пути. Чтобы сделать следующий шаг в познании атома, требовалось в корне изменить представление о природе движения электронов и других объектов микромира.

3.4. Уравнение де Бройля. Волновая механика. Волновая функция

Французский физик Луи де Бройль в итоге теоретических исследований пришел к выводу (1924), что движущаяся микрочастица (электрон, атом и т. п.) одновременно обладает свойствами частицы и волны. Это фундаментальное положение он отразил формулой

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где λ — длина волны; h — постоянная Планка; m — масса частицы; v — скорость ее движения.

Масса частиц микромира сравнительно с макротелами весьма мала и поэтому длины волн их колебаний (волн де Бройля) достигают измеримых величин. Так, для электрона (при $v=2,17 \cdot 10^8$ м/с)

длина волны

$$\lambda = \frac{6,6256 \cdot 10^{-34}}{9,1091 \cdot 10^{-31} \cdot 2,17 \cdot 10^8} = 0,3352 \text{ нм.}$$

Массы макротел велики, а волны исчезающе малы и волновые свойства практически не проявляются. Из формулы де Бройля следует, что чем больше масса тела (частицы), тем меньше длина «волны материи».

Волновые свойства электронов получили убедительные экспериментальные подтверждения в опытах по их интерференции и дифракции, выполненных начиная с 1927 г. американскими исследователями К. Девиссоном, Л. Джермером и советским ученым П. С. Тартаковским. Электронограммы, полученные при бомбардировке электронами монокристаллов металлов, принципиально не отличались от рентгенограмм, полученных с применением рентгеновского излучения. Эти данные подтверждают, высказанное В. И. Лениным философское положение: «Условие познания всех процессов мира в их *«самодвижении»*, в их спонтанном развитии, в их живой жизни, есть познание их как единства противоположностей» *.

На базе представлений о волновой природе электрона была развита *волновая механика*. Наибольшие заслуги в разработке этой теории принадлежат физикам-теоретикам: Вернеру Гейзенбергу, Эрвину Шредингеру и Полю Дираку.

Волновая механика рассматривает микрочастицы (электрон, атом, молекулу) как реальные структурные образования, качественно отличающиеся от макротел; их природа двойственна — она и волновая, и корпускулярная. Наши знания о строении атома носят вероятностный (статистический) характер. Гейзенберг показал, что невозможно измерить импульс и координату частицы одновременно с любой заданной точностью. Принцип неопределенности Гейзенберга в математической форме может быть выражен соотношением

$$\Delta p \Delta q \geq h/2\pi,$$

где Δp — неточность измерения величины импульса (mv); Δq — неточность измерения координаты частицы.

Так, если бы мы могли наблюдать частицу визуально, то для определения ее координаты пришлось бы осветить частицу, т. е. заставить ее взаимодействовать с фотоном. В результате, определив координату, мы изменили бы импульс частицы, т. е. создали бы неопределенность в величине Δp . С другой стороны, определение импульса требует по крайней мере двух измерений координаты, и чем точнее измерен импульс, тем менее точны данные о местоположении частицы. Отсюда и получено выражение

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi.$$

Таким образом, представления Бора — Зоммерфельда об атоме с его определенными орбитами электронов должны быть заменены

* Ленин В. И. Поли. собр. соч. Т. 29. С. 317.

описанием, при котором оценивается лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте пространства атома. Сама оценка этой вероятности производится математическим путем при помощи волнового уравнения Шредингера (1926). Это уравнение отражает волновые свойства электрона. Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, для его математического описания следует применить волновое уравнение. Такое уравнение известно для световых, звуковых, упругих и других волн. Оно справедливо также и для электронных волн.

Уравнение Шредингера (рассматривается в курсах физики и физической химии) может иметь вид

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar} (E - U) \Psi(x, y, z) = 0,$$

где ∇^2 (набла) — особый символ (оператор), обозначающий суммирование производных второго порядка от Ψ (пси)-функций по координатам x, y, z :

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2};$$

m — масса электрона; $\hbar = h/2\pi$; E — полная энергия электрона; U — потенциальная энергия; Ψ — пси-функция по координатам x, y, z .

Уравнение Шредингера можно решать в сферических, а не в декартовых координатах x, y, z , связь которых (рис. 3.7) с декартовыми дается уравнениями:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi; \quad z = r \cos \theta.$$

С использованием сферических координат волновая функция (Ψ) записывается в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит от одного переменного.

$$\Psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi),$$

$R(r)$ — радиальная часть, а $\Theta(\theta)$, $\Phi(\varphi)$ — угловая часть функции.

Уравнение Шредингера для атома водорода имеет строгое решение. Переменные величины E и Ψ являются важнейшими характеристиками электрона в атоме. $\Psi^2 dv$ (квадрат пси функции) дает сведения о вероятности нахождения электрона в той или иной области атома (dv — элемент объема). Здесь возможна аналогия со звуковыми или световыми волнами: поток волн характеризуется интенсивностью, равной квадрату амплитуды.

Суммарная вероятность нахождения электрона во всем пространстве атома достоверна и равна единице:

$$\int \Psi^2 dv = 1.$$

Допустим, что мы смогли каким-то методом отмечать точкой нахождение электрона в пространстве трех измерений. Воспроизведем этот опыт миллион раз. Точки расположатся настолько густо, что нам будет трудно различать соседние, и все дискретное распределение электрона приобретает вид облака. При этом наиболее плотными частями облака будут те, в которых более вероятно

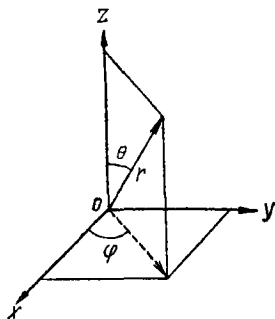


Рис. 3.7. Сферические и декартовы координаты

обнаружить электрон в результате отдельного наблюдения: *плотность электронного облака* пропорциональна Ψ^2 .

Пространственное распределение вероятности нахождения электрона ($\Psi^2 dv$) отражает размеры и форму электронного облака; функцию Ψ электрона называют орбиталью.

Математический анализ уравнения Шредингера показывает, что это уравнение имеет не одно, а набор решений — ψ_1, ψ_2, ψ_3 . Оказывается, что допустимые значения E , соответствующие решениям уравнения Шредингера, в точности отвечают уровням энергии атома водорода.

Одно из главных достижений квантовой механики заключается в том, что существование дискретных уровней энергии автоматически вытекает из волнового уравнения Шредингера и не требует введения каких-либо дополнительных условий, к которым был вынужден прибегать Бор для атома водорода.

Волновую функцию задают набором целых чисел, называемых *квантовыми числами*. Решение уравнения Шредингера приводит непосредственно к трем квантовым числам: n (главное квантовое число), l (орбитальное квантовое число), m (магнитное квантовое число); они характеризуют движение электрона не только в атоме водорода, но и в других атомах. Квантовые числа n и l определяют функцию радиального (R) распределения вероятности нахождения электрона в атоме (рис. 3.7).

3.5. Главное квантовое число

Главное квантовое число n может принимать значения 1, 2, 3, 4, . . . , ∞ .

Для уровней энергии электрона (E_n) атома водорода квантовая теория дает следующее соотношение: $E_n = 1313/n^2$ кДж/моль, где n — целое число, оно определяет номер слоя, дискретные энергетические уровни атома, размер орбитали (электронного облака). Энергия электрона в атоме, таким образом, — величина *квантованная*. Большему значению главного квантового числа (n) отвечает соответственно более высокая энергия электрона (E_n). Об электронах, находящихся на орбиталях с одним и тем же значением n (1, 2, 3, . . . до ∞), говорят, как об электронах одного и того же слоя, энергетического уровня (первый слой $n=1$, второй слой $n=2$, третий $n=3$ и т. д.).

Необходимо учитывать, что в атоме водорода имеется только одна орбиталь $n=1$ ($E=1$), которая характеризует невозбужденное состояние электрона; квантовые состояния, отвечающие большей энергии ($n=2, n=3$. . .), относятся к возбужденным.

Квантово-механические методы позволяют вычислить Ψ^2 , определить число различных орбиталей, равное n^2 . Максимально возможное число электронов в электронном слое с главным квантовым числом n равно $2n^2$ (см. 3.9).

Таким образом, сложные распределения вероятности ($\Psi^2 dv$) можно охарактеризовать рядом целых чисел. Пояснить это можно

с помощью модели, представленной колеблющейся струной, закрепленной с двух концов. Известно, что в колеблющейся струне возникают стоячие волны. В разных точках струны амплитуды колебаний имеют разное значение и не зависят от времени. Точки, в которых амплитуда максимальна, называются пучностями (рис. 3.8). При малой частоте колебаний на струне возникает одна пучность. Однако струна может колебаться с большей частотой, при которой на ней возникают две пучности с узлом на середине струны. При дальнейшем повышении частоты колебаний на струне появляются три пучности, потом четыре и т. д. На длине струны l всегда укладывается целое число полуволн.

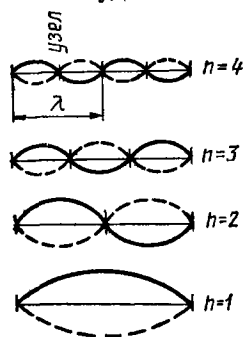


Рис. 3.8. Стоячие волны колеблющейся струны

Различные виды колебаний струны проще всего характеризовать целыми числами — числом пучностей. Эти целые числа аналогичны квантовым числам.

3.6. Орбитальное квантовое число

Второе квантовое число получило название *орбитального* (побочного, азимутального) квантового числа.

Значения побочного квантового числа l ограничены значениями главного квантового числа n ; l может принимать все целочисленные значения от 0 до $n-1$. Так, если $n=4$, то $l=0, 1, 2, 3$. Числовые значения l соответствуют определенным буквенным обозначениям. Если $l=0$, то волновая функция обозначается буквой s , если $l=1$, — буквой p , если $l=2$, — буквой d , если $l=3$, — буквой f и т. д.

Квантовое число l играет очень важную роль — оно связано с формой пространственного распределения вероятности нахождения электрона $\Psi^2 dv$, с формой облака. Элементы, атомы которых в нормальном состоянии содержат валентные s -электроны, называют s -элементами, p -электроны — p -элементами, d - и f -электроны d - и f -элементами.

Энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется не только значением n (в атоме водорода — только значением n), но и другими квантовыми числами. Наиболее важно здесь орбитальное квантовое число l , которое определяет энергию связи (Enl) электронов, принадлежащих к различным подуровням (s, p, d, f) данного слоя (n). Число подуровней в данном слое равно значению n . Например, при $n=2$ $l=0, 1$ (s, p) имеет два значения, при $n=3$ $l=0, 1, 2$ (s, p, d) — три значения, при $n=4$ $l=0, 1, 2, 3$ (s, p, d, f) — четыре значения (подуровня).

Исходя из модельных представлений строения атома, можно показать, что значение орбитального момента количества движения электрона (mvr), как и его энергия, квантуется; l будет выражать

возможные значения момента количества движения электрона:

$$mvr = \mu_e = \hbar \sqrt{l(l+1)},$$

где $\hbar = h/2\pi$, m — масса электрона (частицы), v — скорость, r — радиус-вектор. Момент импульса является вектором; так как mvr связан с l и может принимать только дискретные квантовые значения, то и формы электронных облаков индивидуальны, определяются значением l .

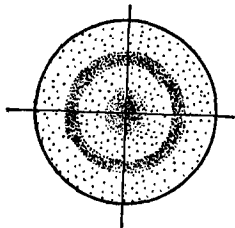


Рис. 3.9. Электронное облако s -электрона, уровень $2s$

s -Орбитали. Если орбитальное квантовое число $l=0$, то орбиталь называется s -орбиталью, имеет сферическую симметрию (рис. 3.9), при $n=1$ и $l=0$ в атоме имеется одна s -орбиталь ($1s$); расслоения на подуровни здесь не происходит. При $n=2$ и $l=0,1$ имеется $2s$ - и $2p$ -орбитали; при $n=3$, $l=0, 1, 2$ имеется $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбитали и т. д.

Выше отмечалось (см. 3.4), что при решении уравнения Шредингера в сферических координатах волновая функция Ψ может быть представлена в виде произведения функций сферических координат, в котором $R(r)$ называют радиальной частью. Каждому расстоянию r соответствует шаровой слой толщиной dr с поверхностью

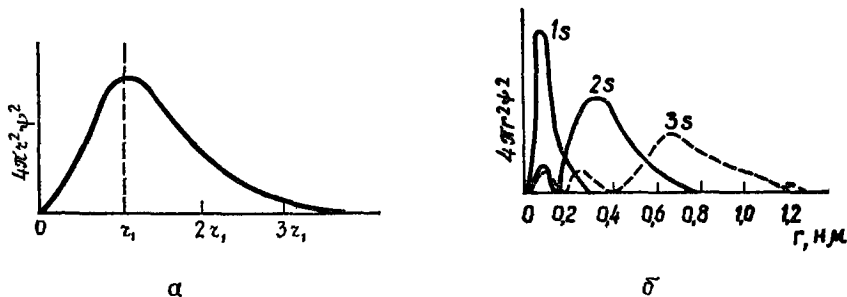


Рис. 3.10. Функции радиального распределения электронной плотности: а — для $1s$ -электрона, б — для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -электронов

$4\pi r^2$ и объемом $4\pi r^2 dr$. Умножив $4\pi r^2$ на Ψ , получаем вероятность, отнесенную не к единице объема, а к единице расстояния от ядра атома. Другими словами, получаем функцию радиального распределения электронной плотности (рис. 3.10, а). В произведении $4\pi r^2 \Psi^2$ с увеличением r множитель $4\pi r^2$ возрастает, а Ψ^2 убывает; в итоге произведение $4\pi r^2 \Psi^2$, которое характеризует вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра, проходит через максимум. На рис. 3.10 показано, как меняется доля электронной плотности в каждом тонком сферическом слое по мере удаления от ядра. Положение максимума для самой стабильной орбитали атома водорода ($1s$ -электрона) совпадает с первым боровским радиусом ($r_1 = 0,0529$ нм).

На рис. 3.10, б приведены для сравнения функции радиального распределения электронной плотности для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбитали. С увеличением n функции вероятности образуют несколько concentрических областей (для $1s$ -орбитали — одну, для $2s$ — две и для $3s$ — три), вероятность пребывания электрона между которыми равна нулю. Области пространства, для которых $\Psi^2=0$, называют узловыми поверхностями. При переходе через узловую поверхность волновая функция меняет свой знак аналогично тому, как одномерная волна меняет свое направление (+ или —) при переходе через узел (см. рис. 3.8). $1s$ -Орбиталь ($n=1$) везде положительна, а s -орбитали с более высокими квантовыми числами n имеют чередующиеся положительные и отрицательные области.

Графики функций радиального распределения электронной плотности для p -, d - и f -электронов существенно усложняются.

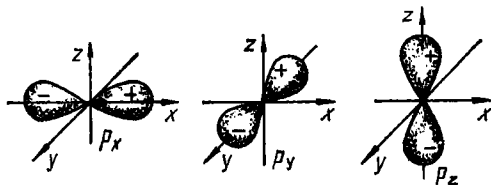


Рис. 3.11. Форма p -орбиталей

Из сказанного легко понять, что электронное облако не имеет четкого ограничения. Даже на весьма значительном расстоянии от ядра существует некоторая вероятность нахождения электрона. В связи с этим под электронным облаком условно понимают ближайшую от ядра атома область пространства, в которой сосредоточен максимум заряда и массы электрона. Эту область связывают с понятием *граничной поверхности*, ее форму и размеры принято считать формой и размерами электронного облака.

p -Атомные орбитали. Как d - и f -орбитали, p -орбитали не обладают сферической симметрией. Электрон на p -орбитали ($l=1$) находится предпочтительно в одной из двух областей, расположенных по разные стороны от ядра. При движении p -электрона создается пространственное расположение электронного облака, по форме похожее на гантель. Ось этой гантели можно расположить вдоль одной из трех взаимно перпендикулярных осей декартовых координат. p -Орбиталей три, причем ось каждой из них перпендикулярна двум другим. Их обычно обозначают p_x -, p_y -, p_z -орбитали, что подчеркивает их пространственный характер. В p_x -орбитали электрон с большей вероятностью находится вблизи оси x , чем где-либо еще. С другой стороны, p_y - и p_z -орбитали сконцентрированы вдоль осей y и z (рис. 3.11). Каждая полугантель отмечается знаком + или —, показывающим перемену алгебраического знака электронной волны (волновой функции) при переходе через узловую плоскость. Вероятность нахождения электрона (Ψ^2), т. е. электронная плотность, на обе стороны от узловой плоскости одинакова.

Каждый уровень энергии с $n>1$ ($n=2, n=3, n=4, \dots$) имеет набор из трех p -орбиталей, формы и направления этих орбиталей (сосредоточение основной части электронной плотности) сохраняются.

***d*- и *f*-Орбитали.** Имеют более сложное пространственное расположение электронов, чем *p*-орбитали ($l=2$ и 3).

Максимальное число *d*-орбиталей равно 5, *f*-орбиталей — 7. Две *d*-орбитали, которые ориентированы своими лепестками (лопастями) по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а три *d*-орбитали, ориентированные лепестками между осями координат, получили обозначение d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (рис. 3.12). Орбиталь d_{z^2} можно рассматривать как результирующую

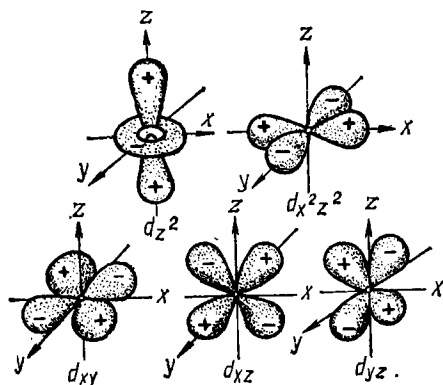


Рис. 3.12. Форма *d*-орбиталей

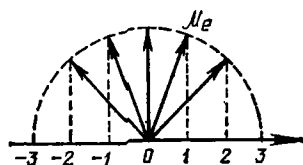


Рис. 3.13. Проекция момента количества движения на направление магнитного поля

при комбинации орбиталей $d_{x^2-z^2}$ и $d_{y^2-z^2}$. Доли *d*-орбиталей по знаку в отличие от *p*-орбиталей чередуются (альтернируют), в результате противоположные пары имеют один и тот же знак (рис. 3.13).

3.7. Магнитное квантовое число

Квантовое число *m* определяет дискретные возможные ориентации электронных облаков в пространстве относительно направления внешнего магнитного поля; магнитное число *m* связано с различными дозволёнными углами поворота орбиталей в магнитном поле. Формирование у атомов элементов в магнитном поле более тонкой структуры спектра, появление дополнительных спектральных линий связано с квантовыми переходами и изменением энергии электронов. Магнитное число *m*, как и *l*, квантуется.

В отсутствие внешнего магнитного поля энергетические уровни в атоме с различными магнитными числами *m* имеют одинаковую энергию — они вырождены (слиты). Магнитное поле снимает вырождение данного уровня энергии.

Магнитное квантовое число *m* определяет проекцию вектора орбитального количества движения электрона μ_e на любую ось. Проекция μ_z равна целому числу, зависит от *l*. На рис. 3.13 взята для примера случай, когда $l=2$ (для *d*-орбиталей). Проекцию орбитального момента импульса электрона можно выразить соотноше-

$$\mu_e = m \frac{h}{2\pi},$$

где m — магнитное квантовое число; от него зависит проекция орбитального магнитного момента электрона (μ_e); $h/2\pi$ — наименьшее возможное значение проекции вектора на направление поля.

Магнитное квантовое число m связано с орбитальным квантовым числом l : оно принимает все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, всего $2l+1$ значений. Так, для s -орбитали ($l=0$) возможно только одно значение магнитного квантового числа, $m=0$. Для p -подуровня ($l=1$) возможны три значения $m=-1, 0, +1$, три ориентации p -орбиталей, т. е. три орбитали: p_x, p_y, p_z . Для d -подуровня ($l=2$) $m=-2, -1, 0, +1, +2$, имеется пять d -орбиталей. На f -подуровне ($l=3$) имеется семь f -орбиталей: $m=-3, -2, -1, 0, +2, +3$. Следовательно, число m определяет число орбиталей (ячеек) с данным l . Число возможных орбиталей (ячеек) в данном подуровне равно числу значений магнитного квантового числа: $m=2l+1$. Так, в четвертом слое ($n=4, l=0, 1, 2, 3$) содержится 16 орбиталей ($m=1+3+5+7=16$), всего n^2 .

Таким образом, энергетический уровень (слой, зона) включает набор энергетических подуровней (l), последние содержат орбитали, число которых определяется значением m .

3.8. Спиновое квантовое число

Голландские физики Г. Е. Уленбек и С. А. Гоудсмит пришли к выводу (1925), что электрон обладает особыми свойствами, которые связаны с наличием у него спина (S — spin). Открытие спина как неотъемлемого физического свойства электрона оказало огромное влияние на последующее развитие физики атома, углубило понимание магнетизма вещества, позволило объяснить тонкую структуру спектра, эффект Зеемана* и другие явления.

Спиновое квантовое число (спин электрона) характеризует собственное (не орбитальное) внутреннее движение электрона. Не следует в буквальном смысле принимать, что спиновый момент обусловлен действительным вращением электрона («как волчка») около его оси. Спин электрона отражает весьма сложное физическое явление. П. Дирак (1928) показал, что наличие спина у электрона является естественным с точки зрения квантовой механики и теории относительности. Спин электрона описывают с помощью магнитного квантового числа $m_s = \pm 1/2\hbar$; в зависимости от одного из двух возможных направлений спина электрона по отношению к орбитальному магнитному моменту в магнитном поле спиновое число имеет знак $+$ или $-$. При «параллельной» установке спина $S = +1/2$ (его обозначают на схемах \uparrow), при «антипараллельной» $S = -1/2$ (обозначают \downarrow).

* П. Зееман (1896) на примере исследования спектра свечения паров натрия установил расщепление спектральных линий атомов (уровней электрона) во внешнем магнитном поле.

Учет спина электрона позволил решить вопрос о максимальном числе электронов в электронном слое и о распределении электронов по атомным орбиталям.

3.9. Принцип Паули. Максимально возможное число электронов на энергетическом уровне

Принцип Паули (1925) утверждает, что в атоме не может быть электронов с одинаковыми наборами всех четырех квантовых чисел — n , l , m_l и m_s . Если у электронов атома n , l и m_l одинаковы, то спины у них должны быть антипараллельны. Поэтому число возможных комбинаций четырех квантовых чисел n , l , m_l и S равно максимальному числу электронов в электронном слое.

Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну

и ту же орбиталь $\boxed{\uparrow\downarrow}$ (ее удобнее обозначать ячейкой \square),

называют *электронной парой*. Суммарный спин двух электронов с противоположными спинами (спаренных электронов) равен нулю.

Таким образом, возможное число электронов на одной орбитали атома в соответствии с принципом Паули равно двум. В слое число различных орбиталей, пространственных ориентаций электронов (значений m_l) равно, как известно, n^2 , отсюда максимальное число электронов в слое $2n^2$. Например, в 4-м слое с $n=4$ 16 орбиталей ($n^2=4^2$) и 32 электрона ($2n^2=2\cdot 4^2$).

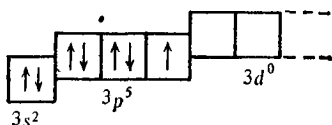
Таблица 31. Число электронов в атомах на первых четырех энергетических уровнях атома

Энергетический уровень (слой) n	Подуровень l (принимает все значения от 0 до $n-1$)	Значение магнитного квантового числа m_l (от $-l$, до $+l$) — число орбиталей	Максимальное число электронов с учетом спина	
			на подуровне	на уровне $2n^2$
1	s 0	0	2	$2 = 2 \cdot 1^2$
2	s 0	0	2 6	$8 = 2 \cdot 2^2$
	p 1	-1, 0, +1		
3	s 0	0	2 6 10	$18 = 2 \cdot 3^2$
	p 1	-1, 0, +1		
	d 2	-2, -1, 0, +1, +2		
4	s 0	0	2 6 10 14	$32 = 2 \cdot 4^2$
	p 1	-1, 0, +1		
	d 2	-2, -1, 0, +1, +2		
	f 3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		

Пользуясь принципом Паули, приведем максимально возможное число электронов на первых четырех энергетических уровнях атома (табл. 3.1).

3.10. Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Спектроскопия. Оптические спектры атомов. Схема термов

Для обозначения распределения электронов в атоме (электронная формула) принимается следующая система записи: впереди цифрой указывается электронный слой, затем буквой — подуровень и сверху, справа от буквы, цифрой — число электронов в слое. Например, возьмем атом хлора (Cl), порядковый номер 17, элемент 3-го периода, VII главной подгруппы. В атоме в соответствии с номером периода три электронных слоя, на которых по ячейкам (орбиталям) размещается 17 электронов. С учетом «запрета» Паули формулу распределения электронов в атоме хлора можно выразить так: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^0$. Это p -элемент, валентные электроны заполняют ячейки $3s^2$ и $3p^5$:



5 орбиталей в $3d$ -слое свободны.

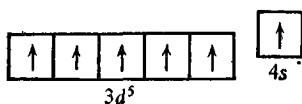
Последовательность заполнения орбиталей атомов, начиная с более низких по энергии, характеризуется тем, что электроны первоначально по одному занимают разные орбитали и имеют параллельные спины. Выполняется правило Хунда:

электроны занимают возможные вырожденные орбитали в атоме поодиночке с одинаковой ориентацией спинов, при этом суммарный спин максимален.

При таком заполнении орбиталей электронами электроны находятся дальше друг от друга в пространстве, их взаимное отталкивание уменьшается.

Для атома хрома (Cr) формула распределения электронов следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$. Не заполнены пять d -орбиталей; хром — d -элемент, содержит 6 валентных электронов ($3d^5 4s$).

У атома хрома валентные электроны на d - s -подуровнях располагаются так:



У следующих за хромом элементов (см. периодическую систему) на d - s -подуровнях в соответствии с принципом Паули размещается по второму электрону. У Zn d - s -подуровни заполнены полностью ($3d^{10} 4s^2$):



Начиная с $3d$ -уровней, значения энергии между орбиталями сближаются и начинают перекрываться, в результате получается,

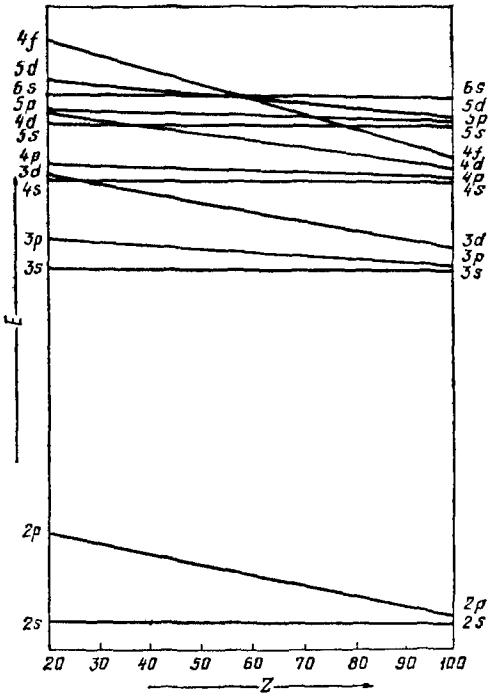


Рис. 3.14. Уровни энергии атомных орбиталей

что энергии $3d$ -электронов ближе к энергии $4s$ - и $4p$ -электронов, чем $3s$ - и $3p$ -электронов (рис. 3.14), распределение электронов в атомах усложняется, валентные возможности атомов элементов расширяются. Обращает на себя внимание (рис. 3.14), что с увеличением заряда ядра атомов в пределах периода происходит сравнительно более значительное снижение энергии d - и особенно f -электронов. Энергия $3d$ -орбиталей у атомов железа, кобальта и никеля уже ниже $4s$ -орбиталей; с дальнейшим ростом Z этот разрыв увеличивается. Энергия $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - и $4f$ -орбиталей продолжает сближаться. Энергия $1s$ -орбитали, как наиболее низкая, на рис. 3.14 не показана.

Порядок расположения атомных орбиталей в зависимости от энергии примерно следующий:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \approx 4s < 4p < 4d \approx 5s < 5p < 4f \approx 5d < 5f \approx 6d < 7s < 7p$$

Решение уравнения Шредингера применительно к атомам, представляющим сложную многоэлектронную систему, весьма трудно; используются только приближенные методы, в которых волновая функция многоэлектронной структуры представляется в виде суммы волновых функций отдельных электронов. При расчетах применяются быстродействующие электронные вычислительные машины.

В изучении строения многоэлектронных атомов, в определении энергии орбиталей фундаментальное значение имеют спектроскопические данные.

Очень важное значение для изучения химических свойств элементов, исследования структуры внешних электронных слоев атомов имеют излучения, отражающие изменения энергии валентных электронов. Им соответствуют длины волн в основном видимого (500 нм) и ультрафиолетового диапазона (100 нм). Спектральные исследования в этой области длин волн электромагнитного излучения получили название оптической электронной спектроскопии. Оптические спектры атомов могут быть получены, когда возбужденные тем или иным методом (электронного удара, поглощения кванта света, в результате столкновения при нагревании с другим атомом и т. п.) внешние (валентные) электроны атомов переходят из состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией. При этом излучается квант света, частота которого (см. 3.3) определяется соотношением $E_2 - E_1 = h\nu$ и характеризует линию спектра.

Состояние атома, когда он не подвергается никаким возбуждающим воздействиям, называется *нормальным* (невозбужденным) или

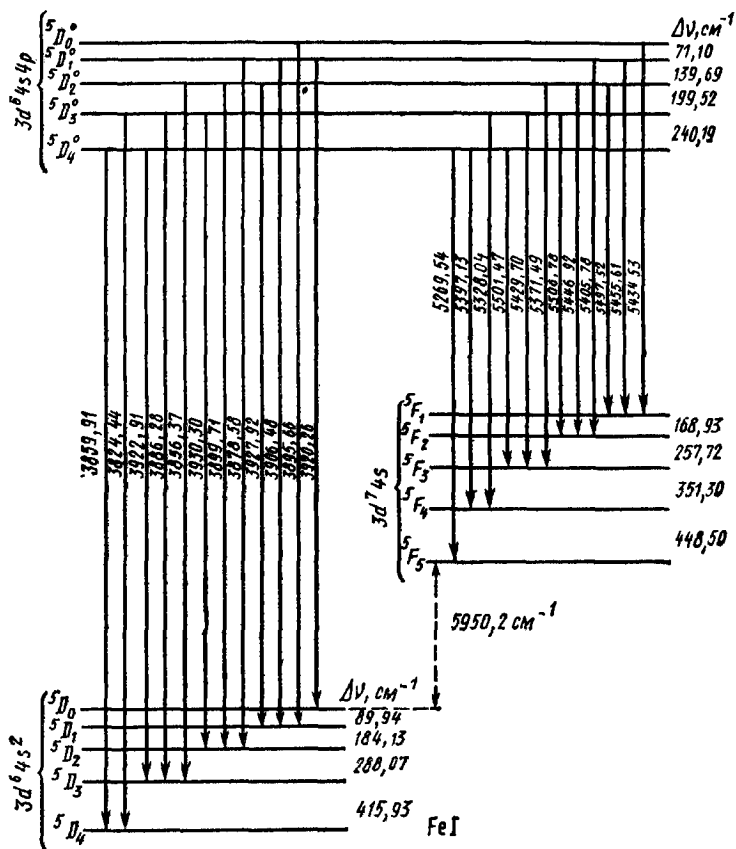


Рис. 3.15. Возникновение $5D^5D^0$ - и $5F^5D^0$ -мультиплетов в спектре железа

основным состоянием атома; энергия электронов при этом минимальна.

Для атомных спектров типично наличие отдельных резких спектральных линий. Их поэтому называют *линейчатыми* в отличие от *полосатых* спектров, испускаемых молекулами, и *сплошных* спектров, преимущественно присущих раскаленным твердым и жидким телам.

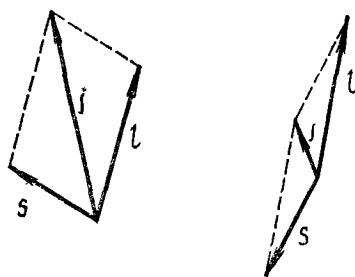
Существование характерного для каждого элемента спектра является основой *спектрального анализа*, широко применяемого в промышленной и лабораторной практике.

Изучение атомных спектров позволило глубже понять периодический закон Менделеева и уяснить сущность химических явлений, а также изучить реакционную способность атомов элементов в зависимости от их валентных состояний.

Возможные энергетические состояния атома называют *термами*; каждому терму соответствует определенное энергетическое состояние. В многоэлектронном атоме спектры значительно усложняются; наряду с одиночными линиями появляются мультиплеты (рис. 3.15). Особенно сложная структура спектров у атомов *d*- и *f*-элементов.

При анализе структуры спектров можно пользоваться векторной моделью атома. Она приводит к качественно правильному описанию закономерностей, наблюдаемых в атомных спектрах.

Рис 3.16. Взаимодействие орбитального момента l со спином S



На рис. 3.16 показано взаимодействие орбитального момента (l) и спина (S) единственного электрона для атома или иона с одним внешним электроном. Это взаимодействие представлено как пространственное квантование обоих моментов относительно направления результирующего момента — вектора j (векторы принято обозначать жирными буквами). Введенное для характеристики результирующего момента квантовое число j было названо Зоммерфельдом *внутренним квантовым числом*; оно имеет значение:

$$j = l \pm S = l \pm \frac{1}{2}.$$

Рассматривая j как полный момент количества движения, состояние электрона в атоме можно характеризовать следующими квантовыми числами: главным квантовым числом n , орбитальным l , полным моментом количества движения j и проекцией полного момента на направление (например, оси z) внешнего магнитного поля. На какое бы направление внешнего магнитного поля ни проектировался полный момент, его проекция может принимать лишь $2j+1$ значений. Отсюда и максимально возможное число электронов в слое (см. табл. 3.1) равно $2n^2$.

Система термов (состояний) атома с несколькими электронами строится аналогично системе уровней для одного электрона. Существенное различие состоит в том, что в данном случае полный орбитальный момент — это векторная сумма орбитальных моментов всех электронов; спин — векторная сумма спинов всех электронов; полный орбитальный момент и полный спиновый моменты складываются и дают полный момент количества движения всех электронов.

Чтобы обозначить атомные термы, принадлежащие к различным мультиплетным системам, слева вверху при буквах S, P, D, F, \dots ставят число $2S+1$, называемое *мультиплетностью* терма, где S — квантовое число, определяющее суммарный спин атома. Индексом справа внизу указывается значение полного момента J . Квантовое число J пробегает значение от $L+S$ до $L-S$. Так, дублетные P -термы щелочных металлов ($L=1, S=1/2, J=3/2, 1/2$) обозначаются символами ${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$. Предположим, что у атома $L=2$ и $S=1$, тогда обозначение терма будет 3D , но так как возможные значения $J=3, 2, 1$ ($J=2+1=3, J=2+1-1=2, J=2+1-2=$

Таблица 3.2. Электронные состояния и типы термов для основных состояний некоторых атомов элементов периодической системы

Элемент	K			L			M				N				O			P	Основной терм
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s					
1H	1																	${}^2S_{1/2}$	
2He	2																		1S_0
3Li	2	1																${}^2S_{1/2}$	
4Be	2	2																	1S_0
5B	2	2	1															${}^2P_{1/2}$	
6C	2	2	2																3P_0
7N	2	2	3															${}^4S_{3/2}$	
8O	2	2	4																3P_2
9F	2	2	5															${}^2P_{3/2}$	
10Ne	2	2	6																1S_0
11Na	2	2	6	1														${}^2S_{1/2}$	
12Mg	2	2	6	2															1S_0
13Al	2	2	6	2	1													${}^2P_{1/2}$	
14Si	2	2	6	2	2														3P_0
15P	2	2	6	2	3													${}^4S_{3/2}$	
16S	2	2	6	2	4														3P_2
17Cl	2	2	6	2	5													${}^2P_{3/2}$	
18Ar	2	2	6	2	6														1S_0
29Cu	2	2	6	2	6	10	1											${}^2S_{1/2}$	
44Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7			1							5F_5
45Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8			1							${}^4F_{9/2}$
46Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										1S_0
47Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1							${}^2S_{1/2}$
76Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	6		2			5D_4
77Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	7		2			${}^4F_{41/2}$
78Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	9		1			3D_5
79Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10		1			${}^2S_{1/2}$

$=1$), то три состояния триплета будут следующие: 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 . Следовательно, мультиплетность $(2S+1)$ показывает, на сколько подуровней расщепляется энергетический уровень, величина J (изменяется от $L+3$ до $L-3$) характеризует каждый отдельный подуровень.

В табл. 3.2 приведены электронные конфигурации и типы термов атомов элементов первых трех периодов; из d -элементов взяты платиновые металлы, медь, серебро и золото. Видно отчетливое периодическое повторение внешних (валентных) электронных конфигураций и типов термов атомов элементов.

Основные состояния термов — это состояния, отвечающие наименьшей энергии, наиболее глубокие состояния. Линии спектра, возникающие при участии основного термина любого атома, называются *резонансными*.

3.11. Ядро. Радиоактивность. Атомная и термоядерная энергия

Явление естественной (природной) радиоактивности (см. 3.1) показывает, что не только атом, но и ядро атома имеет сложную структуру. Природная радиоактивность характеризуется самопроизвольным превращением атомных ядер, когда ядро одного элемента без всякого воздействия извне превращается в ядро другого элемента. Все элементы, расположенные в периодической системе после висмута, радиоактивны.

Кроме естественной радиоактивности известны примеры искусственной радиоактивности, связанной с радиоактивным распадом элементов, полученных в процессе бомбардировки атомных ядер α -частицами, протонами, нейтронами и другими частицами (Ф. и И. Жолио-Кюри). Для этой цели используются специальные приборы (циклотроны, бетатроны и др.).

Изучение явления радиоактивности позволило установить закон радиоактивных превращений:

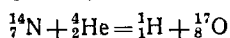
число распадающихся в единицу времени атомов радиоактивного элемента пропорционально их общему наличному количеству:

$$N_p = \lambda N,$$

где N_p — число распадающихся атомов в единицу времени; N — общее число атомов; λ — константа превращения.

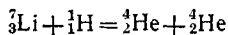
Среднюю продолжительность жизни радиоактивного элемента характеризуют *периодом полураспада* ($T_{1/2}$), под которым понимают промежуток времени, необходимый для распада половины первоначального количества радиоактивного элемента. Величина $T_{1/2}$ колеблется в очень широких интервалах — от малых долей секунды до миллиардов лет: для изотопа тория-232 $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет, для урана-235 — $7 \cdot 10^8$ лет, для урана-238 — $4,5 \cdot 10^9$ лет, для радона-222 — 3,85 суток и т. д. Изотопы тория, урана, актиния — родоначальные элементы природных радиоактивных рядов; α - и β -превращения в этих рядах заканчиваются образованием устойчивых изотопов свинца (208, 206, 207).

В 1919 г. Э. Резерфорд впервые разрушил ядро, превратил один элемент в другой. Он доказал, что ядро — изменяющаяся и доступная внешнему воздействию сложная частица вещества. Была осуществлена в лабораторных условиях ядерная реакция:

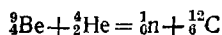


В основе ядерных реакций, как и химических процессов, лежит закон сохранения массы вещества и энергии.

В 1932 г. А. И. Лейпунский, А. К. Вальтер, К. Д. Синельников (Харьков) и сотрудники Резерфорда Кокрофт и Уолтон применили для разрушения ядер поток протонов:

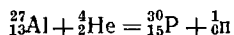


В том же 1932 г. Чэдвик открыл и исследовал новую частицу, названную им нейтроном (${}_{0}^{1}\text{n}$):

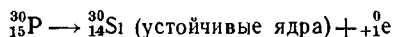


Нейтроны можно получать и при бомбардировке α -частицами атомов Li, B, F, Al и других элементов.

В 1933 г., когда французские ученые Фредерик и Ирэн Жолио-Кюри открыли искусственную радиоактивность, было показано, что образующиеся при ядерной реакции



радиоактивные изотопы фосфора (${}_{15}^{30}\text{P}$) далее распадаются:



(${}_{+1}^{0}\text{e}$ — позитрон — частица с положительным зарядом, антиэлектрон). Работы Ф. и И. Жолио-Кюри положили начало современным исследованиям по синтезу новых элементов.

В 1935 г. И. В. Курчатов с сотрудниками открыли ядерную изомерию искусственных радиоактивных атомных ядер и разработали теорию этого явления.

В 1938 г. О. Ган и Ф. Штрассман открыли процесс деления ядер урана нейтронами.

В 1940 г. в СССР К. А. Петржак и Г. Н. Флеров показали, что процесс деления ядер, который осуществлен под действием нейтронов, в случае урана протекает самопроизвольно, без всякого воздействия нейтронов, только вероятность этого процесса значительно меньше, чем вероятность обычного радиоактивного распада урана путем α -излучения. Был открыт, таким образом, новый тип радиоактивного распада — *спонтанное деление*, который наблюдается в области тяжелых ядер. Огромные электростатические силы отталкивания между большим числом протонов в тяжелых ядрах приводят к самопроизвольному делению ядра на два приблизительно равных «осколка» с выделением огромной энергии, заключенной в ядре.

Важное значение имеет протонно-нейтронная теория строения атомного ядра. Представление, что

атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, было впервые сформулировано в работах Д. Д. Иваненко (1932) и непосредственно вслед за этим развито (1932) В. Гейзенбергом. Согласно предложенной теории ядро состоит из протонов и нейтронов, часто их называют *нуклоны*. Протон обладает положительным электрическим зарядом, по величине равным заряду электрона, нейтрон электрически нейтрален. Заряд ядра Z и порядковый номер элемента в периодической системе Д. И. Менделеева совпадают и равны числу протонов в ядре. Масса атома элемента A равна сумме чисел нейтронов N и протонов Z в ядре:

$$A = Z + N.$$

Протонно-нейтронная теория ядра получила в 1942 г. экспериментальное подтверждение в работах А. П. Жданова по изучению полного распада ядер атомов брома и серебра под воздействием космических лучей.

Согласно протонно-нейтронной теории изотопы имеют одинаковое число протонов (одинаковый порядковый номер), но отличаются числом нейтронов, а следовательно, общей массой. Например: $^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$, $^{233}_{92}\text{U}$, $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{230}_{90}\text{Th}$; $^{208}_{83}\text{Bi}$, $^{205}_{83}\text{Bi}$, $^{213}_{83}\text{Bi}$, $^{212}_{83}\text{Bi}$; $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$ и др. Известно около 300 стабильных природных изотопов, синтезировано более 1800 нестабильных радиоактивных изотопов известных элементов.

Изотопы располагаются в одной клетке системы Менделеева; химические свойства разных изотопов одного и того же элемента не отличаются, а ядерные меняются существенно. Установлено, что очень стабильны изотопы, имеющие четное число протонов и четное число нейтронов в ядре. Нестабильны ядра атомов нечетных элементов и особенно ядра с нечетным числом протонов Z и нечетным числом нейтронов N . Массовое число изотопа также определяет ядерные свойства каждого изотопа. Хорошим примером могут служить изотопы урана. Как известно, с различием массовых чисел связана дифференциация использования их в ядерной энергетике.

Изобары имеют одинаковую (близкую) массу, но разное число протонов (Z), отличаются химическими и ядерными свойствами. К изобарам можно отнести: $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$; $^{54}_{24}\text{Cr}$ и $^{54}_{26}\text{Fe}$; $^{70}_{30}\text{Zn}$ и $^{70}_{32}\text{Ge}$ и др.

Периодическая система позволила разместить многочисленные изотопы по порядковым номерам и уяснить сущность **з а к о н а с м е щ е н и я**.

Исследования ядра продолжают; высказываются различные точки зрения о его строении. Прилагаются усилия для создания единой теории поля.

«Элементарные» частицы, как доказывает современная наука, далеко не элементарны. Ученые развивают воззрения о сложном (составном) их строении, «...Природа бесконечна, но она бесконечно *существует*», — писал В. И. Ленин*.

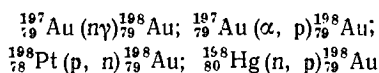
* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 18. С. 277.

Осуществлен синтез пятнадцати трансурановых элементов. Наибольшие заслуги в этой области принадлежат коллективам, возглавляемым Г. Сиборгом (США) и Г. Н. Флеровым (СССР). Области применения изотопов плутония (239, 240, 241) и других синтетических элементов настолько обширны, что требуют специального описания. Отметим лишь, что элемент 94 — плутоний — прекрасное ядерное горючее для атомных электростанций.

Применение радиоактивных изотопов развивается в нескольких направлениях: в качестве радиоактивных индикаторов — меченых атомов, источников ядерных излучений, в приборах, в радиохимических процессах и др.

Метод меченых атомов (радиоактивных индикаторов) состоит в том, что, добавляя к интересующему нас элементу небольшое количество его радиоактивного изотопа, являющегося как бы меткой, не меняющей свойства и поведение этого элемента в исследуемом процессе, можно проследить с помощью специальных приборов изменения положения меченого (радиоактивного) элемента, а следовательно, и изучить свойства исследуемого нерадиоактивного изотопа. Этот метод, обладая чрезвычайно высокой чувствительностью, стал мощным орудием исследования во всех тех областях науки и техники, где необходимо обнаружение вещества и изучение процессов его превращения и передвижения.

Современная медицина немыслима без использования этого метода. Широко применяются радиоизотопы золота. Четырнадцать радиоактивных изотопов золота могут быть получены как бомбардировкой нейтронами, протонами, дейтронами, α -частицами, так и при воздействии γ -излучением на мишени из природного золота, включающего устойчивый изотоп $^{197}_{79}\text{Au}$. Используют также элементы иридий, платину, ртуть, таллий. Наиболее широко применяют радиоактивные изотопы золота ^{198}Au и ^{199}Au . Изотоп золота ^{198}Au можно получить, например, в результате следующих ядерных реакций:

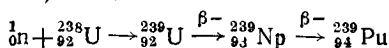


В сокращенной записи ядерных реакций символ исходного ядра (элемента) записывается перед скобкой, а в скобках на первом месте приводится символ частицы, которой воздействуют на ядро, затем через запятую — обозначение выброшенных при реакции частиц или γ -квантов, справа от скобки помещают символ полученного ядра.

Радиоактивный иод ($^{131}_{53}\text{I}$) применяется для диагностирования заболеваний щитовидной железы. Используют в медицине и другие меченые атомы, например изотопы $^{85}_{38}\text{Sr}$ и $^{60}_{27}\text{Co}$. Излучение ^{60}Co широко используется для лечения онкологических больных.

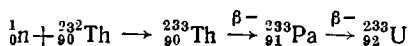
Овладение процессом деления ядер привело к созданию в 50-х годах XX в. ядерной энергетики. Новым этапом в ее развитии явилось использование реакторов на быстрых нейтронах. В реакторы на быстрых нейтронах загружают природный уран (может быть

использовано оксидное топливо — U_3O_8 , UO_2), обогащенный ураном-235, (более 20%) или плутонием-239. При попадании быстрых нейтронов в ядра урана-238 протекает несколько реакций, в результате которых образуется новый элемент — плутоний-239 — делящееся («горючее») вещество:



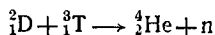
В быстрых реакторах уран-238 можно почти полностью использовать в качестве ядерного горючего. Кроме огромной тепловой энергии (теплоносителем является жидкий натрий), которую можно преобразовать в электрическую, увеличение числа работающих атомных электростанций приводит к еще большему (см. 7.2 и рис. 7.5) производству ядерного топлива — плутония-239.

Создание реакторов на быстрых нейтронах позволит использовать не только природные ресурсы изотопов урана, расширенно воспроизводить ядерное горючее, но и применять в будущем торий-232:



Получаемый из тория уран-233, как и плутоний-239 и уран-235, при воздействии нейтронов подвергается делению и может служить хорошим ядерным горючим.

В решении энергетической проблемы, которая для человечества в наше время является первостепенной, огромное значение имеет осуществление управляемой термоядерной реакции. Владение, например, термоядерным синтезом атомов гелия из ядер дейтерия (D) и трития (T) может служить неисчерпаемым источником энергии:



Первая в мире атомная электростанция вступила в строй действующих в Обнинске (Калужская область) в 1954 г. Первый в мире атомный ледокол «Ленин» весной 1960 г. начал инавигацию по Северному морскому пути.

Советский Союз осуществляет широкое международное сотрудничество по использованию атомной энергетики в мирных целях. И. В. Курчатов писал: «Я глубоко верю и твердо знаю, что наш народ, наше Правительство только благу человечества отдадут достижения этой науки».

ГЛАВА 4 ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

4.1. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона

Открытие периодического закона химических элементов нашим великим соотечественником Д. И. Менделеевым ознаменовало начало новой эпохи в развитии естественных наук, особенно химии и физики. Вот почему история открытия этого величайшего закона природы представляет огромный интерес.

Отдельный листок, озаглавленный «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» и разосланный Д. И. Менделеевым отечественным и иностранным химикам, а также предназначенный для типографского набора, имеет дату 1 марта 1869 г. (по новому стилю). Поэтому этот день следует считать датой великого открытия. Д. И. Менделеев писал: «Первые мысли о периодичности вложены мною в листок ..., который 1-го марта 1869 года был послан многим ученым».

18 марта 1869 г. на заседании РФХО Н. А. Меншуткин сделал сообщение от имени Д. И. Менделеева о естественной системе элементов.

Исключительное значение имеет обнаруженный подлинник статьи «Периодическая закономерность для химических элементов» (1871) Эта работа относится к кульминационному моменту в развитии творческой мысли Д. И. Менделеева; в 1871 г. Д. И. Менделеев вывел все логические следствия, вытекающие из открытого им периодического закона.

Д. И. Менделеев писал в «Основах химии» по поводу начала и завершения сделанного им открытия: «Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и неожиданных, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать — верен он или нет».

Д. И. Менделеев дал формулировку периодического закона: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов».

Первоначальный вариант периодической системы Д. И. Менделеева имел длинную форму. (На втором форзаце книги этот вариант приведен в современном оформлении.) В декабре 1870 г. Д. И. Менделеев опубликовал короткую форму периодической системы. (На первом форзаце книги приведен вариант короткой формы таблицы) Д. И. Менделеев отдавал предпочтение короткому варианту. До настоящего времени продолжают поступать предложения о новых вариантах таблицы периодической системы элементов. Их известно уже несколько сотен. Но наилучшими из них, четко и глубоко передающими периодический закон, остаются варианты Д. И. Менделеева.

Известно, что вскоре после открытия периодического закона началась кампания, предпринятая рядом зарубежных химиков — Л. Мейером, Д. Ньюлендсом и другими, которые безуспешно пытались присвоить себе честь великого открытия. Отвечая Л. Мейеру, Д. И. Менделеев писал в 1880 г.: «... ясно: 1) что я в марте и в августе 1869 г. дал выражение всех идей, которые представляют и на сегодня основу периодического закона; 2) что г-н

Л. Мейер передо мною не имел представления о периодическом законе и после меня нового ничего не прибавил; 3) что г-н Л. Мейер первый из всех немецких химиков принял внешнюю сторону идей, соответствующих периодическому закону; 4) однако не вник во внутреннюю сущность периодического закона после появления моего первого (в 1869 г.) доклада ...».

Д. И. Менделеев подверг критике попытки предшественников систематизировать химические элементы с той точки зрения, что они объединяли между собой лишь химически сходные элементы в пределах отдельных разрозненных групп. Менделеев же поставил целью изучить закономерности во взаимоотношении групп. Это позволило ему найти путь к раскрытию единства противоположностей в применении к химическим элементам и, тем самым, к раскрытию их внутренней диалектики, сделать периодическую систему предсказательной в исследовании материального мира, в изучении неисчерпаемого многообразия индивидуальных и общих свойств элементов и их соединений.

Д. И. Менделеев, обобщая закономерности построения периодической системы, отмечал, что «каждый элемент по периодической системе имеет место, определяемое группой... и рядом..., в которых находится. Они указывают величину атомного веса, аналогию свойств и форму высшего окисла, водородного и других соединений, т. е. главные количественные и качественные признаки элемента, хотя затем и остается еще целый ряд подробностей или индивидуальностей...». Это позволяет «предугадать свойства неизвестных еще элементов, особенно тогда, когда он окружен известными».

Периодический закон Д. И. Менделеева с точки зрения современной науки может быть сформулирован следующим образом:

свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов — числа протонов в ядре.

Между атомной массой элементов, зарядом и структурой ядер имеет место глубокая взаимосвязь. Приведенная здесь формулировка периодического закона не противоречит данной Д. И. Менделеевым, а лишь отражает более поздние представления о строении атома.

4.2. Место элемента в периодической системе.

Открытие элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым

Место элемента в периодической системе, положение элемента в периоде и группе определяется зарядом (Z) и структурой ядра, спецификой электронного строения, совокупностью индивидуальных и общих химических и физико-химических свойств атомов элементов.

На основе представления о месте элемента в системе рассматривается понятие индивидуальных свойств. Под таковыми следует понимать специфические свойства, которые отличают два элемента-аналога или два соединения одного класса.

Индивидуальность атома элемента связана с ядром атома, его зарядом и структурой.

Д. И. Менделеев при построении периодической системы при-

держивался принципа инвариантности положения элементов. Каждый элемент должен иметь единственное (инвариантное) место. Важное значение он придавал наряду с массой элементов их химическим свойствам, способности давать те или иные формы соединений.

Д. И. Менделеев, руководствуясь периодическим законом, отвергал случайность в расположении элементов в системе. Наличие пустых мест между элементами он объяснял тем, что в природе существуют еще неизвестные нам элементы, которые в дальнейшем будут открыты. Таким образом он предсказал существование 11 элементов (см. первый форзац книги). Д. И. Менделеев в статье, напечатанной в 1871 г. в *ЖРФХО*, писал: «Решаюсь это сделать ради того, чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы».

В некоторых случаях Менделеев изменял порядок следования элементов по атомным массам, руководствуясь их химическими свойствами, и более тяжелые располагал перед более легкими.

Предсказания Менделеева были встречены химиками скептически. Л. Мейер считал невозможным делать какие-либо предсказания о существовании и свойствах неизвестных тогда элементов. Он не считал возможным исправлять на основе периодической системы атомные массы элементов. В статье, написанной Л. Мейером в 1807 г., мы читаем: «... было бы преждевременно на основании столь ненадежных опорных точек предпринимать изменение общераспространенных в настоящее время атомных весов».

В весьма короткий срок, в течение 15 лет, были открыты галлий, скандий и германий; предсказанные Д. И. Менделеевым свойства их поразительно совпадали с найденными опытным путем.

Это заставило химиков всего мира заговорить о сбывшихся пророчествах знаменитого русского ученого. Первым был открыт экаалюминий (Лекок-де-Буабодран, 1875). Этот элемент был назван галлием (Галлия — старинное название Франции). Вторым был открыт экабор (скандий) (Л. Ф. Нильсон, 1880), затем экасилиций, названный германием (К. А. Винклер, 1886). После открытия германия Винклер писал: «Вряд ли может существовать более яркое доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем открытие до сих пор гипотетического экасилиция — Ge; оно составляет, конечно, более чем простое подтверждение смелой теории, — оно знаменует собою выдающееся расширение химического поля зрения, гигантский шаг в области познания».

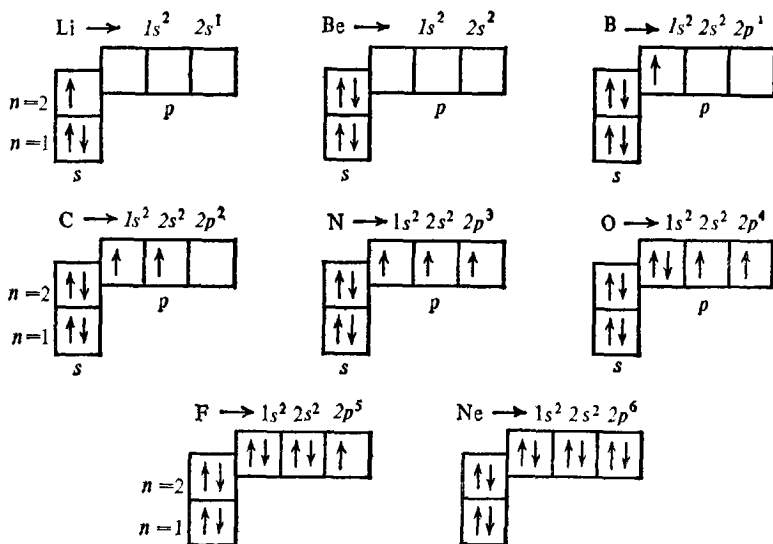
Д. И. Менделеев назвал Лекок-де-Буабодрана, Нильсона и Винклера, открывших галлий, скандий и германий, «истинными укрепителями периодического закона», а У. Рамзая, открывшего благородные газы и определившего их атомные массы, — «утвердителем справедливости периодического закона».

Менделеев так смело и творчески применял закон периодичности потому, что считал его объективным законом природы.

4.3. Закономерности строения электронных оболочек атомов

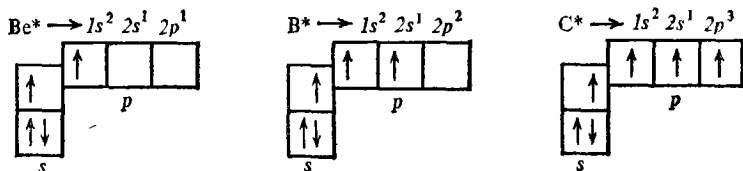
Периодическая система Д. И. Менделеева представляет собой классификацию элементов по структуре электронных оболочек атомов.

Рассмотрим распределение электронов по электронным орбиталям в атомах элементов трех малых периодов на следующих схемах:



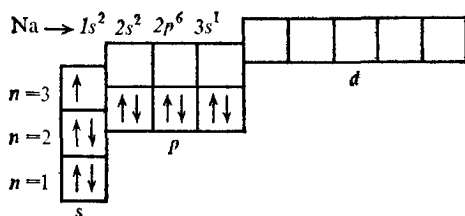
Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ковалентность	1	0	1	2	3	2	1	0

Покажем распределение электронов у атомов Be, B и C в возбужденном (промотированном) состоянии:



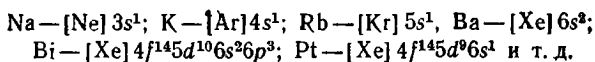
Элемент	Li	Be*	B*	C*	N	O	F	Ne
Ковалентность	1	0	1	2	3	2	1	0

У атомов элементов от Ne до Ag заполняется электронами 3s- и 3p-слои. Например:



У аргона ($Z=18$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ (8 внешних электронов, подуровень d остается свободным).

Формирование периода, таким образом, происходит в результате последовательного заполнения электронами внешнего электронного слоя. Начинается период элементом, в атоме которого появляется s -электрон. Периоды оканчиваются элементами, атомы которых имеют на внешней электронной оболочке 8 электронов — $s^2 p^6$ -электроны. Щелочные металлы начинают периоды, благородные газы их заканчивают. Электронные оболочки атомов благородных газов служат основой построения электронной оболочки атомов следующего периода. Так,



В каждом периоде идет построение нового электронного слоя, поэтому число периодов соответствует максимальному числу электронных слоев атома n . В периодической системе Д. И. Менделеева 7 периодов и в атомах элементов максимально 7 слоев (полностью завершён 4-й слой, $2n^2 = 2 \cdot 4^2 = 32$ электрона).

В связи с тем, что на внешней оболочке атома благородных элементов 8 электронов ($s^2 p^6$), число элементов в каждом периоде не должно было бы превышать 8. Однако на самом деле числа элементов в периодах соответственно равны: в первом периоде 2 элемента, во втором 8, в третьем 8, в четвертом 18, в пятом 18, в шестом 32 и в седьмом 21 элемент (включая 107-й элемент). Это объясняется тем, что, помимо заполнения электронами внешнего слоя (s - и p -подуровней) у непереходных s - и p -элементов (к ним относятся 44 элемента с порядковыми номерами 1—20, 31—38, 49—56, 81—88), идет заполнение внутренних слоев в атомах элементов больших периодов d - и f -элементов (переходных элементов). В атомах d -элементов заполняется d -подуровень. Во внешнем слое атомов d -элементов находится максимально 2 электрона, расположенных в s -подуровне. Когда d -подслой заполнится (приобретет устойчивую d^{10} -электронную конфигурацию), то в слое будет содержаться 18 электронов. Например, у Zп: ... $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

К f -элементам относятся атомы лантаноидов и актиноидов, у которых заполняется f -подуровень четвертого и пятого слоев. После заполнения f -подуровня (до f^{14}) содержание электронов на четвертом квантовом слое достигает максимально возможного числа 32 ($2n^2 = 2 \cdot 4^2$). Так, у Lu ... $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

Проследим заполнение орбиталей в атомах 4-го периода (первого большого). Период начинается со щелочного металла калия. Калий ($Z=19$) содержит на один электрон больше, чем аргон ($Z=18$). Можно было бы ожидать заполнения у калия свободного d -подуровня, но этого не наблюдается. Электрон переходит на тот подуровень, который является энергетически «выгоднее» при данном числе электронов в атоме; у калия в слое $4s^1$ один электрон. При рассмотрении последовательности заполнения электронных оболочек атомов в подобных случаях обычно исходят из п р а в и л а В. М. К л е ч к о в с к о г о:

заполнение электронами квантовых слоев атомов происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$). При этом данному значению суммы $n+l$ соответствует заполнение сначала слоев с меньшим n и большим l , а затем с большим n и меньшим l . Заполнение каждого слоя ($n+l$) завершается s -электронами.

Более глубокими из энергетических уровней атома оказываются те, для которых $n+l$ имеет наименьшее значение. Если для двух слоев эти суммы равны, то более глубоким оказывается слой с меньшим значением n . Так, для калия: $4s$ -орбиталь $n=4$, $l=0$, $n+l=4$; $3d$ -орбиталь $n=3$, $l=2$, $n+l=5$; заполняется s -орбиталь, так как сумма $n+l$ для $4s$ -орбитали меньше, чем для $3d$ -орбитали. Аналогично заполняется $4s^2$ -орбиталь у Ca ($Z=20$).

У Sc ($Z=21$) начинает заполняться $3d$ -орбиталь, так как значение главного квантового числа $n=3$ меньше: $4p$ -орбиталь $n=4$, $l=1$, $n+l=5$; $3d$ -орбиталь $n=3$, $l=2$, $n+l=5$.

Валентные электроны Sc $3d^1 4s^2$, а при возбуждении Sc* $3d^1 4s 4p$ (ковалентность 3). Заполнение $3d$ -орбиталей наблюдается и у последующих элементов (Ti — Zn). С ростом заряда ядра энергия уровней $3d$ и $4s$ сближается, а поэтому, например, для атома Ni группировки 2,8, 16,2 (3 $d^8 4s^2$) и 2,8,17,1 ($3d^9 4s^1$) почти равновероятны. Для Cu устойчивым является распределение электронов: 2, 8,18,1, а не 2,8,17,2, т. е. $3d^{10} 4s^1$, а не $3d^9 4s^2$.

В пятом периоде (втором большом), начиная с иттрия, также происходит заполнение $4d$ -уровня (Y→Cd). В шестом периоде (третьем большом) заполнение $5d$ -слоев начинается с $Z=57$ —La ($5d^1 6s^2$) и продолжается у элементов 72—80 (Hf— $5d^2 6s^2$ →Hg— $5d^{10} 6s^2$). У следующих за лантаном 14 элементов 58—71 (Ge—Lu) вследствие роста эффективного заряда ядра $4f$ -состояние оказывается энергетически более выгодным (правило Клечковского), чем $5d$, поэтому происходит формирование внутреннего f -подуровня. Эти 14 элементов получили название по лантану — лантаноиды*. Появление у лантаноидов $4f$ -подуровня создает экранирующий эффект для действия заряда ядра на внешние электроны, но не настолько, чтобы полностью его прекратить. Поэтому с увеличением Z в ряду лантаноидов происходит «уплотнение» внешних электронных оболочек под воздействием возрастающего заряда ядра: радиусы атомов и

* Слово «лантаноиды» обозначает «подобные лантану». Ранее их называли лантаниды — «следующие за лантаном».

ионов лантаноидов заметно убывают от церия к лютецию. Это явление получило название *лантаноидного сжатия*, *f*-сжатия.

Лантаноиды по характеру заполнения *4f*-орбиталей можно подразделить на два подсемейства. Первые семь элементов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Cd), у которых в соответствии с правилом Хунда *f*-орбитали заполняются по одному электрону, составляют подсемейство церия. Остальные семь элементов (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), у которых *4f*-орбиталь заполняется по второму электрону, составляют подсемейство тербия. Так как внутренние *d*- и *f*-подуровни энергетически близки, в валентной связи участвуют фактически $5d^{16}s^2$ -электронны. Для лантаноидов наиболее характерной является степень окисления +3.

В результате сходства структуры внешнего и предвнешнего электронных уровней *4f*-элементы близки по свойствам, и выделение их в чистом виде из природных смесей было очень затруднено. Только применение в последние 20—30 лет совершенных физико-химических методов позволило разделить и очистить лантаноиды. Они нашли широкое использование в промышленности.

В седьмом периоде системы элементов заполнение *6d*-уровня начинается с Ac ($Z=89$), должно продолжаться у атомов элементов с $Z=104$ (курчатовия Ku) по $Z=112$. У элементов с $Z=113$ по $Z=118$ должен заполняться *7p*-подуровень. Таким образом, у атомов седьмого периода число электронов должно достичь 32.

Энергетические состояния *5f*-, *6d*-, *7p*-подуровней близки, поэтому однозначное определение электронной конфигурации атомов элементов, расположенных после Ac ($Z=90$ по $Z=103$), встретило значительные затруднения. В 1945 г. американский ученый Сиборг выдвинул актиноидную гипотезу, согласно которой второе редкоземельное семейство начинается с тория ($Z=90-103$), подобно тому как лантаноиды начинаются с церия. Семейство *5f*-элементов (Th—Lr) было названо актиноидами*. Но установление первоначально ожидаемой достаточно глубокой химической аналогии *5f*-элементов с *4f*-элементами оказалось сложной задачей.

Специфика структуры электронных оболочек атомов переходных элементов (*d*- и *f*-элементов) давно привлекает внимание химиков и физиков. Было доказано, что у *d*-элементов уровни энергии $(n-1)d$ -, *ns*-, *np*-орбиталей лежат близко один к другому, поэтому у них имеет место «конкуренция» между *d*- и *s*-электронами. Наиболее отчетливо это проявляется для *d*-подуровня при заполнении его наполовину и особенно при окончании заполнения.

Более устойчивыми электронными конфигурациями являются конфигурации, соответствующие полностью или наполовину занятым подуровням: d^0 , d^5 , d^{10} , f^0 , f^7 , f^{14} . Близость энергетических *d*- и *s*-, а также *f*- и *d*-подуровней и стремление атомов элементов приобрести устойчивые электронные конфигурации приводит к интересному явлению, получившему название «проскока» электрона; оно наблюдается у ряда *d*- и *f*-элементов. Энергетически более выгодно оказывается образование конфигураций $d^{k+1}s$, чем конфигураций $d^k s^2$. Например, у атома Sr электрон с *s*-подуровня «проска-

* Слово «актиноиды» означает «подобные актинию». Ранее их называли актиниды — «следующие за актинием».

квивает» на d -подуровень ($3d^54s^1$). Аналогичный проскок электрона с внешнего s - на d -подуровень предыдущего слоя наблюдается в атомах Cu ($3d^{10}4s^1$) и ее аналогов Ag ($4d^{10}5s^1$) и Au ($5d^{10}6s^1$). У Pd устойчивой электронной структурой является ... $4d^{10}5s^0$.

В результате близости энергий $5d$ - и $4f$ -подуровней от Ce до Eu происходит электронный «проскок» $5d^1$ электрона лантана в $4f$ -подуровень. У Gd (устойчивая конфигурация $4f^7$) этот электрон появляется в $5d$ -подуровне, а у Th он снова «проскакивает» в $4f$ -подуровень и появляется затем у лютеция. Таким образом, у f -элементов наиболее энергетически выгодными являются конфигурации $4f^7$ и $4f^{14}$ *.

Современное состояние учения о строении атома позволяет подтвердить глубокий физический смысл в делении групп на подгруппы в короткой форме периодической системы. Анализ изменения широко применяемых в химии энергетических характеристик атомов элементов — энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности — согласуется с приведенными выводами.

Энергия ионизации — это энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома (измеряется в эВ/атом или кДж/моль, в этих же единицах выражают сродство к электрону и электроотрицательность). Различают потенциалы ионизации (I) 1-го порядка, 2-го порядка и т. д., характеризующие энергию отрыва первого электрона, второго электрона и т. д. Причем $I_1 < I_2 < I_3 \dots$, так как оторвать электрон от нейтрального атома значительно легче, чем от положительно заряженного иона.

Сродство к электрону соответствует энергии, которая выделяется при присоединении к атому электрона. Атомы элементов могут не только отщеплять электроны, но и присоединять их — при этом образуются соответствующие ионы ($X + e^- = X^-$).

Электроотрицательность (по Малликену и Полингу) характеризует свойство атома притягивать (удерживать) электроны. В качестве меры электроотрицательности принимают полусумму энергии ионизации (I) и сродства к электрону (E) — величину $\frac{1}{2}(I + E)$. Наибольшая величина электроотрицательности — у элементов с ярко выраженными неметаллическими (окислительными) свойствами (фтор, хлор, кислород, сера и др.)*.

Изучение первых потенциалов ионизации у атомов элементов IV- и IVB-подгрупп с заполненными d -подуровнями — Cu, Ag, Au ($\dots d^{10}s^1$) и Zn, Cd, Hg ($\dots d^{10}s^2$) — показывает, что их значения сильно

* Многие исследователи защищают отличающиеся от приведенных представления о начале и месте редкоземельных семейств в периодической системе. Приходят, например, к заключению, что у La $5d^1$ -электрон следует рассматривать как «несостоявшийся» $4f$ -электрон, а отнюдь не как первый $5d$ -электрон, а Yb следует считать последним f -элементом шестого периода. Лютеций (Lu) поэтому будет первым d -элементом шестого периода. Аналогично последним актиноидом ($Z=102$) можно считать нобелий $5f^{14}6d^07s^2$, а первым $6d$ -элементом ($Z=103$) лоуренсий $5f^{14}6d^17s^2$. Конечно, все эти проблемы требуют дальнейших исследований.

См.: Годовиков А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск, Наука, 1981.

превышают значения потенциалов ионизации щелочных и щелочно-земельных элементов (IA- и IIA-подгрупп). У атомов элементов переходных металлов, как полагают, дополнительное взаимодействие *s*- и *d*-электронов усиливает прочность связи *s*-электронов в атоме. Это оказывает существенное влияние на их свойства.

4.4. Периодические и неперидические свойства элементов

Изучение структуры электронных слоев атома показало, что периодическое изменение свойств атомов элементов происходит вследствие периодического возвращения к однотипным электронным группировкам в оболочках атомов. С увеличением зарядов атомных

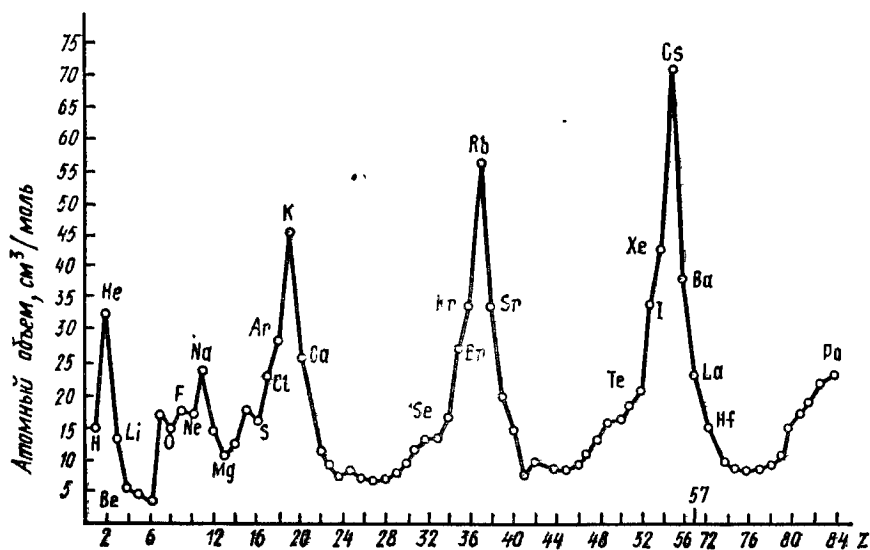


Рис. 4.1. Зависимость атомного объема простых веществ от порядкового номера элементов

ядер, как было рассмотрено в 4.3, постоянно повторяются одинаковые комбинации электронов в наружном электронном слое атома. В этом физическая сущность периодического закона Д. И. Менделеева: только свойства, связанные с периодической структурой электронной оболочки атома, обнаруживают периодичность. Поэтому естественно, что параллельно с периодическим изменением химических свойств элементов изменяются атомные объемы (рис. 4.1), потенциалы ионизации (рис. 4.2) и другие энергетические характеристики, а также размеры ионов и атомов.

При рассмотрении свойств атомов элементов можно наблюдать, что подавляющее большинство их является периодической функцией заряда ядра и лишь немногие зависят от него линейно. Линейно,

например, изменяются (см. рис. 3.4) характерные длины волны определенных линий рентгеновского спектра, так как они обуславливаются непосредственно величиной положительного заряда ядра.

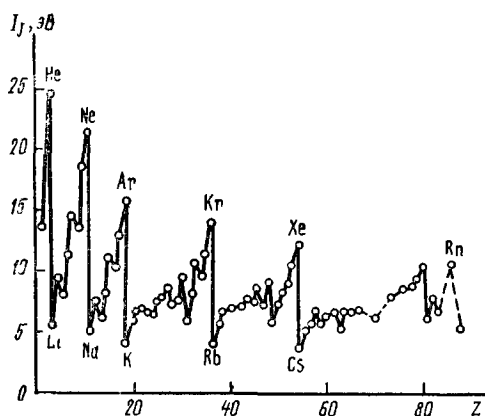


Рис. 4.2. Зависимость ионизационных потенциалов от порядкового номера элементов

периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойств элементов, их образующих».

Следует учитывать, что периодическая зависимость свойств простых веществ, а тем более бинарных и других соединений от порядкового номера элемента проявляется менее четко, чем у свободных атомов элементов (рис. 4.2). Здесь важное значение приобретает изменение структуры веществ, природы химической связи и условий образования.

Д. И. Менделеев, разъясняя формулировку периодического закона, писал: «Свойства простых и сложных тел находятся в

4.5. Изменение физико-химических свойств элементов в периодической системе Д. И. Менделеева

Все элементы в соответствии с электронным строением атомов можно подразделить на металлы и неметаллы. Такая дифференциация элементов относительна. В каждом элементе представлены в той или иной мере оба противоположных качества. Металлические свойства элементов определяются способностью атомов при взаимодействии частично или полностью смещать электронные облака к другим атомам («отдавать» электроны), проявлять восстановительную активность. К самым активным металлам относятся элементы с меньшей энергией ионизации и электроотрицательностью, максимального радиусами атомов и малым числом внешних электронов (например, щелочные металлы). Неметаллические свойства определяются способностью атомов «принимать» электроны, проявлять при взаимодействии окислительную активность. К наиболее активным неметаллам (окислителям) относятся элементы с большой энергией ионизации атомов, большим сродством к электрону и минимально возможными радиусами атомов (галогены, кислород, сера). Из 107 элементов металлическими свойствами обладают 85, неметаллическими — 22. Ряд элементов проявляет амфотерные свойства (Be, Zn, Al, Sn, Pb и др.). Изменение свойств элементов в периодической системе можно проследить в трех основных направ-

лениях: горизонтальном, вертикальном и диагональном. В горизонтальном направлении с увеличением порядкового номера элементов по периоду слева направо происходит нарастание неметаллических свойств. В вертикальном направлении сверху вниз по подгруппам у *s*- и *p*-элементов возрастают металлические свойства. Сопоставляя закономерности горизонтального и вертикального изменения свойств элементов, можно заключить, что левый нижний угол периодической системы — область наиболее типичных металлов, правый верхний угол — область наиболее типичных неметаллов. Отсюда диагональное направление — из левого верхнего угла системы к правому нижнему — связывает элементы, проявляющие аналогию свойств. Например, для «треугольника»

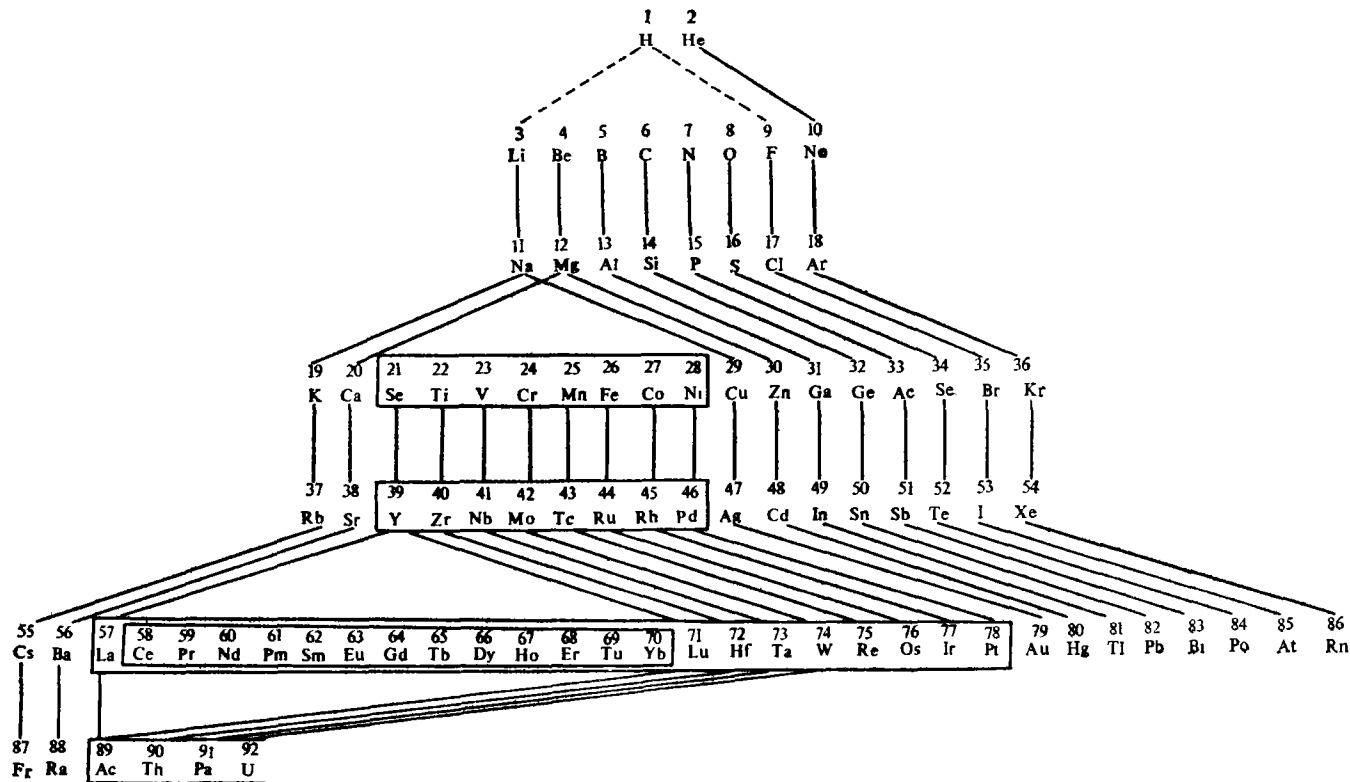


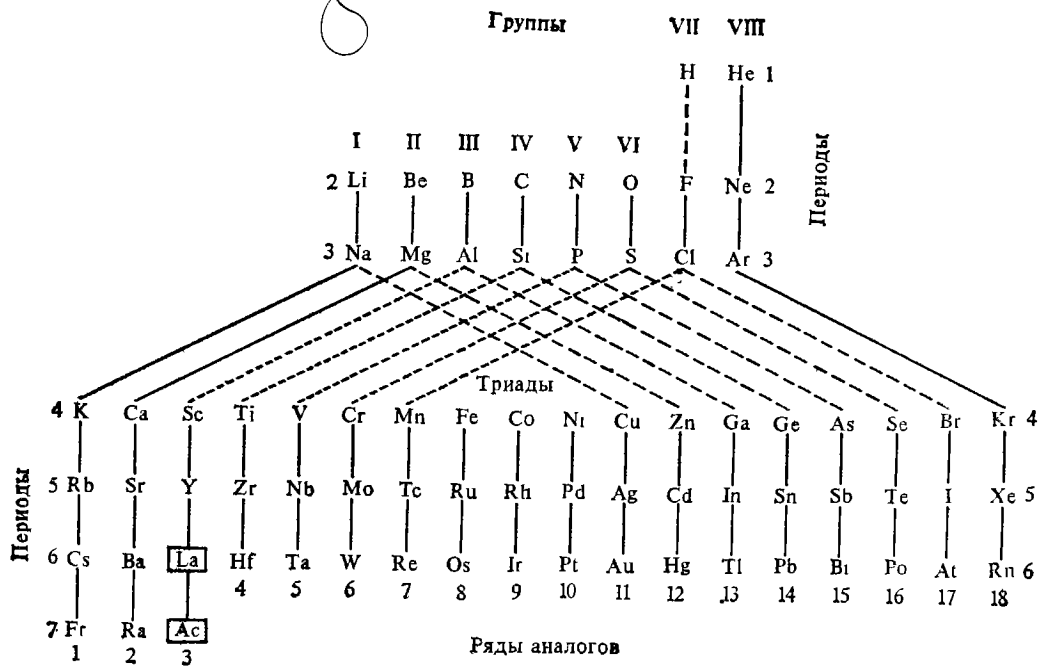
у Be и Al оксиды и гидроксиды амфотерны, первые ионизационные потенциалы атомов близки и т. п. Известное сближение свойств можно проследить у B — Si и других элементов.

Решающее значение для характеристики химических свойств элементов имеет внешняя электронная оболочка атомов. Менее резко выражена зависимость свойств атомов и ионов от второго снаружи слоя. Влияние структуры этого слоя сказывается тем сильнее, чем меньше электронов в самом внешнем слое. Н. Бор в своем варианте периодической таблицы расположил элементы, исходя из аналогичности электронных структур нейтральных атомов. В рамках помещены элементы, в атомах которых происходит заполнение внутренних электронных слоев: второго (простая рамка) или третьего (двойная рамка) снаружи (см. с. 86).

Б. В. Некрасов (1935), чтобы отразить влияние структуры внешних электронных оболочек атомов на свойства элементов во всех степенях окисления, рассматривает два различных случая аналогии. В одном из них элементы имеют одинаковые структуры при любой заданной степени окисления и называются *полными аналогами*. В другом случае одинаковость структур внешних оболочек распространяется лишь на некоторые отдельные степени окисления. Относящиеся сюда элементы называются *неполными аналогами*. В его варианте системы (с. 87) сплошными линиями соединены полные аналоги, крупным пунктиром — элементы, аналогичные при всех валентностях, кроме характеристической (равной номеру группы), мелким пунктиром — элементы, являющиеся аналогами только при характеристической валентности.

У элементов одного периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра увеличивается, а радиусы атомов и ионов в малых и больших периодах уменьшаются, потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность увеличиваются. В итоге изменяются химические свойства и термодинамические характеристики. Это общая закономерность изменения свойств в малых и больших периодах; наиболее ярко она выражена





в малых периодах. В больших периодах переходные элементы имеют сравнительно близкие радиусы атомов в пределах декады. После резкого уменьшения радиуса при переходе от щелочного металла к щелочно-земельному и от последнего к переходному элементу третьей группы наблюдается небольшое уменьшение радиусов атомов.

У переходных d -элементов изменение размеров атомов проходит более монотонно, чем у элементов малых периодов, вследствие того, что появившиеся внутренние d -орбитали экранируют ядро и ослабляют его влияние на внешние электроны атомов. Замедленное умень-

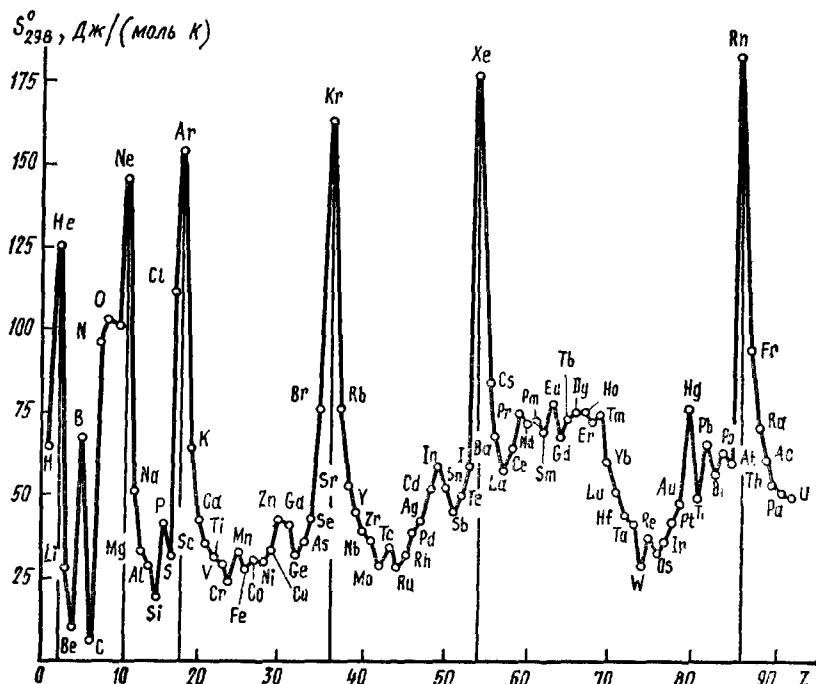


Рис. 4.3. Изменение стандартной энтропии простых веществ по периодам в зависимости от порядкового номера элементов

шение размера атомов с ростом Z за счет экранирующего действия d -орбиталей получило название d -сжатия.

Во второй половине больших периодов число внешних электронов растет так же последовательно, как и в малых периодах, и металлические свойства постепенно сменяются неметаллическими.

Малое число электронов во внешней оболочке d - и f -элементов (не превышает двух) благоприятствует проявлению металлических свойств. Переходные элементы только отдают внешние электроны. При ионизации их атомов отрываются в первую очередь s -электроны. Образование отрицательных ионов, имеющих электронную оболочку, сходную с оболочками благородных газов, для переходных элементов исключено, так как для этого должно было бы присоеди-

ниться к ядру атома большое число электронов. Переходные элементы не образуют с водородом газообразных соединений, что отличает их от p -элементов.

Сложнее изменение по периодам энтропии простых веществ (рис. 4.3). На рис. 4.4 приведено изменение энтропии для простых веществ элементов 3-го периода. Вначале она уменьшается (как и в других периодах), затем увеличивается к фосфору и сере, после чего резко возрастает — при переходе к газообразным хлору и аргону. Максимум энтропии в других периодах (рис. 4.3) относится также к благородным газам.

Можно проследить периодическую зависимость энтропии от порядкового номера элементов и для однотипных соединений. Например, у хлоридов максимум энтропии приходится на хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов.

При изучении свойств элементов шестого периода с $Z > 71$ следует учитывать влияние на них лантаноидного сжатия (см. 4.3). Структура атомов элементов, включающих 32-электронный слой (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}), который сформировался у лантаноидов ($n=4$, $Z=58-71$), — лантаноидное сжатие (уменьшение радиуса атомов) — от лантаноидов распространяется на последующие элементы, что сказывается на свойствах элементов с $Z > 71$ (начиная с Hf). Например, плотность металлов от Hf до Au — Hg примерно вдвое больше плотности d -металлов пятого периода ($Z > 39$, начиная с Zr). Это закономерно, так как атомные массы d -металлов, расположенных после лантаноидов, приблизительно вдвое больше атомных масс их аналогов в пятом периоде, а атомные радиусы (у Zr 0,160 нм, у Hf 0,159 нм и т. д.), и, следовательно, атомные объемы близки. Максимальную плотность имеет осмий (22,5 г/см³). Химические свойства d -элементов пятого и шестого периодов сходны. Так, Zr по свойствам ближе к Hf, чем к Ti; Nb ближе к Ta, чем к V; Mo — к W, чем к Cr; Tc — к Re, чем к Mn; Ru — к Os, чем к Fe; Rh — к Ir, чем к Co; Pd — к Pt, чем к Ni; Ag — к Au, чем к Cu; Cd — к Hg, чем к Zn.

В пределах одной декады d -элементов устойчивая степень окисления сначала увеличивается (растет с числом d -электронов, статистическим весом d^5 -конфигураций), а затем при приближении к концу периода падает (возрастает вероятность формирования d^{10} -конфигураций, увеличивается заряд ядра и усиливается взаимодействие d -электронов с ядром). Например, в 4-м периоде максимальная степень окисления Sc, Ti, V, Cr и Mn совпадает с номером группы, тогда как в конце периода в ряду Fe — Co — Ni — Cu она сни-

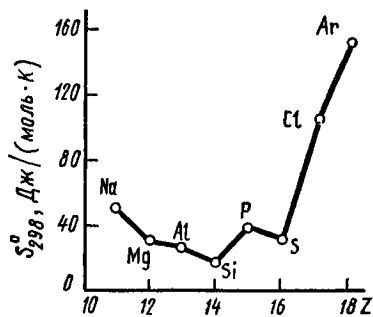


Рис. 4.4. Изменение стандартной энтропии простых веществ элементов 3-го периода в зависимости от порядкового номера

жается до 6, 3, 2 (1). В зависимости от характера реакций (условий) *d*-элементы, как известно, могут проявлять и характерные для них более низкие степени окисления. Поливалентность *d*-элементов (см. 3.10 и 5.3) объясняется тем, что у них в образовании химических связей участвуют не только внешние *s*-электроны, но и *d*-электроны предпоследнего слоя. При этом возможна не только ионизация атома (отдача электронов), но и образование ковалентных связей за счет всех или части холостых электронов и свободных *d*-орбиталей. Благодаря близости энергий *d*-, *s*- и *p*-подуровней сравнительно легко происходит возбуждение (промотирование) атома *d*-элемента, при котором может увеличиваться число неспаренных электронов, а отсюда и число возможных ковалентных связей.

Итак, изменение свойств атомов элементов малых и больших периодов имеет свои особенности. Но от периода к периоду общие химические свойства, радиусы атомов и энергетические характеристики, связанные с валентными электронами, изменяются строго периодически.

Изменение химических свойств элементов в группах имеет ряд интересных закономерностей. Номер группы соответствует наибольшей степени окисления элементов (см. 5.4). Д. И. Менделеев характеризовал значение высшей валентности элементов на основании их соединений с кислородом. Значение валентности по кислороду по группам возрастает от 1 до 8. Значение валентности по водороду имеет максимум для IV группы. В сумме обе валентности, начиная с IV группы, дают 8 (например, CO₂ и CH₄, Cl₂O₇ и HCl). Номер группы, таким образом, указывает число электронов атомов элементов, которые могут участвовать в образовании химических связей, определяет диапазон валентных возможностей атомов элементов. В этом физический смысл номера группы в периодической системе.

В атомах главных (A) подгрупп число наружных электронов доходит до восьми. Для *s*- и *p*-элементов наблюдается правило: элементы четных групп имеют четную валентность, а элементы нечетных групп — нечетную валентность. Исключения из этого правила немногочисленны и наблюдаются в основном в малоустойчивых соединениях.

Элементы побочных (B) подгрупп, начиная с III группы, содержат переходные *d*- и *f*-элементы, у которых один и тот же элемент может иметь четные и нечетные валентности.

В главных подгруппах металлические свойства элементов с увеличением порядкового номера сверху вниз усиливаются. Это связано с тем, что с возрастанием порядкового номера возрастает и число электронных слоев в атоме, и их отталкивающее действие на внешние электроны. Увеличиваются также радиусы атомов, а следовательно, в главных подгруппах сверху вниз уменьшаются ионизационные потенциалы, сродство к электрону, электроотрицательность, неметаллические свойства ослабевают.

С увеличением главного квантового числа валентных электронов в *s*- и *p*-элементах стабильность конфигураций $s^k p^k$ и s^2 понижается

(k — число электронов). Тенденция к образованию соединений с высшими степенями окисления с увеличением Z в А-подгруппах уменьшается. Для Bi (VA) в ряду $N - P - As - Sb - Bi$ степень окисления три более устойчива ($N \rightarrow Bi$).

Для Pb (IVA) в ряду $C - Si - Ge - Sn - Pb$ степень окисления два более стабильна ($C \rightarrow Pb$). От C к Pb, как и от N к Bi, металлические свойства заметно усиливаются.

В группе сверху вниз (например, в IA и VIIA) возрастает энтропия (S_{298}°). В однотипных соединениях элементов (например, для хлоридов элементов IIA-группы) от Be к Ba увеличиваются отрицательные значения ΔG_{298}° .

При характеристике свойств элементов в группах, как и в периодах, нельзя ограничиваться рассмотрением аналогичных свойств; необходимо подвергать анализу индивидуальные свойства, рассматривать закономерности их изменения.

В подгруппах изменение свойств элементов (потенциалов ионизации, теплот образования, атомных радиусов и других характеристик) происходит не монотонно. Интересны дан-

ные, например, по изменению относительных атомных радиусов и суммарного ионизационного потенциала (ΣI) элементов IVA-подгруппы: Si—Ge—Sn—Pb. Так, атом кремния имеет больший размер, чем атом углерода, и соответственно меньшее значение ионизационного потенциала. Если бы у атомов германия, олова и свинца электронное строение было аналогично строению атомов кремния и углерода, то их суммарный групповой ионизационный потенциал (т. е. ΣI) лежал бы на пунктирной линии, составляющей продолжение линии C—Si (рис. 4.5). Однако германий, вследствие внедрения d^{10} -электронов, имеет иное строение, чем кремний, что влечет за собой относительное сжатие атома германия, а последнее вызывает увеличение ионизационного потенциала германия по сравнению с потенциалом кремния. У олова электронное строение аналогично германию (заполнены d -орбитали), но атом олова имеет больший размер и соответственно меньшую величину ионизационного потенциала. Если бы следующий за оловом элемент свинец имел аналогичное строение, то его ионизационный потенциал лежал бы на пунктирной линии, составляющей продолжение линии Ge—Sn. Но свинец отличается по строению от олова (у него кроме d -орбиталей заполнены электронами f -орбитали), что влечет за собой дальнейшее относительное сжатие атома свинца и, соответственно, увеличение ионизационного потенциала по сравнению с потенциалом олова.

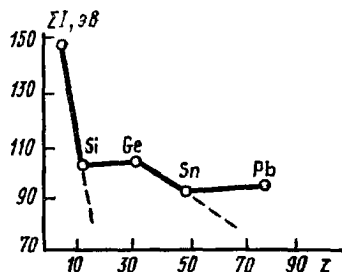


Рис. 4.5. Зависимость суммы четырех энергий ионизации ($I_1 + I_2 + I_3 + I_4$) от порядкового номера

Рассмотрение этих явлений вторичной периодичности (Е. В. Бирон, 1916) можно продолжить на примерах элементов из V, VI и VII А-подгрупп.

Вторичная периодичность отражается не только на химическом поведении веществ, но и на физических свойствах простых тел.

Скачкообразные изменения свойств элементов в подгруппах могут быть объяснены с точки зрения квантовой механики. С этих позиций следует, что все электроны атома, включая внешние, определенное время находятся в области, близкой к ядру. Можно говорить, что внешние электроны проникают к ядру через слой внутренних электронов. При одном и том же квантовом числе степень проникновения электронов, концентрация электронной плотности у ядра наибольшая для s -электронов. Например, при $n=3$ степень проникновения электронов изменяется в пределах $3s > 3p > 3d$. Эффект проникновения увеличивает прочность связи внешних электронов с ядром. Вторичная периодичность атомов элементов от Si к Ge и от Sn к Pb обусловлена проникновением s -электронов под экран $3d^{10}$ -электронов у Ge и под двойной экран $4f^{14}$ - и $5d^{10}$ -электронов у Pb. В связи с тем, что проникающая способность электронов уменьшается в ряду $s > p > d$, внутренняя вторичная периодичность наиболее типична для элементов и соединений главных подгрупп (участие внешних s - и p -электронов).

В элементах побочных подгрупп изменение химических свойств в вертикальном направлении имеет свою специфику. В IIIВ-подгруппе от Sc к La и Ac основные свойства элементов заметно усиливаются: от амфотерных (у Sc) к ярко выраженным основным (La—Ac), затем при достройке d - и f -подуровней при одном и том же числе слоев с элементами главных (А) подгрупп возрастает влияние увеличивающегося заряда ядра на валентные электроны. Это приводит к тому, что у элементов побочных подгрупп, в атомах которых завершается формирование внутренних слоев, может наблюдаться с увеличением Z возрастание ионизационных потенциалов, уменьшение химической активности, торможение нарастания радиусов атомов, ослабление основных свойств (например, в ряду Cu — Ag — Au). Химическая активность в этом ряду убывает с возрастанием порядкового номера, о чем свидетельствуют значения энергии Гиббса для бинарных соединений этих металлов. На золото сильное влияние оказывает лантаноидное сжатие.

С увеличением главного квантового числа валентных электронов стабильность однотипных d^k - и f^k -конфигураций в В-подгруппах (до 7-го периода) возрастает. Это связано с тем, что валентные электроны с увеличением числа электронных слоев атомов d -элементов в подгруппе находятся на большем расстоянии от ядра и сравнительно эффективно экранированы от него.

В тех случаях, когда элементы главных и побочных подгрупп находятся в высшей степени окисления, их аналогичные по форме соединения проявляют известное сходство, например Cl_2O_7 и Mn_2O_7 , SO_3 и CrO_3 и т. п. Различие в химических свойствах элементов главной и побочной подгрупп одной и той же группы тем более резко

выражено, чем ниже степень окисления элементов. С увеличением положительной степени окисления кислотные свойства соединений любого элемента возрастают. При этом возрастает ковалентность связей $X-O$ и усиливается ионный характер связей $O-H$.

Интересно и своеобразно изменение свойств тяжелых d - и f -элементов. Важное значение в исследовании их имеют работы Г. Сиборга, Г. Н. Флорова, В. И. Спицина и многих других ученых. Изучение $5f$ -элементов показало, что они заметно отличаются от $4f$ -элементов; для них весьма характерно проявление переменных степеней окисления (см. 19.3).

4.6. Значение периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Система элементов Д. И. Менделеева установила связь между основными элементами природы, положила конец господствовавшим в науке метафизическим представлениям о существовании обособленных и несвязанных друг с другом элементов, показала закономерность в изменении их свойств, явилась ярким отражением диалектического единства природы, единства материи. Она объединила в систему отдельные химические элементы, показала их естественную взаимосвязь и последовательность, единство и многообразие. Установлено, что каждый элемент не случайное образование, а закономерная ступень в развитии вещества. До Менделеева химические элементы казались совершенно изолированными и несвязанными между собой веществами, которые теми или иными способами, подчас случайно, получены химиками-аналитиками.

Переход количественных изменений в качественные находит отражение в том, что в результате нарастания атомной массы элементов по периодам, увеличения Z и числа валентных электронов в оболочке свойства элементов изменяются от типично металлических до типично неметаллических. Это наглядный пример перехода количественных изменений в качественные, причем в периодах он совершается посредством постепенно-скачкообразного отрицания предыдущих качеств элементов. Резкий скачкообразный переход к следующему периоду есть акт отрицания отрицания: происходит возврат к свойствам щелочного металла, но уже на новой высшей ступени развития (формирования) структуры атома. В. И. Ленин указывал, что отрицание чего-либо надо рассматривать, «как момент связи, как момент развития, с удержанием положительного» *.

При анализе химических свойств элементов ясно прослеживается основная диалектическая закономерность — единство противоположностей: в каждом химическом элементе имеется сочетание двух противоположных начал — металличности и неметалличности, восстановительных и окислительных свойств. У одних элементов преоб-

* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 29. С. 207.

ладают металлические свойства, у других — неметаллические. В этом состоит единство противоположных свойств.

Порядковый номер (Z) элемента в руках исследователей есть ключ для раскрытия сущности процесса деления тяжелых ядер, осуществления синтеза новых элементов, понимания явлений изотопии и изобарии.

Вся история химической науки на современном этапе начинается с периодического закона, которому «будущее не грозит разрушением» (слова Д. И. Менделеева).

Классики марксизма дали высокую оценку открытому Д. И. Менделеевым периодическому закону. Ф. Энгельс писал: «Менделеев... совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна» *.

* Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 389.

ГЛАВА 5 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

5.1. Природа химической связи

Представления об электронной природе химической связи возникли в начале текущего столетия.

В 1907 г. вышла книга Н. А. Морозова «Периодические системы строения вещества», где автор, применяя разработанные им модели атома, построил модели молекул, превосходящие в некоторой степени работы Дж. Льюиса и В. Косселя (1916). Как и Льюис, Морозов придавал образованию электронных пар при возникновении валентной связи особое значение.

Важным в химии понятием, сложившимся в XIX в., является валентность*.

Каждый атом обладает определенной способностью образовывать связи. Валентность — причина связи, связь — следствие валентности. А. М. Бутлеров видел в валентности отражение свойств атома в дореакционном состоянии и относил к ней те силы родства, которые «производят химические явления».

Дать единое современное определение валентности довольно трудно. Валентность связана с порядковым номером элементов в периодической системе. Это свойство атомов элементов соединяться друг с другом, образуя молекулу.

Более глубокое понимание физической природы валентности основано на квантово-механических представлениях (см. 5.3 и 9.3).

При сближении двух или большего числа атомов химическая связь между ними образуется только в том случае, если полная энергия системы (сумма потенциальной и кинетической энергии) понижается. Потенциальная энергия имеет определяющее значение, так как ее изменение вдвое превышает изменение кинетической энергии.

Обычно различают три основных вида связи между атомами: ковалентную, ионную и металлическую связи.

* К его формированию привели работы Э. Фраукленда (1848—1852), А. Кекуле (1857) и других ученых по исследованию состава, строения и свойств веществ. Термин «валентность» (от лат. *valentia* — сила) введен К. Вихельгаусом в 1868 г. В развитии представлений о валентности крупный вклад внесли работы А. М. Бутлерова и А. Вернера.

5.2. Количественные характеристики химической связи

Энергия связи — одна из основных характеристик химической связи; она определяет прочность связи. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Так, энергия связи молекулы H_2 равна 436 кДж/моль, энергия связи молекулярного иона водорода H_2^+ составляет 255,7 кДж/моль, а молекулы HF 560 кДж/моль. Очевидно, более прочна связь в HF . Для двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации. Для многоатомных молекул с равноценными связями, как, например, для CH_4 (4 связи $\text{C}-\text{H}$), средняя энергия связи равна $1/4$ энергии разрушения молекулы на атомы, т. е. $1649 \text{ кДж}/4 = 412,25 \text{ кДж}$, где 1649 кДж/моль — энергия распада 1 моль на атомы (энергия атомизации).

Энергии связей, например $\text{Э}-\text{H}$, в пределах данной подгруппы элементов с ростом порядкового номера уменьшаются:

$$E_{\text{O}-\text{H}}(\text{H}_2\text{O}, r) = 460,55 \text{ кДж}; E_{\text{H}-\text{S}}(\text{H}_2\text{S}, r) = 229,44 \text{ кДж}; \\ E_{\text{H}-\text{Se}}(\text{H}_2\text{Se}, r) = 174,80 \text{ кДж}, E_{\text{H}-\text{Te}}(\text{H}_2\text{Te}, r) = 140,47 \text{ кДж}.$$

Зная энергию связей в молекуле, можно судить не только об ее устойчивости, но и о реакционной способности. Данные по энергии связей в молекулах и другие характеристики молекул (длина связей, валентные углы) приводятся в справочниках.

Длина связи определяется расстоянием между центрами атомов, которые образуют данную связь. Сближение атомов ограничено возрастанием межэлектронного и межъядерного отталкивания. Длины связей находятся в зависимости от размера атомов, образующих молекулу. Например, межъядерные расстояния в ряду двухатомных молекул щелочных металлов Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 и Cs_2 увеличиваются, энергии диссоциации уменьшаются.

Для приближенного вычисления длины двухцентровых связей (d) можно воспользоваться соотношением

$$d_{\text{A}-\text{B}} = 1/2(d_{\text{A}-\text{A}} + d_{\text{B}-\text{B}}),$$

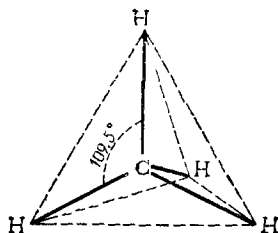
где $d_{\text{A}-\text{B}}$ — расстояние между центрами атомов A и B ; $d_{\text{A}-\text{A}}$ и $d_{\text{B}-\text{B}}$ — расстояния между атомами в двухатомных молекулах A_2 и B_2 соответственно.

Допускается, что имеющиеся связи одинаковой кратности и малой ионности, и каждый атом вносит определенный вклад в межъядерное расстояние. Так, длина ординарной связи $d_{\text{C}-\text{Cl}}$ равна полусумме длин связей $\text{C}-\text{C}$ (0,154 нм) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (0,198 нм): $d_{\text{C}-\text{Cl}} = 1/2 (0,154 + 0,198) = 0,176 \text{ нм}$.

С увеличением кратности связей происходит их упрочнение, межъядерные расстояния уменьшаются, но наблюдаемая зависимость здесь нелинейна. Например, $d_{\text{C}=\text{C}} = 0,154 \text{ нм}$; $d_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0,135 \text{ нм}$;

$$d_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0,121 \text{ нм}.$$

Валентные углы зависят от пространственной структуры образующей молекулы. Схематически их можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Например, молекула метана CH_4 имеет тетраэдрическое строение, валентные углы между направлениями любой пары связей одинаковы и составляют $109,5^\circ$:



5.3. Ковалентная связь

Для многоэлектронных структур, как и для многоэлектронных атомов, точное решение уравнения Шредингера (см. 3.4) не найдено и в связи с этим применяют приближенные решения. Приближенное решение уравнения Шредингера на примере образования молекулы водорода H_2 впервые выполнено в работе В. Гейтлера и Ф. Лондона в 1927 г. Ими использован метод расчета двухэлектронного атома гелия, развитый Гейзенбергом.

Гейтлер и Лондон при построении волновой функции электронов молекулы водорода исходили из волновой функции электрона атома водорода в $1s$ -состоянии. Если имеются два атома водорода a и b на расстоянии, при котором они друг на друга не влияют (т. е. состояние одного атома не зависит от состояния другого), волновые функции обоих атомов выражаются произведением функций, описывающих каждый атом:

$$\begin{aligned}\Psi &= \varphi_a(1)\varphi_b(2), \\ \Psi &= \varphi_b(1)\varphi_a(2).\end{aligned}$$

Оба выражения равнозначны, так как электроны атомов неразличимы.

При сближении атомов a и b на такие расстояния, когда они влияют друг на друга, проявляются силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, силы отталкивания между ядрами и между электронами. В этом случае приведенные выражения Ψ для свободных атомов водорода будут очень далеким приближением к действительному виду волновой функции молекулы водорода. Чтобы отразить достаточно близкое и достоверное приближение, Гейтлер и Лондон предложили («сконструировали») волновую функцию для электронов в молекуле водорода как *линейную комбинацию* приведенных функций изолированных атомов:

$$\Psi_{\text{мол}} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2).$$

На основе этой функции проведен расчет энергии электронов для различных расстояний между ядрами атомов водорода. Оказалось, однако, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны спины взаимодействующих электронов (принцип Паули). Приведенная волновая функция для H_2 не учитывала спин

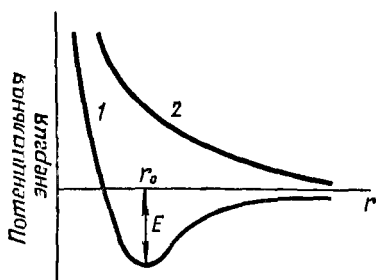


Рис. 5.1. Потенциальная энергия системы из двух атомов водорода: 1 — антипараллельные, 2 — параллельные спины электронов

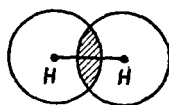
электрона, но для нее возможны, как было показано, два варианта. При антипараллельных спинах (симметричная Ψ -функция) сближение атомов водорода до расстояния r_0 сопровождается уменьшением потенциальной энергии системы (рис. 5.1, 1), образуется устойчивая молекула H_2 ; дальнейшее сближение атомов, как видно из рис. 5.1, приводит к возрастанию энергии, что сопровождается интенсивным межъядерным отталкиванием. Кривая зависимости энергии системы проходит через минимум при $r_0 = 0,074$ нм, что соответствует равновесной длине связи в молекуле водорода. Если в атоме спины параллельны (антисимметричная Ψ -функция), сближение приводит к возрастанию энергии системы (рис. 5.1, 2) и химическая связь между атомами водорода не возникает.

Применяя современную вычислительную машинную технику, рассчитывают энергии и других систем.

Образование химической связи между атомами водорода в H_2 по Гейтлеру и Лондону обусловлено, таким образом, тем, что движение электронов с антипараллельными спинами около обоих ядер (a и b) приводит к перекрыванию (взаимопроникновению) электронных облаков и росту плотности электронного облака (Ψ^2) в межъядерном пространстве, образованию связывающей орбитали.

Положительно заряженные ядра притягиваются к области повышенной плотности электронных облаков (притяжение преобладает над взаимным отталкиванием ядер), потенциальная энергия системы понижается и образуется устойчивая молекула H_2 .

В случае электронов с параллельными спинами плотность электронного облака (Ψ) между ядрами атомов снижается до нуля, так как электроны с параллельными спинами не могут занять общую орбиталь и образования химической связи не происходит. На рис. 5.2 вероятности нахождения электронов для обоих состояний представлены в форме контурных линий, которым соответствует одинаковая электронная плотность.



Рассмотренный для молекулы водорода механизм образования химической связи был распространен на другие молекулы — простые и сложные.

Связь, образованная парой электронов с антипараллельными

спинами, находящихся между двумя ядрами атомов, названа *ковалентной связью*. Характерной особенностью ковалентной связи является ее насыщаемость, так как в соответствии с принципом Паули одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи.

Метод валентных связей. Теория химической связи, в основу которой положены представления Гейтлера и Лондона, развитые в дальнейшем Л. Полингом и Дж. Слетером, названа *методом валентных связей* (метод ВС). Иногда ее называют также *методом локализованных пар* (ЛП).

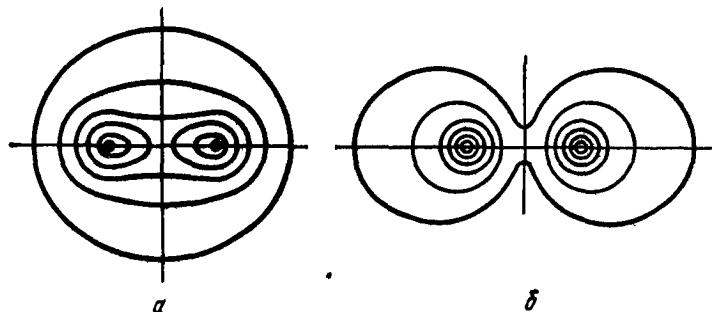
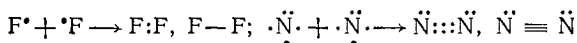
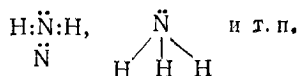


Рис. 5.2. Электронное облако молекулы водорода: а — для случая связи ($\uparrow\downarrow$), б — для случая отталкивания ($\uparrow\uparrow$)

Согласно методу валентных связей единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам (двухцентровая связь). При изображении электронной структуры молекул с помощью валентных схем общие для двух атомов электроны условно обозначают точками. В другой схеме каждая пара точек (электронов) соответствует одной черточке (одной валентности). Например: $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$ или $\text{H}-\text{H}$; $\cdot\text{F} + \cdot\text{F} \rightarrow \text{:F:F:}$; в подобных случаях в схеме можно показывать только неспаренные (холостые) электроны:



тройная
связь



Более информативны модели молекул, в которых учитывается форма орбиталей электронов (см. 3.6). В таких моделях можно наглядней показать перекрывание волновых функций электронов (рис. 5.3). Химическая связь в молекуле в представлении метода валентных связей располагается в том направлении, в котором перекрывание волновых функций электронов (электронных облаков) максимально. Такая связь более прочна, энергия ее разрыва больше. В свою очередь, степень перекрывания и плотность электронного

облака зависят от ряда взаимосвязанных факторов, например от таких, как форма (вид) связующих электронных облаков, характер их перекрывания в пространстве, межъядерное расстояние, кратность связи, полярность и др. Для связи, образованной, например, только p -электронами (p - p -связь), характерна наибольшая степень перекрывания, а следовательно, и наибольшая энергия разрыва, бо́льшая прочность связи. Прочность связи возрастает от s - s к s - p и p - p -связи.

С увеличением межъядерного расстояния энергия связи в молекулах уменьшается. Примером может служить уменьшение энергии диссоциации двухатомных молекул галогенов от Cl_2 к Br_2 , I_2 , а также, как указывалось выше (см. 5.2), молекул щелочных металлов. Это связано с понижением в том же направлении плотности электронного облака в молекулах, которая, естественно, должна уменьшаться с увеличением размеров атомов.

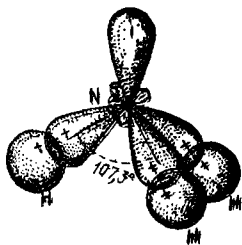


Рис. 5.3. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы NH_3

Валентность элемента, ее физическая природа, исходя из развиваемых представлений, определяется числом содержащихся в атоме неспаренных электронов (см. 3.9, 4.4—4.6). Мы можем говорить в данном случае о *спиновой валентности (спин-валентности)*.

У многих атомов элементов, особенно у переходных, число неспаренных электронов и валентные возможности могут увеличиваться при возбуждении. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи.

Известно, что в образовании химических связей молекулы принимают участие различные по форме и энергии орбитали одного и того же исходного атома: s - и p -; s -, p - и d -; s -, p -, d - и f -. Число участвующих в связи орбиталей может возрастать при возбуждении атомов в процессе химических реакций. Так, в возбужденных атомах углерода ($\text{C}^* 2s^1 2p^3$), бора ($\text{B}^* 2s^1 2p^2$), ртути ($\text{Hg}^* 6s^1 6p^1$) и др. в образовании связей одновременно принимают участие s - и p -электроны. Казалось бы, связи в молекулах CH_4 , BCl_3 , HgCl_2 и т. п. должны быть неравноценными, так как s - и p -орбитали не тождественны. В действительности же, как подтверждено экспериментом, все связи в названных и многих других соединениях совершенно идентичны по энергии и расположены симметрично относительно центрального атома. Объяснение этому интересному факту дано Дж. Слетером и Л. Полингом, которые ввели представление о *гибридизации орбиталей валентных электронов*. Было показано, что при образовании молекул может происходить изменение формы и энергии исходных орбиталей валентных электронов и формирование на их основе того же числа *одинаковых* по форме и энергии гибридных орбиталей. Различные исходные орби-

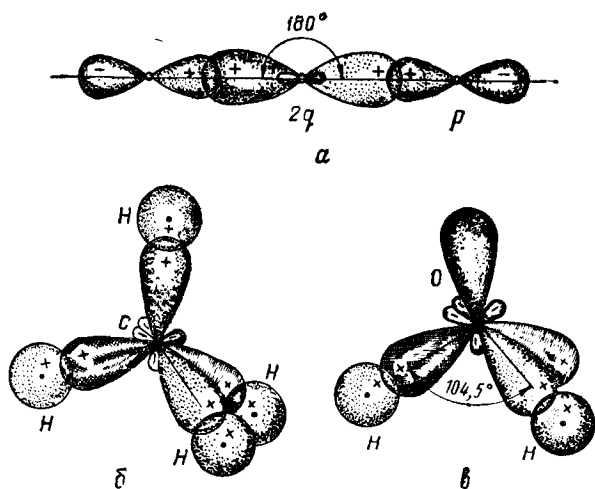


Рис. 5.6. Перекрытие электронных орбиталей в молекуле:
a — ZnCl_2 , sp -гибридизация, *b* — CH_4 , sp^3 -гибридизация, *c* — H_2O

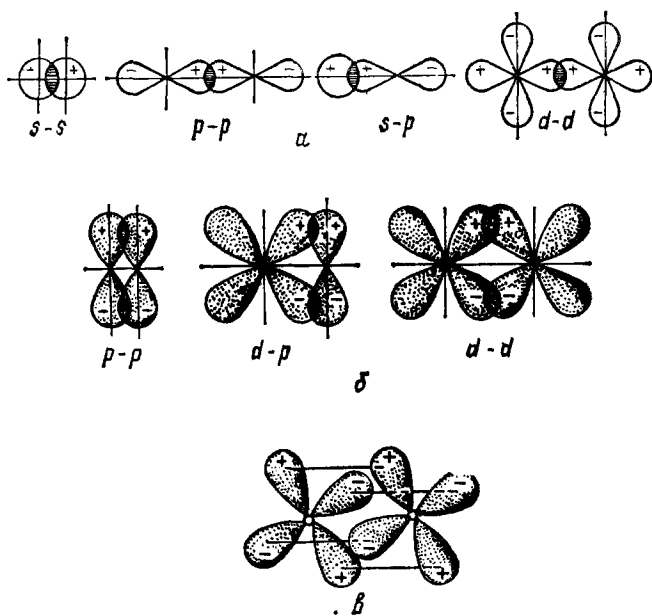
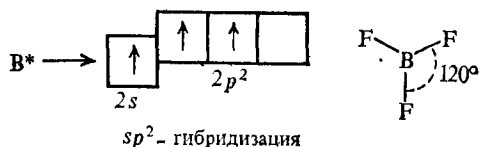
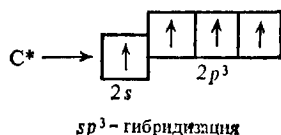


Рис. 5.7. Перекрытие электронных облаков при образовании:
a — σ -связи; *b* — π -связи; *c* — δ -связи

располагаются и связи, образованные в молекулах (BF_3 , BCl_3 , GaCl_3 , InCl_3) с участием электронов этих же орбиталей:

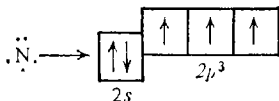


Комбинация одной s - и трех p -орбиталей атома приводит к sp^3 -гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали ($4q$) сориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра под углом $109,5^\circ$. Такое расположение валентных связей типично для многих соединений углерода (CH_4 , CF_4 , CCl_4 и др.). Например, для молекулы CH_4 :

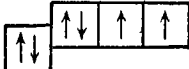


(см. также рис. 5.6, б).

Понятие о гибридизации позволяет уяснить некоторые особенности в структуре молекул NH_3 (см. рис. 5.3) и H_2O (рис. 5.6, в), для которых возможна sp^3 -гибридизация. В гибридизации орбиталей атома азота могут принимать участие три электрона на $2p$ -орбитали и неподеленная электронная пара $2s$ -состояния:



Тогда молекула аммиака должна иметь тетраэдрическую форму. Определенные экспериментально валентные углы в молекуле NH_3 равны $107,3^\circ$. Наблюдаемое отклонение от тетраэдра связано со степенью вклада в гибридизацию неподеленной электронной пары.

В молекуле H_2O у атома кислорода  на четыре

sp^3 -орбитали приходится две неподеленные электронные пары (рис. 5.6, в). Участие в гибридизации двух неподеленных электронных пар кислорода (ср. с одной в азоте) приводит к более значительному искажению структуры молекулы H_2O , чем NH_3 , валентный угол в H_2O составляет $104,5^\circ$.

Гибридизация как явление, связанное с понижением энергии системы и образованием относительно прочных связей, распространена в комплексных соединениях (см. 9.3) d -элементов: sp^3d^2 -гибридизация, dsp^2 -гибридизация, d^2sp^3 -гибридизация.

В многоатомных молекулах (как впервые было показано А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым) наблюдается глубокое взаимное влияние атомов, отражающееся на химическом строении молекул.

В исследованиях пространственной структуры молекул получил признание метод Гиллеспи, основанный на модели *отталкивания электронных пар валентной оболочки* (ОЭПВО). Стереохимия молекулы зависит прежде всего от числа связывающих и неподеленных валентных электронных пар. Из многих правил для соединений непереходных элементов основным является утверждение, что электронные пары принимают такое расположение, при котором они максимально удалены друг от друга. Физическим обоснованием этого положения является принцип Паули.

Возвратимся к орбиталям связывающих и неподеленных электронных пар в молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O . Неподеленные пары электронов здесь оказывают более сильное отталкивающее действие на соседние электронные пары, чем связывающие электронные пары, так как неподеленная пара находится под воздействием одного ядра, а связывающая пара находится в поле двух ядер. Это приводит, как было показано, к искажению валентных углов между атомами с возрастанием числа неподеленных пар — от NH_3 к H_2O .

Электронные облака атомов, как показано выше (см. 3.6), имеют различную форму, поэтому их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами в тех направлениях, где наложение орбитальных собственных функций наибольшее.

Характер перекрывания и симметрия образующегося облака по линии связи положены в основу классификации валентных связей. Различают σ -, π - и δ -связи.

σ -Связь осуществляется при перекрывании электронных облаков вдоль линии соединения ядер атомов. В образовании σ -связи могут участвовать все атомные орбитали: σ_{s-s} , σ_{s-p} , σ_{s-d} , σ_{s-f} , σ_{p-p} , σ_{p-d} , σ_{p-f} , σ_{d-d} , σ_{d-f} , σ_{f-f} (рис. 5.7, а).

π -Связи образуются за счет взаимного перекрывания электронных облаков перпендикулярно линии соединения центров ядер (рис. 5.7, б). К ним относятся связи π_{p-p} , π_{p-d} , π_{d-d} , π_{d-f} , π_{f-f} . Атомные s -орбитали не принимают участия в образовании π -связи.

δ -Связи встречаются в соединениях между атомами переходных элементов, например в ионе $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$. На рис. 5.7, в приведены схемы перекрывания двух атомных d -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях; перекрываются все лепестки d -орбиталей и образуется δ -связь.

При образовании молекул наблюдается наложение валентных связей. На σ -связи возможно наложение π - и δ -связи, что приводит к повышению кратности связи, образованию двойных и тройных связей. Это сказывается на изменении длины и энергии связи. Тройная связь возникает, как известно, при образовании молекулы азота. При достаточном сближении атомов азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) две p_x -орбитали (см. 3.6) перекрываются, образуя общее электронное облако, расположенное вдоль оси, соединяющей ядра атомов.

Возникает σ -связь (рис. 5.8, а). Облака остальных непарных электронов, орбитали которых дают наибольшее перекрытие, по обе стороны от σ -связи (по оси y и z) образуют π -связи, так как принцип Паули не допускает совмещения двух или более валентных связей.

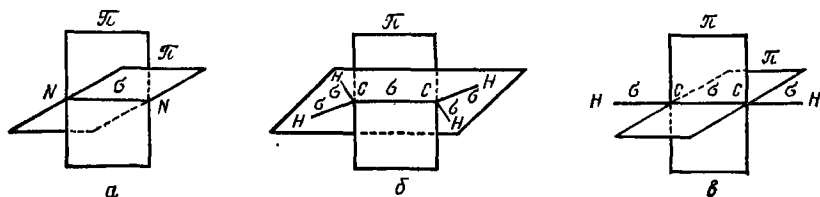


Рис. 5.8. Схема связей:
а — в молекуле азота; б — в этилене, в — в ацетилене

В молекуле азота образуются три химические связи — одна σ -связь и две π -связи:



В молекуле этилена наибольшее перекрытие электронных облаков и наименьшая потенциальная энергия системы наблюдаются тогда, когда одна s -орбиталь и две p -орбитали атомов углерода образуют три σ -связи, лежащие в одной плоскости (рис. 5.8, б), направленные под углом в 120° . Третья p -орбиталь образует между атомами углерода π -связь, расположенную в плоскости, перпендикулярной к плоскости σ -связей. В образовании σ -связей участвуют одна s - и две p -орбитали, происходит гибридизация и образуются sp^2 -гибридные орбитали, как у атома V^* (BF_3).

Тройная связь в ацетилене между атомами углерода состоит из одной σ - и двух гибридных π -орбиталей (рис. 5.8, в), она подобна тройной связи в N_2 . Гибридные σ -орбитали — линейные комбинации одной s - и одной p -функций, sp -гибридизация, угол между ними 180° . Молекула ацетилена линейная.

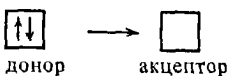
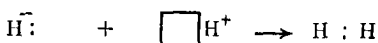
Расстояние между атомами углерода в этилене $0,1353$ нм, а в ацетилене $0,1205$ нм, т. е. уменьшается с кратностью связи (см. 5.2).

Итак, если два атома имеют по несколько холостых электронов и образуют кратные связи (двойные или тройные), то одна из них является σ -, а остальные — π -связями. Ординарная связь всегда является σ -связью: H_2 , Li_2 , F_2 и т. п. дают одну σ -связь, в H_2O есть две, в NH_3 — три, в CH_4 — четыре σ -связи.

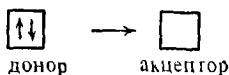
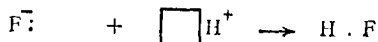
К распространенной разновидности ковалентной связи относится *донорно-акцепторная связь*. Ковалентная химическая связь в молекуле может образоваться не только в результате перекрытия одноэлектронных атомных облаков, но и за счет имеющейся у одного атома или в атомно-молекулярной структуре (донор) неподеленной электронной пары и свободной орбитали у другой частицы

(акцептора). В обоих случаях молекулярное двухэлектронное облако свяжет ядра двух соединяющихся атомов.

Донор, следовательно,— это атомно-молекулярная структура, отдающая электронную пару, акцептор — структура, принимающая пару электронов на свободную орбиталь. Электронная пара в поле двух ядер у них общая, что характерно для ковалентной связи, описываемой методом ВС. Так, молекулу H_2 можно получить при взаимодействии гидрид-иона (донора) и протона (акцептора):

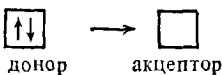
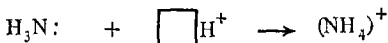
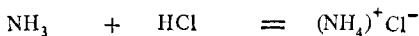


Аналогично:

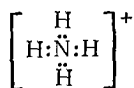


Важное значение донорно-акцепторная связь имеет при рассмотрении образования координационных (комплексных) соединений (см. 9.3). Ее часто называют поэтому *координационной*.

Распространены взаимодействия между молекулярными структурами, в которых атомы валентно насыщены (не содержат неспаренных электронов):



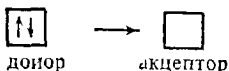
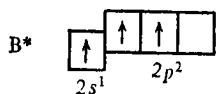
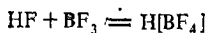
Азот в ионе $[NH_4]^+$ содержит четыре равноценные ковалентные связи (четырековалентен), между которыми электронная плотность распределена равномерно:



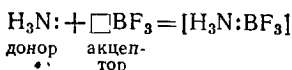
т. е. имеет место sp^3 -гибридизация, тетраэдрическая координация.

Ковалентные связи, образовавшиеся по донорно-акцепторному механизму или иным путем, например в $[NH_4]^+$, равноценны.

Рассмотрим еще несколько примеров образования донорно-акцепторных связей:

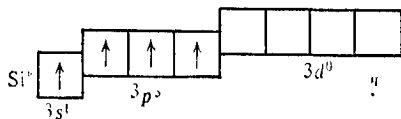
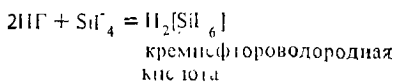


Молекула BF_3 , как и молекулы аналогичных соединений (BCl_3 , AlCl_3 и т. п.), электронодефицитна, т. е. имеет свободную ячейку и способна быть акцептором электронной пары. Бор в $[\text{BF}_4]^-$ — четырехвалентен (sp^3 -гибридизация). Для этого аниона характерно тетраэдрическое расположение σ -связей.

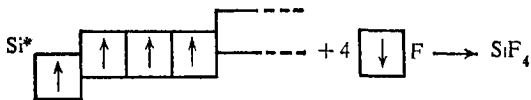


Бор и азот в $[\text{H}_3\text{N} : \text{BF}_3]$ четырехвалентны.

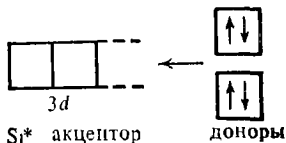
Кремний — элемент третьего периода: $n=3$; $l=0, 1, 2$ (содержит s -, p -, d -орбитали), d -орбитали свободны.



SiF_4 может образоваться за счет обобществления неспаренных электронов (sp^3 -гибридизация):

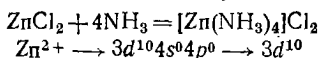


$[\text{SiF}_6]^{2-}$ образуется по донорно-акцепторному механизму. Во взаимодействии SiF_4 с 2HF у Si^* принимают участие две из пяти свободных d -орбиталей и по одной неподделенной электронной паре F^- :

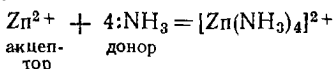


В анионе $[\text{SiF}_6]^{2-}$ наблюдается sp^3d^2 -гибридизация, он имеет октаэдрическое строение.

Комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ может служить одним из примеров (см. 9.3) образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:

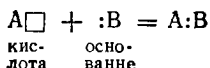


Четыре свободные орбитали Zn^{2+} (одна s и три p) используются неподделенными электронными парами азота четырех молекул NH_3 :



sp^3 -гибридизация, тетраэдрическая координация.

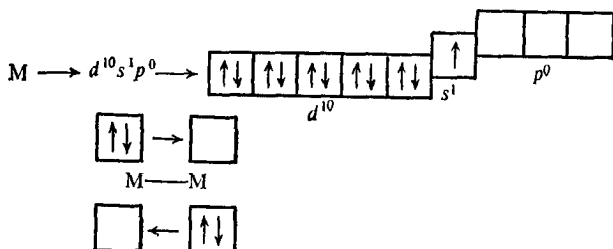
Примеры образования комплексов $[BF_4]^-$, $[NH_4]^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и других по донорно-акцепторному механизму служат иллюстрацией для определения понятий «кислота» и «основание» по Льюису (1923). Согласно этой электронной теории кислотой является акцептор электронов, основанием — донор электронов. Кислотно-основная реакция выражается уравнением



Соединения типа $A:B$ называют *координационными*.

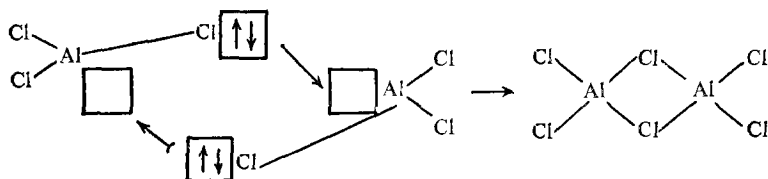
К кислотам Льюиса относят галогениды бора, алюминия, фосфора, сурьмы и т. п., а также ионы d - и f -элементов (комплексобразователей, см. 9.3).

Развиваемые представления о донорно-акцепторной связи можно использовать при рассмотрении свойств ряда веществ. Известно, например, что энергия связи в молекулах d -элементов подгруппы меди Cu_2 , Ag_2 и Au_2 превышает примерно в 4—5 раз энергию связи за счет s -электронов в молекулах K_2 , Rb_2 , Cs_2 . Такую повышенную прочность объясняют тем, что в молекулах Cu_2 , Ag_2 и Au_2 (M_2) кроме обычной связи по обменному механизму с участием s -электронов имеет место донорно-акцепторная связь, которая образуется неподделенной парой d -электронов одного атома и свободной p -орбиталью другого атома. Такую донорно-акцепторную связь часто называют *дативной связью*. В молекулах Cu_2 , Ag_2 и Au_2 каждый атом (M) выступает в роли донора или акцептора электронов:



Аналогично можно объяснить повышенную энергию диссоциации для молекул Cl_2 по сравнению с молекулами F_2 (см. 3.10 и 4.3).

Часто встречаются так называемые *мостиковые соединения*, в основе которых также лежит донорно-акцепторная связь. Одним из примеров может служить димер Al_2Cl_6 ; он устойчив и диссоциирует на молекулы AlCl_3 при 700°C . Мостиковая связь между атомами хлора и алюминия образуется за счет неподеленной электронной пары хлора (донора) и свободной p -орбитали алюминия (акцептора):



Все связи в Al_2Cl_6 равноценны; молекула содержит два «мостиковых» атома хлора.

К мостиковым соединениям относятся полимер $(\text{PdCl}_2)_n$ (см. 24.5), циклический тример Cu_3Cl_3 и ряд других галогенидов переходных металлов.

Для d -элементов наряду с поливалентностью и другими индивидуальными свойствами характерно образование *кластерных структур**, включающих связи между атомами металлов $\text{M}-\text{M}$. В таких соединениях содержатся группировки из двух и большего числа непосредственно связанных друг с другом атомов элементов (от M_2 до M_6 , M_7). Расстояние $\text{M}-\text{M}$ в кластерах меньше, чем между атомами в d -металлах. Это говорит о большей прочности связей $\text{M}-\text{M}$ в кластерных группировках.

Наиболее распространены кластеры $4d$ - и $5d$ -элементов (Nb , Ta , Mo , W , Re и др.) в низших степенях окисления (галогениды, оксиды, сульфиды и др.). К кластерам относится также ряд карбониллов $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ и др.].

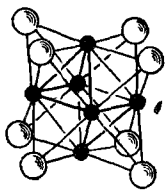
Кластеры типичны для соединений d -элементов, металлы которых имеют высокие энергии атомизации. В кластерных соединениях с формально низкими степенями окисления d -элементов валентные электроны их атомов в значительной степени используются на связи $\text{M}-\text{M}$, а оставшиеся образуют связи с атомами неметаллов (партнерами). В итоге все валентные электроны атомов d -элементов в кластерах принимают участие в образовании связей независимо от степени окисления.

Примерами диамагнитных (см. 9.3) кластеров могут служить ионы $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{Cl}_8]^{4+}$ и др. В двухъядерном кластере $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ между атомами образуется тройная связь $\text{W} \equiv \text{W}$, одна σ - и две π -связи. В ионах $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ и $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ возникают четверные связи (одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь).

Рентгеноструктурный анализ «простейшего» хлорида $(\text{MoCl}_2)_x$ показал, что ему отвечает в действительности шестиядерный окта-

* От англ. «кластер» — группировка, рой, гроздь.

эдрический кластер $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. Из свежеприготовленных растворов $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ионы Ag^+ осаждают только четыре иона хлора. Формальная степень окисления Mo (II), d^4 , таким образом, не указывает непосредственно на число валентных связей в кластере. О структуре его (рис. 5.9) мы можем судить по данным специальных рентгеноструктурных и других исследований. В кластере $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ число валентных связей отражает электронное строение атома Mo ($4d^55s^15p^0$), внешнесферный хлор образует «мостики», связывающие $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4+}$ между собой.



○ — Cl ● — Mo

Рис. 5.9. Строение октаэдрической кластерной группы $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

Важно отметить, что кластерные структуры переходных металлов в ряде химических процессов участвуют в качестве активных катализаторов.

В образовании ковалентных связей участвуют орбитали атомов с одинаковыми главными квантовыми числами или орбитали различных уровней, но обладающие близкими энергиями ($3d$, $4s$, $4p$ и др.). Ковалентная связь в молекулярных структурах определяется как число неспаренных электронов атомов элементов, так и неподделенными парами s -, p - и d -электронов и незанятыми орбиталями (донорно-акцепторным взаимодействием). У лантаноидов и актиноидов валентная связь может образоваться и за счет f -орбиталей. Но как бы в периодической системе от периода к периоду ковалентные возможности ни расширялись, ковалентность для данного элемента в данных условиях насыщается, ограничена принципом Паули. Так, OsO_4 и RuO_4 , в которых Os и Ru образовали по восемь связей с участием d^5sp^2 -орбиталей, присоединяют еще одну молекулу: PR_3 [например, триэтилфосфор $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$], используя последнюю p -орбиталь, и достигают максимальной ковалентности девять ($\text{OsO}_4 : \text{PR}_3$, $\text{RuO}_4 : \text{PR}_3$), равной числу d^5sp^3 -орбиталей.

Приведенная дифференциация образования ковалентной связи позволяет несколько расширить определение валентности:

валентность элемента характеризуется числом валентных орбиталей, принимающих участие в образовании ковалентной связи за счет неспаренных электронов и донорно-акцепторного взаимодействия.

Данное определение валентности не охватывает всей многогранности и специфичности этого свойства элементов. Химия продолжает быстро обогащаться новыми соединениями, изучение строения которых будет способствовать развитию представлений о физической природе валентности и о валентных возможностях элементов.

Мы ограничивались при рассмотрении валентной связи примерами, когда связующее облако состоит из двух электронов, локализованных в пространстве двух ядер, и обслуживает только два атомных центра. Однако во многих соединениях проявляется нелокализованная (делокализованная) хи-

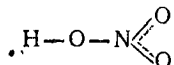
мическая связь, при которой связующее молекулярное облако может связывать более двух атомных центров (ядер).

Иллюстрацией делокализации может служить химическая связь в молекуле бензола C_6H_6 . Как и при образовании молекулы этилена C_2H_4 , в бензоле происходит sp^2 -гибридизация. Но в отличие от этилена в молекуле бензола трудно указать, каким атомам принадлежит каждая из трех пар электронов, образующих π -связи, так как π -связи делокализованы:



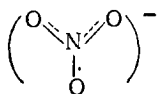
Пунктиром показана делокализованная π -связь, которая одинаково связывает все углеродные атомы.

Делокализация электронных пар наблюдается в молекулах многих других органических соединений, близких по структуре бензолу, а также в молекулах неорганических соединений. Например, запись формулы азотной кислоты



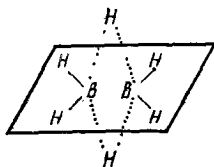
показывает, что четвертая связь азота является делокализованной и поделена равноценно между двумя атомами кислорода.

В ионе $(NO_3)^-$ делокализованные π -связи равноценны и распределены между атомами кислорода:



Равноценны также π -связи в тетраэдрических ионах $(PO_4)^{3-}$ и $(SO_4)^{2-}$.

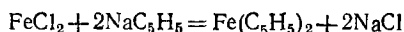
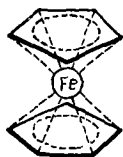
Примером многоцентровых орбиталей может служить молекула диборана B_2H_6 :



Электроны молекулы B_2H_6 двигаются в поле трех ядер, «мостиковый атом» водорода с двумя атомами бора образует трехцентровую орбиталь, которая стабильней обычной двухцентральной $(B-H)$ примерно на 67 кДж/моль. Это связано с тем, что бор может давать для связи три электрона, но способен предоставить четыре орбитали. Интересно, что молекулы N_2H_6 , аналогичной B_2H_6 , не существует, так как у азота в отличие от бора нет свободных орбиталей.

Многоцентровые связи прочнее двухцентровых; образование их характерно для молекул элементов (Be, B, Al), у которых имеются незаполненные (электронодефицитные) орбитали.

Строение многих полученных за последние десятилетия соединений трудно описать методом локализованных пар. Примером таких веществ служат ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, дибензохром $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ и группа их аналогов. Ферроцен (пентадиенил железа) можно получить по реакции (в среде диэтилового эфира)



Это диамагнитные (см. 9.3) термически устойчивые (до 400°C) оранжевые кристаллы. Ферроцен, теряя электрон, окисляется в ферроцений-катион. В молекулах подобных соединений атом металла находится посередине, а по обе стороны от него в параллельных плоскостях расположены органические циклические молекулы. Такие соединения по этой причине получили названия *сэндвичевых* соединений (т. е. «бутербродных» структур).

Метод ВС, построенный на идее образования электронных пар, мало эффективен при рассмотрении молекул с нечетным числом электронов. Так, связь в молекулярном ионе H_2^+ осуществляется одним электроном и обладает большой прочностью; ее энергия превышает энергию диссоциации молекул галогенов (I_2). Неспаренные электроны содержатся также в свободных радикалах: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$, H_3C^\cdot , H_2N^\cdot , CN и др. Они обладают высокой реакционной способностью, и протекание ряда реакций невозможно без их участия.

Затруднительно объяснить, исходя из метода ВС, парамагнетизм (см. 9.3) кислорода. Следовало бы ожидать, что при соединении двух атомов кислорода ($\text{O} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$) должны образоваться диамагнитные молекулы кислорода; в действительности же в O_2 имеется два неспаренных электрона.

Метод молекулярных орбиталей. Из приведенных примеров и других данных следует, что представление о двухцентровых связях нельзя применить для объяснения строения молекул многих соединений. Перспективней и универсальней в этом смысле оказалась другая квантово-механическая теория, в которой рассматривается совокупность электронов в поле всех ядер. Она получила название *метод молекулярных орбиталей* (метод МО). Существенный вклад в создание этого метода внесли Р. Малликен, Ф. Хунд и другие ученые.

Метод молекулярных орбиталей, как и метод валентных связей, является приближенным. Для молекул, к которым применим метод ВС, а метод МО дает аналогичные результаты, обычно применяют метод ВС, так как он наглядней. Метод МО является более общим по сравнению с методом ВС; он менее нагляден, но позволяет описывать строение и физические свойства молекул тех соединений, которые не могут быть описаны по методу ВС.

Приведем некоторые теоретические выводы из метода молеку-

лярных орбиталей и примеры применения их для описания строения двухатомных гомоядерных молекул элементов первых двух периодов системы Менделеева, а также молекул комплексных соединений (см. 9.3).

Под молекулярной орбиталью понимается физическое состояние электрона в поле всех ядер молекулы, описываемое определенной одноэлектронной волновой функцией — $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$. Молекулярная волновая функция Ψ^2 , как и атомная, показывает вероятность пребывания электрона в объеме dV — $\Psi^2 dV$.

В основе построения молекулярных орбиталей (МО), как и при построении атомных орбиталей (АО), лежат одни и те же положения: энергетический критерий, принцип Паули и правило Хунда. Каждая молекулярная, как и атомная, орбиталь характеризуется своим набором четырех квантовых чисел, отражающих свойства электрона в данном состоянии. Заполнение электронами энергетических уровней происходит в порядке возрастания энергии. Отличие атомных от молекулярных орбиталей состоит в том, что первые одноцентровые, а вторые многоцентровые. В атоме одно ядро, в молекуле их несколько. Молекулярные орбитали сложнее атомных.

Малликеном разработан один из вариантов метода молекулярных орбиталей, по которому молекулярные орбитали образуются из атомных путем их линейной комбинации. Сокращенно его обозначают МО ЛКАО, где МО — молекулярная орбиталь, ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей.

При образовании молекулярной орбитали взаимно комбинируются могут не любые пары электронов атомов, а лишь близкие по своему энергетическому состоянию; они обязательно должны находиться на одном и том же квантовом уровне (n). Например, в двух атомах водорода $1s$ -электроны ($n=1$) могут образовать молекулярную орбиталь. Для этого необходимо максимальное перекрывание атомных орбиталей, поэтому важное значение имеет фактор симметрии. Известно, например, что атомные p -орбитали ориентированы в пространстве по осям координат p_x, p_y и p_z . При сближении атомов между собой будут перекрываться только однотипные p -орбитали ($p_x - p_x, p_y - p_y, p_z - p_z$).

Комбинация атомных орбиталей одинаковых и разных атомов при образовании молекулярной орбитали сопровождается качественным преобразованием атомных орбиталей и всей дискретной молекулярной системы, изменением ее энергетического состояния, что отражается на прочности молекулы. Решающее значение здесь имеет характер распределения электронной плотности между ядрами атомов, образующих молекулу.

Из метода молекулярных орбиталей следует, что при линейной комбинации, сложении и вычитании, комбинируемых атомных орбиталей из двух атомных орбиталей получаются две молекулярные, из N атомных орбиталей образуется N молекулярных орбиталей. Для случая, например, когда МО ($\Psi_{\text{мол}}$) является линейной комбинацией двух АО (φ_1 и φ_2) одинаковых атомов, образуются две

молекулярные орбитали. Им отвечают функции Ψ_1 и Ψ_2^* , одна с более низкой энергией $E_1(\Psi_1)$, другая с более высокой $E_2(\Psi_2^*)$:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \\ \Psi_2^* &= c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2,\end{aligned}$$

где c_1 и c_2 — коэффициенты, которые показывают долю участия атомной орбитали (φ_1 и φ_2) при построении молекулярной (Ψ_1 и Ψ_2^*). В данном случае для гомоядерных молекул вклад атомных орбиталей в молекулярные будет одинаковым и $c_1 = c_2$. Когда МО образуется при комбинации АО разных атомов (А и В) и первый атом (А) более электроотрицателен, чем второй атом (В), $c_1 > c_2$, вероятность пребывания электрона у атома с φ_1 будет больше, чем у атома с φ_2 . Следовательно, в этом методе может учитываться и поляризация химической связи.

Таким образом, физический смысл функций Ψ_1 и Ψ_2^* (Ψ_2) состоит в том, что Ψ_1 -функция описывает электронное облако, электронная плотность в межъядерном пространстве которого больше и энергия E_1 ниже, а Ψ_2^* — облако с меньшей плотностью в межъядерном пространстве, чем в изолированных атомах и большей энергией E_2 . Молекулярную орбиталь с более низкой энергией (Ψ_1 и E_1), чем любая атомная орбиталь, из которых данная МО образуется, называют *связывающей*. В этом случае, когда при образовании молекулы из атомов электрон занимает орбиталь Ψ_1 , полная энергия системы понижается, система переходит в более устойчивое состояние и образуется химическая связь. Орбиталь Ψ_2^* с энергией E_2 называют *разрыхляющей*. При переходе электрона на разрыхляющую орбиталь энергия системы увеличивается, система становится менее прочной («разрыхляется»), связь не образуется.

В молекулах могут образоваться и несвязывающие молекулярные орбитали (см. гл. 9), энергия электронов на которых равна (близка) энергии электронов на атомной орбитали.

В методе МО очень важное значение имеет *порядок (кратность) связи*, который определяется разностью числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$\text{Порядок связи} = \frac{\sum n_{\text{св}} - \sum n_{\text{разр}}}{2}.$$

Порядок связи характеризует устойчивость молекулы. Если порядок связи равен нулю, система неустойчива, связь не возникает. Следует при этом учитывать правило, согласно которому

разрыхляющий электрон в большей мере ослабляет («разрыхляет») связь, чем связывающий электрон ее упрочняет. Если число связывающих и разрыхляющих электронов равно, молекула неустойчива, молекулы благородных газов (He_2 , Ne_2 и др.) поэтому не образуются.

Образование молекулярных орбиталей из атомных выражают обычно энергетической схемой, на которой квадратом или кружком обозначают орбиталь; вместо квадрата или кружка энергетические уровни обозначают также линиями, пересеченными стрелками,

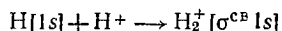
изображающими спины электронов:



Энергия молекулярной орбитали определяется типом атомных, характером перекрывания между ними.

По аналогии с атомными s -, p -, d -, f -орбиталями молекулярные орбитали обозначают, σ , π , δ , ϕ . Разрыхляющие орбитали помечают звездочкой: σ^* , π^* , δ^* , ϕ^* .

На рис. 5.10, *a* приведена энергетическая схема образования молекулярного иона H_2^+ , которую можно выразить в виде



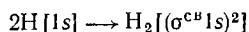
При образовании H^+ единственный электрон переходит с атомной орбитали $1s$ на связывающую молекулярную орбиталь, энергия системы при этом понижается, H_2^+ устойчив, осуществляется одноэлектронная связь.

Ион He_2^+ также устойчив, его образование можно представить записью:



В ионе He_2^+ три электрона, из которых на связывающей МО размещаются два электрона и один на разрыхляющей, т. е. образуется трехэлектронная связь.

Образование молекулы H_2 можно выразить схемой:



При образовании молекулы H_2 оба электрона переходят с атомных $1s$ -орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь. Два связывающих электрона отражают одну валентную химическую связь ($H-H$), порядок связи равен 1.

Для атомов элементов второго периода системы Д. И. Менделеева можно принять, что электроны первого слоя ($n=1$) не участвуют в образовании химической связи; они составляют остов молекулы (обозначим его буквой К), молекулярные орбитали образуются в процессе взаимодействия атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей.

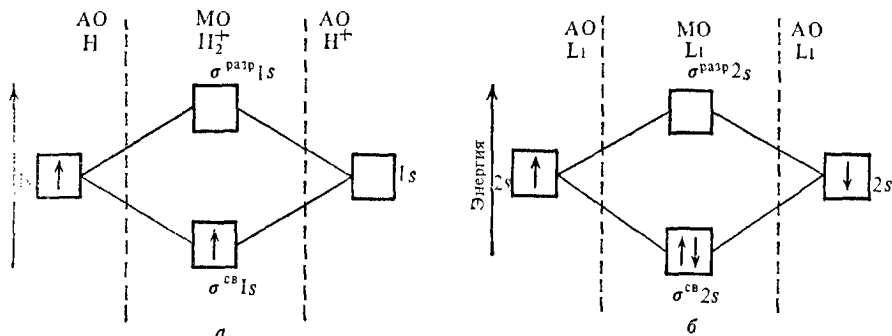


Рис. 5.10. Энергетическая схема образования:

a — H_2^+ ; *b* — Li_2 ;

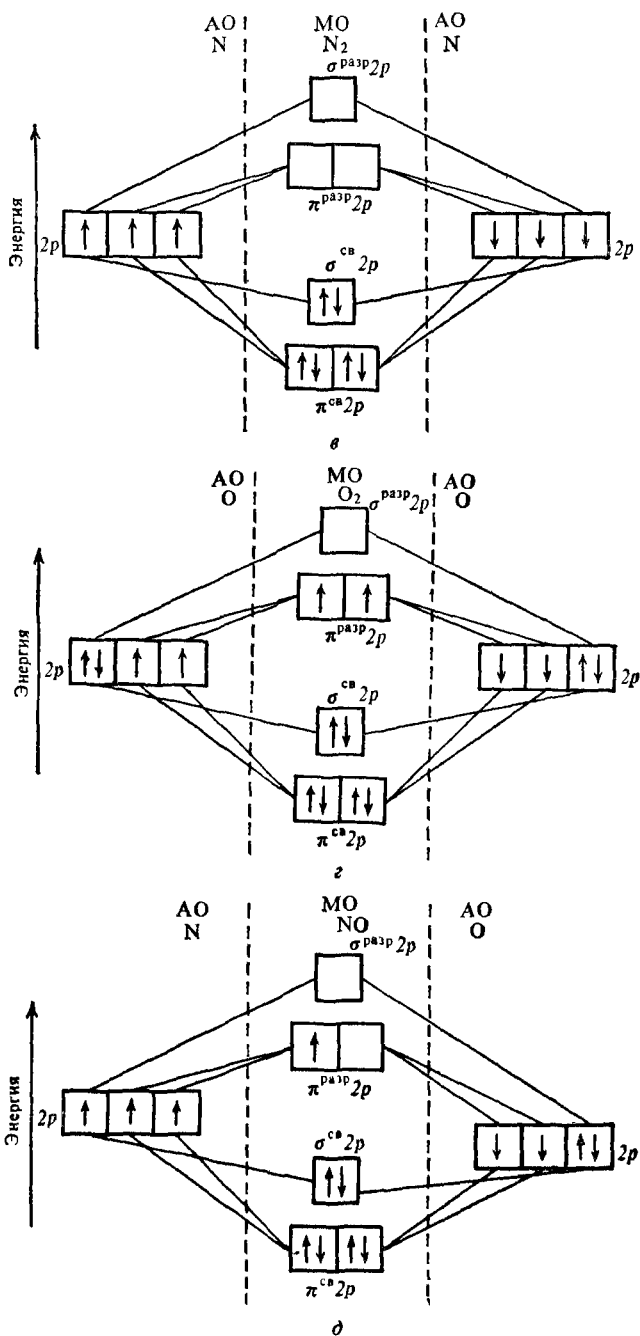
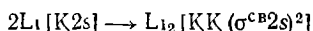


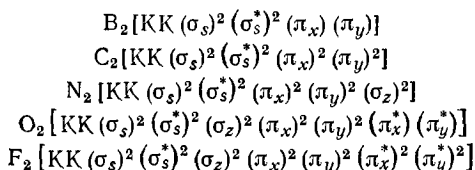
Рис. 5.10. Энергетическая схема образования (продолжение):
 а — N₂; б — O₂; д — NO

На рис. 5.10, б приведена энергетическая схема образования молекулы Li_2 :



В молекуле Li_2 , как и в молекуле H_2 , имеется два связывающих электрона.

Примечателен факт, что молекула Be_2 не получена. Она должна бы содержать по два электрона на связывающей и разрыхляющей МО: $Be_2 [KK (\sigma_s^{cB})^2 (\sigma_s^*)^2]$, но такие молекулы неустойчивы. Молекулы всех остальных атомов элементов в периоде, включая Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 и F_2 , устойчивы:

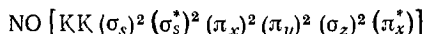


Интересно, что энергия связи ($E_{св}$) растет параллельно с порядком связи и достигает максимума в N_2 . Межатомные расстояния изменяются антибатно порядку связи и $E_{св}$:

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Порядок связи	1	1	2	3	2	1
$E_{св}$, Дж/моль	105	289	602	941	494	155
Межатомное расстояние, нм	0,267	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142

На рис. 5.10, в и г приведены энергетические схемы молекул N_2 и O_2 (взяты p -электроны второго слоя). У N_2 избыток связывающих электронов равен 6, 3 валентные химические связи. У O_2 избыток связывающих электронов 4, ковалентность 2, 2 неспаренных электрона на разрыхляющих π_x^* - и π_y^* -орбиталях, кислород парамагнитен. Магнитные свойства (см. 9.3) кислорода, следовательно, получают достоверное объяснение в методе МО.

Примером молекул, образованных из двух различных атомов, может служить молекула NO (рис. 5.10, д):



Число избыточных связующих электронов в NO равно 5, кратность связи 2,5 — связь, промежуточная между двойной и тройной.

Применение квантово-механических теорий для описания молекулярных структур предполагает предварительное их исследование тонкими современными экспериментальными физическими методами.

5.4. Молекулы с неполярной и полярной ковалентной связью

В зависимости от характера распределения электронной плотности между ядрами атомов различают неполярную и полярную связь. Если электронное облако, образованное общей парой элект-

тронов, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов, то такая связь носит название *неполярной* или *гомеополярной*. Неполярная связь образуется между атомами одного и того же элемента. Молекулы H_2 , F_2 , N_2 , O_2 и т. п. неполярны, центры тяжести положительных и отрицательных зарядов у них совпадают. Связь между атомами разных элементов всегда в известной мере полярна. Это обуславливается различием электроотрицательностей атомов и их размерами. По Полингу, с увеличением разности электроотрицательностей атомов элементов растет степень ионности связи. В оксидах щелочных металлов, например, степень ионности велика, а в Cl_2O_7 — незначительна, связь ($Cl-O$) близка к неполярной. В образующихся полярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Так, в молекулах галогеноводородов ($H-Г$) общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательных атомов галогенов ($Г$), что приводит к появлению у них эффективного отрицательного заряда ($H^{+\delta}-Г^{-\delta}$), в $H^{+0,2}-Cl^{-0,2}$ в единицах заряда электрона. Следовательно, молекулы галогеноводородов и им подобные структуры являются диполями; они полярны, состоят из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов ($+\delta$ и $-\delta$), находящихся на расстоянии l — длины диполя. Количественной мерой полярности молекулы служит момент диполя $\mu = el$, где l — расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле (длина диполя) имеет значение порядка размера атома 10^{-10} м; e — заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Моменты диполя молекул выражают в Кл·м.

Момент диполя двухатомной молекулы АВ характеризует момент диполя ее связи, который тем больше, чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов и меньше их радиусы. У галогеноводородов момент диполя связи увеличивается в ряду $HI - HBr - HCl - HF$.

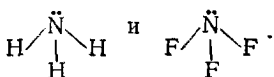
В многоатомных молекулах (AB_2 , AB_3) каждая связь может иметь свой момент диполя; общий момент диполя молекулы равен векторной сумме моментов всех ее двухцентровых связей. Момент диполя принимают направленным от положительного конца диполя к отрицательному (вектор направлен от $+$ к $-$). По общему измеряемому моменту диполя трудно определить моменты отдельных двухцентровых связей, но наличие или отсутствие момента диполя у многоатомных молекул, а также его величина позволяют судить о геометрическом строении молекул, обсуждать направление смещения электронных облаков.

Рассмотрим примеры молекул CO_2 , SO_2 , NH_3 , NF_3 .

Суммарный момент диполя молекулы CO_2 равен нулю, а молекулы SO_2 $5,38 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Это указывает на линейное строение CO_2 и угловое SO_2 . У молекулы CO_2 моменты диполя обеих двухцентровых связей должны быть равны и противоположны по направлению, только в таком случае они при линейной структуре молекулы полностью компенсируют друг друга: $O \equiv C \equiv O$, $\mu = 0$.

Структура молекул NH_3 и NF_3 аналогична; они содержат валентные

неподеленные электронные пары



которые вносят значительный вклад в суммарный молекулярный момент диполя. На рис. 5.3 показано, что гибридные электронные облака смещены от ядра. Сравнительно небольшой суммарный момент диполя NF_3 можно понять, если учесть, что момент диполя каждой двухцентральной связи $\text{N}-\text{F}$ направлен к более электроотрицательному атому фтора ($\text{N} \rightarrow \text{F}$). Относительная электроотрицательность по Полингу для F 4,0; для N 3,0 и для H 2,1. В молекуле NH_3 момент диполя каждой двухцентральной связи $\text{N}-\text{H}$ направлен к азоту ($\text{N} \leftarrow \text{H}$). Следовательно, в NH_3 момент диполя каждой двухцентральной связи одинаков по знаку с моментом неподеленной электронной пары, а в NF_3 он противоположен. Поэтому векторные суммы моментов двухцентральных связей в молекулах NH_3 и NF_3 различаются. В молекуле NF_3 имеет место компенсация моментов диполя связей $\text{N} \rightarrow \text{F}$ противоположно направленным моментом диполя неподеленной пары электронов атома азота, в молекуле же NH_3 подобной компенсации не происходит, направление моментов диполя одинаково, вектор суммарного момента диполя значительно выше.

Одной из особенностей ковалентной связи является ее *поляризуемость*.

Это свойство отражает изменение распределения электронной плотности в пространстве между ядрами атомов под воздействием внешнего электрического поля окружающих молекул, ионов. Неполарные молекулы при поляризации приобретают момент диполя, а у полярных молекул он увеличивается. Моменты диполя молекул, возникающие под действием внешнего электрического поля, называются *наведенными, индуцированными*. После прекращения действия внешнего электрического поля индуцированные (наведенные) диполи исчезают, постоянный момент диполя молекул сохраняется.

Связывающее электронное облако, как отмечалось, всегда смещается в сторону более электроотрицательных атомов, что приводит к возникновению эффективных зарядов. Положительный эффективный заряд (положительная поляризация) возникает у атома элемента с пониженной электронной плотностью; отрицательный эффективный заряд (отрицательная поляризация) у атома с повышенной электронной плотностью, к которому сместилось электронное облако, как в молекуле HCl ($\delta_{\text{H}} = +0,2$; $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$ заряда электрона). Используя величины электроотрицательностей атомов элементов, можно судить о *степени окисления* (окислительном числе) атомов в молекуле как вероятности и глубине поляризации.

Степень окисления обычно характеризуют числом электронов, смещенных от менее электроотрицательного атома элемента (положительная степень окисления) к более электроотрицательному (отрицательная степень окисления). Индекс 0 обозначает нулевую степень окисления (H_2^0 , N_2^0 , O_2^0 и т. п.); знаки $+$ и $-$ указывают на положительную и отрицательную степень окисления — связь поляризована. В отличие от обозначения зарядов ионов [Ba^{2+} , $(\text{PO}_4)^{3-}$ и т. п.] знаки $+$ и $-$ при обозначении степени окисления ставят

перед соответствующей цифрой, которую пишут над символом элемента ($\overset{+1}{K}\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O}_3$). Сумма степеней окисления атомов в молекуле должна быть равна нулю. Степени окисления атомов элементов — обычно целочисленные величины (+2, +3, -2, -1). Атомы одного и того же элемента в молекуле могут иметь неодинаковые связи, поэтому их степени окисления по связям (знаки поляризации) будут различными, например у углерода в молекуле $H_2C-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N \end{matrix}$ и в других молекулах.

Степень окисления атома элемента нельзя отождествлять с валентностью атома и зарядом иона. Термины «отрицательная» и «положительная» валентность не употребляются. Валентное число знаков не имеет.

Как правило, высшая степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической системе (см. 4.5). При использовании понятия «степень окисления» все связи условно приходится считать ионными. Это понятие далеко не всегда отражает действительный характер и степень поляризации атома. Так, поляризация иода в HI и NaI различна, а степень окисления атома принимается в обоих случаях равной -1. Подобные факты не исключение. Несмотря на известную условность понятия «степень окисления», оно полезно и получило широкое распространение в химической литературе.

Степень поляризации может существенно изменяться. При максимально возможном смещении связывающего электронного облака ионность связи для молекул данного соединения достигает предельного значения. Следовательно, неполярная и ионная связи — это крайние случаи полярной связи.

5.5. Ионная связь

Для ковалентных соединений, как неоднократно отмечалось, характерны насыщенность и направленность связи. У ионных соединений определяющее значение имеют не насыщенность и направленность связи.

Ионная связь осуществляется в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, электрическое поле которых имеет сферическую симметрию, равномерно распределяется в пространстве и не обладает направленностью. При образовании связи между двумя противоположно заряженными ионами сохраняется возможность электростатического взаимодействия и с другими ионами, проявляется ненасыщаемость связи.

Ионные соединения при обычных условиях являются кристаллическими веществами (см. 5.10).

Подразделение веществ на ковалентные и ионные относительно, так как даже в галогенидах щелочных металлов нет полного перехода электрона (смещения электронного облака) от атомов металлов к атомам галогенов, эффективный заряд их имеет порядок

0,9 заряда электрона (у NaCl—0,94). Говорить о «чисто» ионной связи в соединениях нет оснований, особенно если рассматривать оксиды и сульфиды. Возможно лишь максимальное смещение связывающего электронного облака.

Так как в соединениях с ионной связью каждый ион находится в электрическом поле ионов противоположного знака, происходит их взаимная поляризация и деформация. Поляризуемость определяется электронной структурой, зарядом и размерами иона. Поляризуемость анионов выше поляризуемости катионов.

Наибольшее поляризующее воздействие оказывают катионы большего заряда и меньшего размера; оно значительно, например, для 18-электронных катионов *d*-элементов (Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} и др.). Сильным поляризующим действием обладает ион водорода H^+ .

Двусторонний эффект поляризации ионов весьма заметно влияет на свойства образуемых ими соединений (см. 9.3).

5.6. Металлическая связь

Свойства металлов отражают особенности электронной структуры атомов и специфику взаимодействия их в кристалле (см. 5.10). Для металлов типичны большая электрическая проводимость и теплопроводность, металлический блеск, пластичность, образование сплавов и другие свойства. Металлы переходных элементов существенно отличаются от непереходных.

Кристаллические решетки металлов имеют высокие координационные числа атомов (ионов), которые определяются числом ближайших соседей, окружающих данный атом (см. 9.1). Большинство металлов кристаллизуются в структурах плотнейших упаковок — гексагональной (Mg, Be, Cd, Zn и др.) или гранецентрированной кубической (Cu, Ag, Au, Al, Ni и др.). Такие структуры характерны для кристаллов, образованных сферическими частицами одинакового размера (рис. 5.11), координационное число для них равно 12, степень заполнения пространства составляет ~74%. Щелочные металлы, а также V, Cr, W и другие имеют кубическую объемно центрированную решетку, координационное число равно 8. Атомам металлов свойственны небольшие энергии ионизации, наименьшие для атомов щелочных металлов, и положительные степени окисления (см. 4.5).

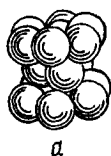
Так как координационные числа атомов в кристаллических решетках металлов высоки, а внешних валентных электронов мало, орбитали атомов щелочных элементов представлены всего одним электроном (Li — $1s^2 2s^1$, Na — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и т. д.), и применение метода ВС при рассмотрении структуры металлов встречает огромные трудности.

Ионная связь между атомами одного и того же металла маловероятна.

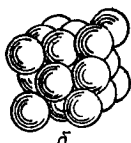
Перечисленные и другие факты говорят о наличии между атомами металлов качественно особого вида химической связи — *металлической связи*.

Весьма высокие для металлов значения электрической проводимости указывают на значительную подвижность электронов в пространственной металлической структуре («модель свободных электронов»). Свободные валентные электроны в металлах, перемещаясь по энергетически доступным орбиталиям, осуществляют не локализованную ненаправленную химическую связь между атомами и определяют электрическую проводимость металла.

Металлическая связь — это не локализованная химическая связь. Выражение «свободные электроны» следует понимать в том смысле, что они могут перемещаться по металлу, но



а



б

Рис. 5.11. Пространственное заполнение кристалла сферическими частицами при наиболее плотной упаковке:

а — в гексагональной решетке, б — в гранцентрированной кубической решетке

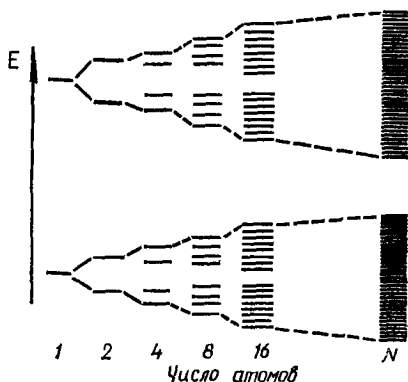


Рис. 5.12. Образование энергетических зон при взаимодействии атомов

вие подвижных электронов обеспечивает устойчивость кристалла и определяет его механические свойства.

Металл, таким образом, рассматривается как плотно упакованная структура из катионов, погруженных в «электронный газ» (газ Ферми).

Для описания металлической связи как единого коллектива взаимодействующих частиц в твердом теле применяют *зонную теорию кристаллов*. В основу зонной теории проводимости металлов, а также других кристаллических тел (см. 5.10) положены по существу два принципиальных вывода из квантово-механических представлений: энергия электронов в металле (твердом теле) может принимать только дискретные значения; распределение электронов по уровням энергии подчиняется квантовой статистике Ферми — Дирака, удовлетворяющей принципу Паули.

Нельзя, конечно, рассматривать «электронный газ» похожим на обычные газы. Распределение молекул идеальных газов по энергиям (см. 1.9) в отличие от газа Ферми («электронного газа») описы-

вается законом распределения Больцмана. Здесь качественно иные, хотя и статистические, закономерности.

Допустим, что при образовании кристалла к некоторому первичному атому присоединяются один атом за другим. Взаимодействие двух атомов, как следует из метода МО, приводит к перекрыванию атомных орбиталей и образованию связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей. Каждое атомное энергетическое состояние расщепляется, таким образом, на два. При взаимодействии последующего числа атомов и разрастания центра кристаллизации до многоатомной системы, включающей N атомов (N в макротеле массой в 1 г равно 10^{22} — 10^{23} атомов), вместо каждого первоначального энергетического уровня атома получается целая энергетическая зона (полоса), в которую входят N близко расположенных дискретных энергетических уровней (рис. 5.12) с весьма малым различием по энергии (порядка 10^{-22} эВ).

Молекулярные орбитали энергетической зоны заполняются двумя электронами в соответствии с принципом Паули. Зону, которую занимают валентные электроны, осуществляющие связь, называют *валентной*, внутренние орбитали атомов практически не перекрываются. Свободная зона, расположенная над валентной, называется *зоной проводимости*.

При образовании, например, кристаллов щелочных металлов валентная зона атомов формируется из N внешних s -электронов, которые занимают $N/2$ энергетических уровня (по два электрона на уровне). В щелочных металлах валентная зона занимает половину имеющихся энергетических уровней (во внешнем s -подуровне содержится один валентный электрон), остальные уровни не заполнены, они образуют зону проводимости. В непосредственной близости от валентной зоны находится зона проводимости. Это характерно для металлов. В эту зону могут легко переходить электроны под действием электрического поля и обеспечивать электрическую проводимость металла.

В кристаллах щелочно-земельных металлов ($\dots s^2 p^0$) при взаимодействии атомов металлов перекрываются s - и p -орбитали, в результате зона проводимости примыкает также к валентной зоне, и металлы обладают высокой проводимостью.

Металлическая связь ярко проявляется в щелочных и щелочно-земельных металлах. В металлах переходных элементов образование энергетических зон и наличие металлической связи определяется перекрыванием s -, d - и p -орбиталей. Но химическая связь в металлах d - и f -элементов не является только металлической связью; их специфические свойства (высокие энергии связи атомов и энергии атомизации, высокие температуры плавления и кипения) не исключают возможного возникновения направленной связи с перекрыванием d -орбиталей.

5.7. Химическая связь и свойства веществ

Из тех данных, с которыми мы познакомились при характеристике типов связи, следует, что специфика химической связи является важнейшим фактором, определяющим физико-химические свойства веществ (см. 5.10). Так, комплекс свойств металлических тел глубоко взаимосвязан с металлической связью. Многие свойства сплавов и соединений металлов *d*- и *f*-элементов (гидридов, боридов, карбидов, нитридов, оксидов и др.) не могут рассматриваться без учета возможной у них доли металлической связи. Сравнительно легко отличить свойства соединений с преобладанием ковалентной или ионной связи. К соединениям ковалентного типа относятся углеводороды, разнообразные другие органические вещества, Cl_2O_7 , PCl_3 , PCl_5 и т. п. Значительная доля ковалентной связи содержится в молекулах галогенидов, оксидах и сульфидах переходных металлов.

Связь между ковалентными молекулами в веществах значительно слабее, чем между ионами, поэтому соединения со значительной долей ковалентности часто летучи. Интересно, что UF_6 — бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется и превращается в газ при невысокой температуре (при $56,5^\circ\text{C}$ давление пара достигает 101 кПа). Соединения, в которых преобладает доля ионной связи (NaCl , KCl , CaCl_2 и т. п.), в отличие от ковалентных обычно имеют более высокие температуры плавления, кипения и малолетучи. Хорошим примером является переход от AlF_3 к BF_3 . В силу большей электроположительности Al связь Al—F в значительной степени ионная и температура плавления фторида алюминия высокая (1040°C), хотя и меньше, чем у MgCl_2 (1400°C). Бор же более электроотрицателен, чем алюминий, степень ковалентности связи B—F намного выше, а температура плавления фторида бора значительно ниже (-127°C), что типично для молекулярных соединений.

Соединения с ионной связью плохо растворяются в неполярных растворителях (тетрахлориде, бензоле и др.), растворы их в воде обнаруживают электрическую проводимость. Галогениды металлов *d*-элементов и ряда неметаллов могут подвергаться в воде сильному гидролизу (см. гл. 8). Ковалентные соединения плохо растворимы в воде, но сравнительно хорошо растворимы в неполярных растворителях.

Полярность связи имеет важное значение в ион-молекулярном и межмолекулярном диполь-дипольном взаимодействии.

Многочисленные примеры дифференциации химической связи в молекулах и ее отражение на свойствах веществ дают комплексные соединения (см. гл. 9).

5.8. Межмолекулярные взаимодействия

При взаимодействии атомов по разным механизмам образуются соответствующие простейшие двухатомные и более сложные ковалентные молекулы (неполярные и полярные), структуры с ионной и металлической связью.

Взаимодействие между образовавшимися молекулами в конечном итоге приводит к образованию фаз (см. 1.7, 2.1), которые в зависимости от агрегатного состояния, состава и структуры веществ обладают определенными индивидуальными свойствами. Для объяснения свойств реальных газов Ван-дер-Ваальс впервые (1873) стал учитывать их возможное межмолекулярное взаимодействие (см. 1.9). Межмолекулярные силы поэтому называют обычно *силами Ван-дер-Ваальса*. Природа этих сил определяется электростатическим взаимодействием диполей (см. 5.4), механизм возникновения которых для разных веществ индивидуален.

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического небольшими энергиями (от долей кДж/моль до $\sim 15-20$ кДж/моль, тогда как энергии химических связей, например ковалентной связи, $\sim 150-400$ кДж/моль), отсутствием специфичности и насыщенности, проявляется на сравнительно больших расстояниях (порядка $0,4-0,7$ нм). Силы Ван-дер-Ваальса действуют при сжижении газов, их кристаллизации, физической адсорбции (поглощение газов и жидкостей поверхностями раздела без образования химических поверхностных соединений) и т. д.

Энергия притяжения, вызываемая силами Ван-дер-Ваальса, может быть в общем случае представлена в виде суммы нескольких эффектов (рис. 5.13), связанных с той или иной особенностью в характере взаимодействующих молекул:

$\Sigma U = U_{ор} + U_{инд} + U_{дисп.}$

где $U_{ор}$ — ориентационный эффект; $U_{инд}$ — индукционный эффект; $U_{дисп.}$ — дисперсионный эффект.

Ориентационное взаимодействие (эффект В. Кеезома, 1912) проявляется в случае полярных молекул (диполь-дипольное взаимодействие). Электростатическое взаимодействие полярных молекул (рис. 5.13, а) тем значительнее, чем больше момент диполя молекул; притяжение между ними быстро уменьшается с расстоянием r . Повышение температуры также ослабляет диполь-дипольное взаимодействие, так как взаимная ориентация молекул при этом становится затруднительной.

Неполярная молекула деформируется под действием полярной (рис. 5.13, б). Возникший при этом диполь неполярной молекулы увеличивает в свою очередь диполь полярной молекулы, происходит *индукционное взаимодействие* (эффект Дебая, 1920). Энергия этого взаимодействия возрастает с увеличением моментов диполя, от температуры не зависит, уменьшается с расстоянием.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона, 1930) обусловлено притяжением молекул за счет возникновения у них мгновенных микродиполей. Молекула — это динамическая система с по-

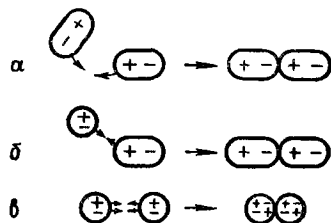


Рис. 5.13. Схема взаимодействия между молекулами:

а — ориентационное, б — индукционное; в — дисперсионное

стоянным движением электронов и колебанием ядер. В процессе временного смещения электронных облаков относительно ядра происходит возникновение временных микродиполей (рис. 5.13, в), которые периодически очень быстро меняются по величине и направлению. При сближении молекул движение микродиполей перестает быть независимым; они взаимно ориентируются, чаще обращаются друг к другу противоположно заряженными полюсами, взаимодействуют, происходит притяжение молекул.

Дисперсионное взаимодействие универсально, действует между молекулами любого вещества, но является единственным между молекулами неполярных веществ (инертные газы, водород, метан и т. п.). Оно легко нарушается тепловым движением частиц, поэтому неполярные вещества имеют низкие температуры сжижения и кристаллизации.

Рассмотрим для примера полярное (HCl) и неполярное (CH₄) вещества. Вклад составляющих эффектов в общую энергию (кДж/моль) взаимодействия будет следующий:

$$\begin{aligned} \sum U_{\text{HCl}} &= U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} = 2,8 + 0,8 + 15,8 = 19,4; \\ \sum U_{\text{CH}_4} &= U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} = 0 + 0 + 17,6 = 17,6. \end{aligned}$$

Отметим, что относительное значение каждого из слагаемых эффектов зависит в основном от двух свойств взаимодействующих молекул — их полярности и деформируемости. При увеличении полярности и деформируемости молекул доля ориентационного и индукционного взаимодействия между ними возрастает. Вклад индукционного взаимодействия при этом менее значителен. На усиление дисперсионного взаимодействия заметно влияет деформируемость молекул.

5.9. Водородная связь

М. А. Ильинский (1887) высказал и обосновал мысль «о двойственном характере водорода» в межмолекулярной и внутримолекулярной связи, заложив этим самым основы учения о водородной связи.

Связь через водородный атом, когда он соединен с сильно электроотрицательным атомом элемента, получила название *водородной связи*. Водородную связь (Н-связь) обозначают в формулах тремя точками: А—Н...В, где В — атом сильно электроотрицательного элемента той же или другой молекулы, с которым осуществляется водородная связь, А — атом электроотрицательного элемента; между атомом А и водородом имеет место обычная ковалентная связь. В Н-связи наряду с электростатическим взаимодействием, как показано в работах Н. Д. Соколова, В. П. Булычева, Х. Ротайчака, А. Е. Луцкого и других, возможен вклад донорно-акцепторной связи (донор неподеленной электронной пары — атом электроотрицательного партнера В, акцептор — Н⁺) и сдвиг электронной плотности в направлении от В к А. Перераспределение электронной плотности при образовании структур с водородной связью может, по-видимому, во многом определять их свойства.

Специфика водородной связи определяется малыми размерами и особыми свойствами положительно поляризованного атома водорода (протона Н⁺), его возможностью близко подходить к электрон-

ной оболочке атома В — партнера, перекидывать «мостик» к атому А, связывать взаимодействующие молекулы в единый комплекс.

Природа Н-связи сложна и продолжает изучаться. Применяются физические методы исследования (рентгеноструктурный анализ, нейтроннографический метод, ЯМР, инфракрасная спектроскопия и др.) и квантово-химические расчеты. Важное значение имеет влияние среды на строение комплексов и процессы миграции протона.

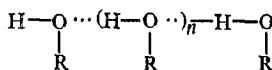
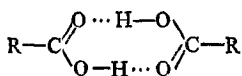
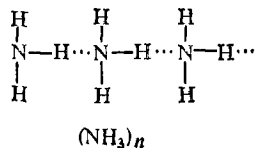
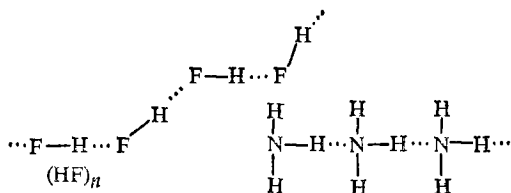
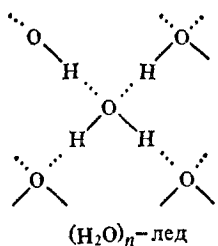
Образование Н-связи (подвижного водородного мостика между атомами А и В) сопровождается выделением энергии в пределах примерно от 10 до 40 кДж/моль. Н-связь отличается от ван-дер-ваальсовой связи своей направленностью и насыщаемостью, что приближает ее к ковалентной связи.

Водородная связь имеет известное сходство с мостиковыми связями, осуществляемыми атомами водорода в диборане (см. выше).

В Н-связи водородный мостик может связывать не любые два атома. Наиболее ярко выражена эта способность у атомов сильно электроотрицательных элементов — F, O и N, значительно слабее у хлора и серы. В некоторых случаях водородная связь образуется с участием связи C—H. Между гидридами элементов второго периода HF, H₂O, NH₃, которые являются сильно полярными молекулами, а также атомными группами (—OH, —NH₂, —NH—CO— и т. п.), содержащими водород, существует взаимодействие, оказывающее значительное влияние на свойства образующихся структур.

Водородный мостик может располагаться строго посередине между двумя сильно отрицательными атомами, например в дифторид-поне F—H...F (симметричное расположение), а также смещаться к атому, который имеет большую электроотрицательность (несимметричное расположение).

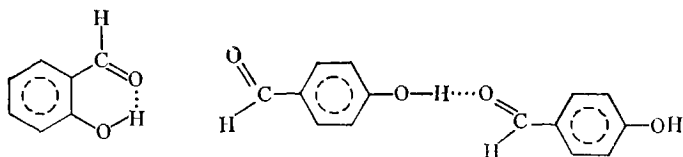
Водородная связь между атомами А и В двух различных молекул — межмолекулярная водородная связь — приводит к ассоциации молекул, проявляется в аномально высоких температурах кипения, плавления и других свойствах образовавшихся веществ. Из примеров таких соединений приведем схемы (H₂O)_n, (HF)_n, (NH₃)_n, карбоновых кислот и спиртов:



Донорно-акцепторная схема водородной связи, как указывают К. Е. Яцимирский и другие ученые, хорошо согласуется со строением кристаллов льда: атомы кислорода находятся в тетраэдрическом окружении водородных атомов, создается неплотная структура. Молекула H_2O имеет две неподеленные пары электронов и два водородных атома, что оптимально по сравнению с NH_3 и HF . У NH_3 — три атома водорода и одна неподеленная пара, у HF — три неподеленные пары и один атом водорода. Температура кипения воды поэтому выше, чем аммиака и фтороводорода, хотя фтор более электроотрицателен, чем кислород.

Наличием прочных водородных связей у фтороводородной кислоты (энергия связи $F-H \cdots F^-$ равна 113 кДж/моль) объясняется то, что эта кислота (в отличие от HCl , HBr и HI) не является сильной кислотой.

При образовании внутримолекулярной водородной связи молекула теряет способность к межмолекулярной ассоциации. Например, отсутствует ассоциация у салицилового альдегида и наблюдается у изомерных *m*- и *p*-оксисбензойных альдегидов, у которых нет внутримолекулярной H -связи:



Значение водородной связи, которая широко распространена, велико в биологических и химических процессах. Существование H -связи в воде определяет благоприятные условия для жизни на Земле. Эта связь существенна для структуры белков и многих других веществ, необходимых для всего живого. Возможность образования H -связи параллельно с обычными валентными связями необходимо всегда учитывать при изучении строения веществ и их реакционной способности. Возникновение H -связей, которое облегчает перенос протона, имеет существенное значение в кислотно-основном катализе, окислительно-восстановительных и многих подобных и важных в науке и технике процессах. Не случайно так многочисленны в последние годы исследования, посвященные вопросам природы и механизма действия водородной связи.

5.10. Конденсированное состояние вещества

Агрегатные состояния вещества (твердое, жидкое, газообразное, плазменное) являются проявлением качественно различного характера движения микрочастиц и взаимодействия между ними в зависимости от внешних условий.

Твердое и жидкое состояние объединяют общим названием — *конденсированное состояние вещества*.

Жидкое состояние вещества. В жидкостях (см. также гл. 8) наблюдается «ближний порядок» в расположении частиц. Вокруг каж-

дой молекулы существует определенная взаимная местная ориентация окружающих частиц. Еще в 30-х годах Я. И. Френкель выдвинул идею, что жидкость — это разупорядоченное твердое тело, в котором продолжает существовать ближний порядок. Взгляды Френкеля получили всестороннее развитие и экспериментальное подтверждение.

Тепловое движение в жидкостях происходит в виде непрерывных сочетаний колебательного и трансляционного (поступательного) движений частиц. Поэтому в отличие от кристаллов (твердых тел) в жидкостях наблюдаются временные состояния равновесия.

При нагревании взаимодействие между частицами жидкости ослабевает, структура ее изменяется, поверхностное натяжение уменьшается. Д. И. Менделеев (1860) установил *критическую температуру*, выше которой независимо от давления вещество не может находиться в конденсированном состоянии и существует только в газообразном.

Твердое состояние вещества. *Кристаллическое состояние* вещества характеризуется строго определенной ориентацией частиц относительно друг друга и анизотропией (векториальностью) свойств, когда свойства кристалла (теплопроводность, прочность на разрыв и др.) неодинаковы в разных направлениях.

При рассмотрении кристаллического состояния вещества необходимо учитывать такие явления, как образование аллотропных модификаций простых веществ, изоморфизм и полиморфизм (см. I.11).

Твердые некристаллические (не упорядоченные) вещества называют *изотропными* (равносвойственными), *аморфными*; они обладают одинаковыми свойствами по всем направлениям. Аморфные вещества в отличие от кристаллических, которые имеют определенную температуру плавления, характеризуются и плавяло размягчения. Они обнаруживают текучесть — меняют свою форму при воздействии нагрузок. Аморфные тела обычно рассматривают как переохлажденную жидкость с очень большой вязкостью.

Структура аморфных тел характеризуется ближним порядком, структура кристаллов — дальним. В кристаллах упорядоченность частиц, их повторяющееся расположение, сохраняется во всем объеме. Типичные представители аморфных веществ — смолы, включая янтарь, природные битумы, силикатные стекла, полученные при быстром охлаждении их расплавов, и другие тела.

Открыто также *жидко-кристаллическое* состояние вещества, называемое обычно *жидкими кристаллами* (Ф. Рейнитцер, 1883). Жидкие кристаллы чаще встречаются у органических веществ. Первыми известными веществами из них были холестерин-бензоат, *пара*-азоксифенетол, *пара*-азоксианизол.

Жидко-кристаллическое состояние вещества является промежуточным (мезоморфным) между кристаллическим и жидким, подразделяется по степени упорядоченности. В жидких кристаллах наблюдается анизотропность физических свойств. Интересно у них ориен-

тированное проявление диамагнитных свойств в магнитном поле. Оптические свойства их сильно зависят от незначительного изменения внешних условий; специфичны и другие свойства. Жидкие кристаллы широко применяются в различных областях современной техники, биологии и медицины.

Форму кристаллов изучают в *кристаллографии*; в *кристаллохимии* большое внимание уделяется природе химических связей между частицами. Кристаллография и кристаллохимия изучаются в курсах геохимии, геологии, минералогии, металлургии и др.

Кристаллическое твердое состояние вещества устойчиво и характерно для большинства соединений. Минералы земной коры —

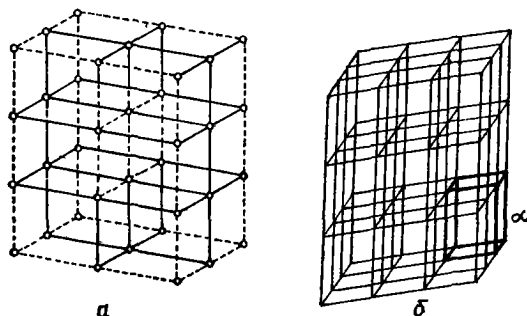


Рис. 5.14. Пространственная решетка:
а — общий вид, б — кристаллическая ячейка α в пространственной решетке

алмаз, изумруд, жемчуг, рубин, сапфир, аквамарин и другие — имеют кристаллическое строение, они очень красивы.

В кристаллах частицы (атомы, молекулы, ионы) расположены строго закономерно, образуют правильную *решетку*. Места, где находятся микрочастицы, называют *узлами* решетки. Наименьшая часть решетки, которая передает все характерные особенности ее структуры, получила название *элементарной ячейки* (рис. 5.14). В трехмерном пространстве элементарной ячейкой может быть только параллелепипед с ребрами a, b, c и углами α, β, γ .

Одной из важных величин, характеризующих кристалл, является константа d ; она равна ближайшему расстоянию между центрами двух соседних частиц в элементарной ячейке. В справочниках приводятся *эффективные* (кажущиеся) радиусы частиц. Они показывают, до каких пределов могут сближаться центры частиц при образовании кристаллов. Константа d равна сумме эффективных радиусов двух соседних частиц: $d=r_1+r_2$. В случае однородных частиц $d=2r_{эфф}$, а $r_{эфф}=d/2$. Если мы имеем соединение (NaF , NaCl или др.) и знаем эффективный радиус одного из двух связанных между собой ионов, то по разности $d-r_{эфф}$ можно определить неизвестный $r_{эфф}$ второго атома. Например, эффективный радиус F^- 0,133 нм, $d(\text{NaF})$, по данным рентгеноструктурного анализа 0,231 нм, тогда $r_{эфф}(\text{Na}^+)=0,231-r_{эфф}(\text{F}^-)=0,098$ нм.

Напомним, что значения эффективных радиусов атомов и их ионов взаимосвязаны с местом элемента в периодической системе (см. 4.2 и 4.5).

При характеристике кристалла существенно знать также и координационное число решетки (см. 5.6).

Правильная геометрическая форма является не единственным признаком кристаллической структуры. Она может внешне искажаться в процессе неблагоприятных условий роста кристалла. При идентификации веществ руководствуются также следующими законами:

закон постоянства граничных углов (Ромэ-де-Лиль, 1783):

во всех кристаллах одного и того же вещества углы между соответствующими гранями постоянны, не зависят от размеров и происхождения данного кристалла;

закон целых чисел (Гаюи, 1784) (на нем основана система обозначения граней кристаллов):

грани кристалла всегда ориентированы в пространстве так, что отрезки, отсекаемые на трех координатных осях кристалла одной гранью, относятся к отрезкам, отсекаемым на тех же осях другой гранью, как целые числа.

Из закона Гаюи возможно определение любой грани кристалла.

Классификация кристаллических форм. Классификация кристаллов основана на определении степени их симметрии: плоскостей, осей и центра симметрии. А. В. Гадолин в работе «Вывод всех кристаллографических систем...» математически доказал (1867), что возможны 32 вида симметрии кристаллических форм.

Возьмем для примера куб (в форме куба кристаллизуется поваренная соль). На рис. 5.15 показано, как можно двумя способами распилить куб пополам так, что обе половинки составят зеркальное отображение друг друга. Плоскость распила (достаточно проделать это в воображении) называется плоскостью симметрии (p); она делит кристалл на две половины, которые относятся друг к другу как предмет к зеркальному изображению. В кубе мы можем найти девять таких плоскостей ($9p$). При вращении куба вокруг избранной оси на 360° (можно взять кристалл за две противоположные вершины вдоль одной из внутренних диагоналей) он трижды придет в положение, неотличимое от исходного; обнаруживается ось симметрии третьего порядка (L^3). Соединяя восемь вершин углов куба попарно, мы найдем в нем четыре такие оси ($4L^3$). Если куб взять за середины двух противоположных ребер, то на протяжении одного его поворота получим два совмещения (L^2). Но таких осей симметрии второго порядка в кубе шесть ($6L^2$). Взяв же при вращении куб за середины противоположных граней, найдем ось симметрии четвертого порядка (L^4), которая повторяется в кубе трижды ($3L^4$). В кубе имеется и центр симметрии (C) — это точка внутри кристалла, которая делит пополам отрезки, соединяющие тождественные точки кристалла.

Итак, исчерпывающей характеристикой куба с точки зрения его симметрии будут C , $9p$, $3L^4$, $4L^3$, $6L^2$ (обозначения даны по Гроту).

Около четверти всех изученных кристаллов принадлежит к кубической симметрии. На рис. 5.16 *а*, *б* представлены еще две модификации кубической симметрии: октаэдр (восьмигранник), форма кристаллов квасцов и самородной меди, и додекаэдр (двенадцатигранник), в природе представлен кристаллами граната и других

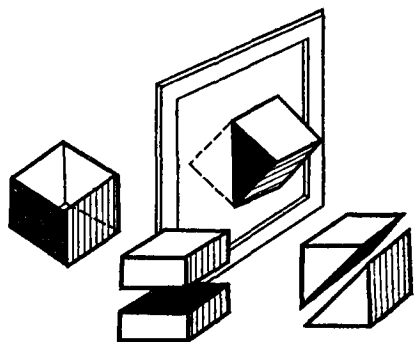


Рис. 5.15. Оси и плоскости симметрии в кубе

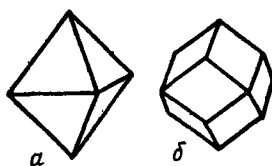


Рис. 5.16. Формы кристаллов: *а* — октаэдр, *б* — ромбический додекаэдр

минералов. У них обнаруживаются те же элементы симметрии, что и у куба.

Принадлежность кристалла к той или иной системе может быть определена относительной величиной и расположением осей симметрии. Для описания кристалла пользуются системой трех координатных осей, направленных вдоль ребер кристалла и имеющих длины a , b , c и углы α , β , γ между этими осями. В зависимости от равенства или неравенства между собой значений α , β и γ существуют семь видов *сингонии* (сходноугольности) кристаллических решеток. В 1848 г. О. Браве пришел к заключению, что достаточно всего четырнадцати типов элементарных ячеек, получивших название *трансляционных решеток Браве*, чтобы описать строение всех кристаллов, независимо от их состава.

На рис. 5.17 приведены семь видов сингонии основных кристаллических систем: триклинная, моноклинная и ромбическая (входят в низшую категорию); тетрагональная, гексагональная и ромбоэдрическая (входят в среднюю категорию); кубическая система — высшая категория.

Выдающийся отечественный ученый-кристаллограф, геолог, геометр Е. С. Федоров в работе «Симметрия правильных систем фигур» в 1891 г. и практически одновременно немецкий математик А. Шенфлис теоретически вывели 230 пространственных групп симметрии.

Изучение кристаллических структур в дальнейшем методом рентгеноструктурного анализа подтвердило достоверность теоретичес-

ких выводов Браве, Гадолина, Федорова, Шенфлиса и других ученых, изучавших формы кристаллов.

Полезную информацию о кристалле дает *энергия кристаллической решетки*. Она характеризует прочность решетки. Это та энергия, которую необходимо было бы затратить на разрыв всех связей между частицами в 1 моль вещества с последующим удалением их на бесконечно большое расстояние друг от друга. Заметим, что по абсолютным размерам «бесконечно большое расстояние» для микро-частиц кристалла имеет порядок долей единицы нанометра.

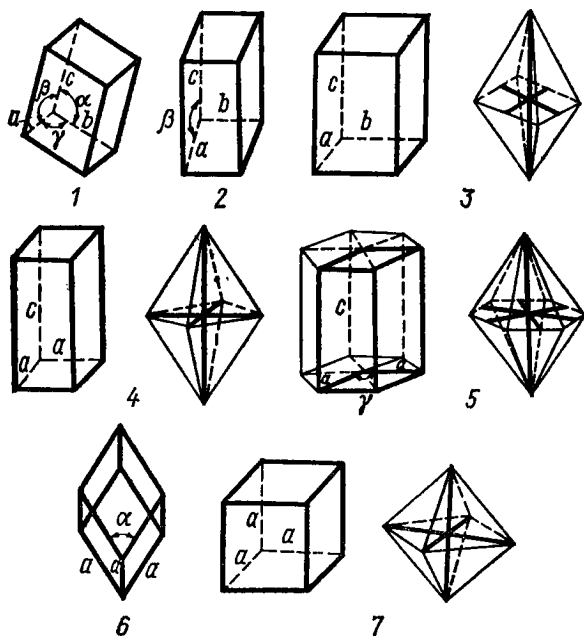


Рис. 5.17. Формы кристаллов семи основных систем:

1 — триклинная: $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; 2 — моноклинная: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$; 3 — ромбическая: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 4 — тетрагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 5 — гексагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; 6 — ромбоэдрическая: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; 7 — кубическая: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Энергия кристаллических решеток может быть вычислена теоретически и определена на основе экспериментальных данных. Удовлетворительные результаты для ионных бинарных соединений дают расчеты по уравнению А. В. Капустинского (1943):

$$U = 1071,33 = \frac{\omega_1 \cdot \omega_2}{R_k + R_a} \sum n \text{ (кДж/моль)},$$

где U — энергия кристаллической решетки; ω_1 и ω_2 — валентность катиона и аниона; R_k и R_a — их радиусы; $\sum n$ — «число ионов» в химической формуле.

Сопоставление расчетных данных по уравнению Капустинского с термодинамическими, полученными на основе цикла Борна — Габера, дает близкие величины энергии кристаллических решеток; для NaCl она, например, имеет порядок 800 кДж/моль.

Энергия кристаллических решеток для $\text{Э}^+\text{Г}^-$, полученная из экспериментальных данных (Э^+ — ионы щелочных металлов, Г^- — ионы галогенов), заметно уменьшается в ряду от Li^+ к Cs^- и от F^- к I^- . Так, для LiF она равна 1033 кДж/моль, а для LiI — 741, для CsF — 749, тогда как для CsI — 602 кДж/моль. Для соединений с многозарядными катионами, например $\text{Э}^{2+}\text{Г}_2^-$, где Э^{2+} — ионы щелочно-земельных металлов и d -элементов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} и др., она примерно в три раза больше. Следовательно, существенна роль радиусов ионов (с их увеличением U уменьшается), а при равных условиях — зарядности катионов.

Типы кристаллических решеток. Выше (см. 5.7) мы отмечали, что специфика химической связи является важнейшим фактором, определяющим физико-химические свойства веществ. Поэтому в зависимости от природы частиц в узлах кристаллических решеток и характера связи между ними различают следующие типы кристаллических решеток: металлические, ионные, атомные, молекулярные.

Кристаллические решетки, которые образуют металлы, называются *металлическими*. В узлах их находятся положительные ионы металлов, а свободные валентные электроны осуществляют нелокализованную химическую связь. Для металлических решеток, как указывалось (см. 5.6), характерны высокие координационные числа; большинство металлов кристаллизуется в структурах плотнейших упаковок — гексагональной и гранецентрированной кубической решетках с координационным числом 12, кубической объемно центрированной с координационным числом 8 (рис. 5.14 и 5.18).

Для металлов характерно образование сплавов (см. 1.7, 5.6), специфика которых обусловлена местом элементов в периодической системе. Для атомов d - и f -элементов следует учитывать комплекс их особых свойств (см. 3.10, 4.3—4.5). При образовании сплавов металлов проявляется металлическая связь и происходит кристаллизация вещества. Фазы, из которых состоят сплавы, могут быть твердыми растворами, химическими соединениями и системами с образованием эвтектики (см. 1.7).

На рис. 5.19 приведена кристаллическая решетка твердого раствора замещения на примере системы Ni—Cu. Оба эти металла имеют гранецентрированные кубические решетки, близкие радиусы атомов, некоторое сходство химических свойств, образуют фазы типа твердых растворов. Для образования твердых растворов замещения различия атомных радиусов должны быть минимальны (<15%). Атомы компонентов могут замещать друг друга в узлах решетки в любых количественных соотношениях. Сплав однороден.

Широко распространены твердые растворы внедрения с проявлением металлической связи, в которых размеры внедряющихся атомов сравнительно малы и не должны превышать размеры пространства между узлами кристаллической решетки основного компонента (размеры пустот, рис. 5.20), например металлов d -элементов. Так, атомы бора, углерода, азота могут располагаться в октаэдрических пустотах. В твердых растворах внедрения наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов.

Сплавы с образованием химических соединений между металлами (их называют также *интерметаллическими соединениями*) имеют сложные кристаллические структуры, отличающиеся, как правило, от структур исходных металлов.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся ионы, называются ионными (рис. 5.21). Связь между ионами обусловлена электростатическим взаимодействием и не имеет направленности. Координационное число определяется соотношением разме-

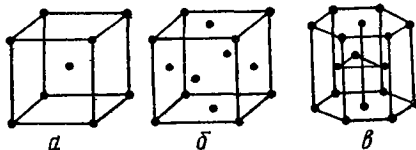


Рис. 5.18. Элементарные ячейки основных видов кристаллических решеток металлов:

a — гексагональной; *b* — гранецентрированной кубической; *в* — объемно центрированной кубической

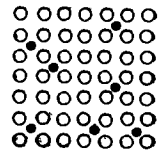
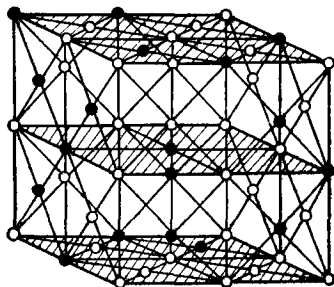
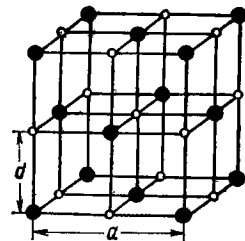


Рис. 5.20. Схема твердого раствора внедрения



○ — Ni ● — Cu

Рис. 5.19. Сплав Ni—Cu. Кристаллическая решетка твердого раствора замещения



○ — Na⁺ ● — Cl⁻

Рис. 5.21. Элементарная ячейка кристаллической решетки NaCl:

a — период повторяемости решетки, *d* — константа

ров и зарядов ионов. Ионные кристаллические решетки типичны для галогенидов, особенно фторидов, щелочных металлов (см. 5.5). Для подобных соединений характерны высокие температуры плавления, малая летучесть, значительная твердость. Связи между ионами у них прочны. В кристаллах, содержащих многоатомные ионы (NO₃⁻, SO₄²⁻ и др., см. 9.1—9.3), твердость и температуры плавления значительно ниже. Например, у NaCl т. пл. 801 °С, а у NaNO₃ т. пл. 308 °С.

К атомным простейшим кристаллическим решеткам, в узлах которых размещаются атомы, ковалентно связанные между собой, относятся алмаз, графит, кремний, германий, α-олово (серая модификация) и др. Взаимная ориентация атомов у них опреде-

ляется направленным характером гибридных атомных орбиталей. Плотнейшая упаковка частиц, типичная для металлов, здесь отсутствует. Так, в решетке алмаза, которая типична для подобных структур, осуществляется sp^3 -гибридизация (σ -связи), каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, окружен четырьмя ковалентно связанными соседними атомами углерода (рис. 5.22). Координационное число равно 4. У графита слоистая решетка (рис. 5.23).

При анализе значений координационных чисел (K) атомных кристаллических решеток веществ элементов главных подгрупп

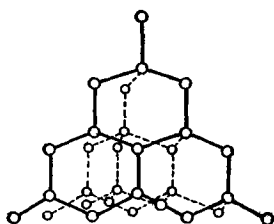


Рис. 5.22. Строение кристалла алмаза

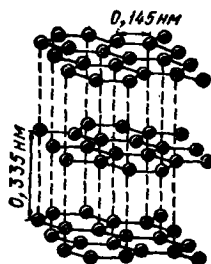


Рис. 5.23. Слоистая решетка графита

IV, V, VI, VII групп периодической системы можно применять правило Юм-Розери: $K=8-N$, где N — номер группы элемента [C, Si, Ge, Sn, Pb (черный), As, Sb, Bi, S, Se, Te, галогены]. Оно отражает стремление атомов элементов к образованию электронного октета. Свинец представляет исключение из этого правила; он кристаллизуется в решетке кубической плотной упаковки.

Атомные кристаллические решетки распространены и у ряда бинарных соединений: ZnS, CdS, SiC, BN, AlSb, AlN и др. Решетка ZnS (цинковой обманки) типична для алмазоподобных веществ; в ней наблюдается чередование атомов Zn с атомами S, образуются тетраэдрические структуры: каждый атом S окружен тетраэдрически четырьмя атомами Zn, и атом Zn — четырьмя атомами серы.

Атомные кристаллические решетки образуют и более сложные соединения — типа AB_n (SiO_2 , FeAsS, PtS₂, B₄C и др.).

Для ковалентных кристаллов характерны повышенные твердость, механическая прочность и температуры плавления.

Рассматривая природу химической связи в кристаллических решетках сложных веществ, следует учитывать, что только ковалентные или только ионные (однотипные — «чистые») связи и решетки маловероятны, определенная составляющая доли ионности или ковалентности неизбежна. Величина ее будет определяться свойствами компонентов, местом атомов элементов в периодической системе.

В атомных, как и в ионных кристаллических, решетках нет изолированных молекул. В этом специфика свойств веществ в кристал-

лическом состоянии. Мы должны учитывать, что строение вещества в разных агрегатных состояниях и условиях может претерпевать существенное изменение. Примером может служить такое вещество, как хлорид натрия. В кристаллическом состоянии он имеет ионную, а в газообразном — молекулярную структуру, обнаружены молекулы и ассоциаты NaCl.

В у з л а х м о л е к у л я р н ы х кристаллических решеток расположены молекулы, ковалентного типа, например CO_2 (рис. 5.24), связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. Когда из сил Ван-дер-Ваальса действуют только (или в основном) дисперсионные силы, которые обладают шаровой симметрией воздействия, то образующиеся кристаллы имеют гранецентрированную кубическую решетку (см. рис. 5.18, б). Вещества с молекулярной решеткой весьма распространены. К ним относятся кристаллические решетки H_2 , N_2 , O_2 , I_2 , P_4 , S_8 , SO_2 , HCl , SiF_4 , NH_3 , H_2O (лед — между молекулами H_2O проявляется водородная связь) и др. Молекулярные кристаллы образует и большинство органических веществ.

Многие неорганические вещества, образующие молекулярные кристаллы, имеют цепную и слоистую структуры (рассматриваются в химии элементов). Вещества с молекулярной кристаллической решеткой легкоплавки, заметно летучи, характеризуются небольшой твердостью.

Разнообразны и сложны а т о м н о - м о л е к у л я р н ы е соединения, в которых структурные единицы связаны межмолекулярными и межатомными связями. К ним относятся обезвоживаемые гидроксиды алюминия, цинка, титана и других *d*-элементов (см. 1.11). Образующаяся при этом твердая фаза в зависимости от условий дегидратации имеет переменный состав, включает в себя ряды твердых веществ, близких по составу, строению и массе. В пределах таких рядов близких химических соединений, мало отличающихся по составу и стехиометрии, кристаллическая структура может сохраняться — образуется область гомогенности (см. 1.7), имеет место «перерыв в непрерывности».

Высокомолекулярные соединения. Вещества, молекулярная масса которых превышает 10 тыс. и может достигать сотен тысяч и даже миллионов углеродных единиц (у. е.), относят к высокомолекулярным соединениям. Такие молекулярные гиганты, обладающие качественно особыми свойствами, называют *макромолекулами*. Свойства таких веществ весьма разнообразны и зависят от химической природы и особенностей молекулярной структуры, специфики межмолекулярного взаимодействия, условий синтеза. Эти вещества весьма многочисленны и дифференцированы по применению.

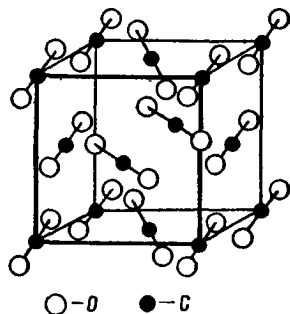


Рис. 5.24. Элементарная ячейка молекулярной кристаллической гранецентрированной кубической решетки CO_2

К важнейшим высокомолекулярным веществам растительного и животного происхождения относятся белки, крахмал, клетчатка (целлюлоза), природный каучук и др.

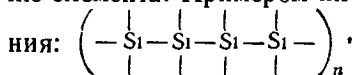
Синтетические высокомолекулярные вещества могут быть получены из низкомолекулярных веществ методами полимеризации или поликонденсации. К синтетическим высокомолекулярным веществам относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол, политетрафторэтилен (фторопласт-4), фенoplastы и многие другие.

Разнообразны *синтетические каучуки*: бутадиеновый, бутадиевстирольный, бутадиевнитрильный, хлоропеновый, бутилкаучук и др. Многочисленные каучуки и каучукоподобные материалы называются *эластомерами*.

Вулканизированный каучук называют *резиной*. При вулканизации за счет спин-валентных связей серы ($\dots 3s^2 3p^4 3d^0$) происходит «сшивание» цепеобразных макромолекул каучука.

Распространены *неорганические высокополимеры*. В зависимости от состава цепей их можно подразделить на гомоцепные и гетероцепные.

Гомоцепные высокополимеры построены из атомов одного и того же элемента. Примером их могут служить полисилиановые соединения:



В гетероцепных высокополимерах цепи макромолекул образованы чередующимися атомами или группами из двух или более атомов различных элементов, например $\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{M}-\text{O}- \\ | \end{array} \right)_n$, где M — В, Al, Ti, V, Bi, Nb и др. Подобные полимеры называют *элементоорганическими*. Примером таких полимеров являются силиконовые каучуки.

Неорганические высокомолекулярные соединения, как правило, отличаются от органических полимеров повышенной термостойкостью, большой прочностью, твердостью и другими положительными специфическими свойствами. К сожалению, некоторые из них недостаточно эластичны.

Зонная теория кристаллов. В зависимости от строения атомов и природы кристаллических решеток валентная зона и зона проводимости могут перекрываться или не перекрываться. В случае, когда зоны не перекрываются, между ними имеется энергетический разрыв, который называется *запрещенной зоной*. В зависимости от характера заполнения зон вещества подразделяют на проводники, полупроводники и диэлектрики (рис. 5.25). Различие между металлами и полупроводниками определяется прежде всего энергетическим состоянием электронов проводимости. Оно может быть охарактеризовано шириной запрещенной зоны, т. е. тем количеством энергии, которое необходимо затратить, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости. У металлов сразу же за валентной зоной идет зона проводимости (зона свободных электрон-

ных уровней), что позволяет электронам переходить на близкие свободные электронные уровни и обеспечивать высокую электрическую проводимость. В металлах (см. 5.6) запрещенная зона отсутствует. У полупроводников зона проводимости отделена от валентной зоны интервалом запрещенных энергетических уровней ΔE (в пределах от 0,1 до 3 эВ). Полупроводники с таким расположением уровней называются полупроводниками с *собственной проводимостью*; она свойственна индивидуальным веществам, освобожденным в необходимой степени от примесей (см. 1.10).

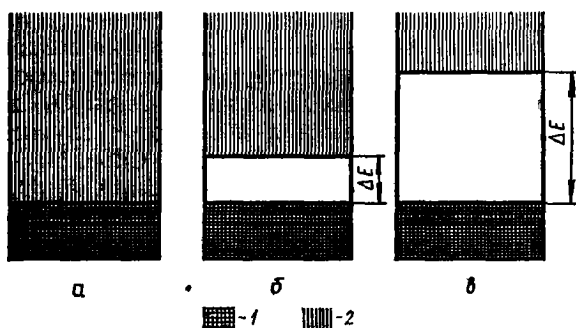


Рис. 5.25. Схема энергетических зон:

а — металл, б — полупроводник, в — диэлектрик; 1 — валентная зона; 2 — зона проводимости, ΔE — ширина запрещенной зоны

У диэлектриков ширина запрещенной зоны значительно больше, чем у полупроводников. Так, у алмаза $\Delta E = 5,7$ эВ. Деление вещества на полупроводники и диэлектрики во многом условно. Удельная электрическая проводимость полупроводников лежит в обширной области — от 10^3 до 10^{-10} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, у изоляторов она меньше (10^{-10} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$), у проводников больше (10^3 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

В полупроводниках для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется сравнительно небольшая энергия, восполняемая при освещении, нагревании и другом воздействии. При этом каждый покидающий валентную зону электрон оставляет «дырку» в одном из ее подуровней. Дырка — это вакансия, отсутствие электрона на том подуровне, где он должен был бы быть. Под действием внешнего электрического поля место этой «дырки» занимает соседний электрон, оставляя «дырку» на своем прежнем месте. В процессе подобных перемещений получается, что «дырка» совершает движение от плюса к минусу (к катоду), отражая тем самым свойства положительного заряда. Следовательно, перенос электричества в полупроводниковых веществах осуществляется как электронами, перешедшими в зону проводимости, так и перемещением «дырок» в валентной зоне. Для одних полупроводников более характерна *электронная проводимость*, это *полупроводники n-типа* (от латинского «негативе» — отрицательный, этим подчеркивается, что носителями тока являются отрицательные частицы —

свободные электроны); для других полупроводников «дырочная проводимость» — это полупроводники *p*-типа (от лат. «позитиве» — положительный).

Хотя и в полупроводниках *n*-типа имеется некоторое количество «дырок», но их роль здесь второстепенна; они в этом случае не являются основными носителями тока.

Полупроводники — это обширный класс веществ. Полупроводниковыми свойствами обладают простые вещества: В, С (в виде графита), Si, Ge, Sn (α -модификация), P, As, Sb, S, Se, Te, I. К полупроводникам относятся оксиды и сульфиды переходных металлов и некоторых *p*-элементов; многие двойные (Bi — Cd), тройные (Bi — Pd—Sn), четверные (Bi—Sn—Cd—Pd) и другие сплавы и их твердые растворы; ферромагнитные полупроводники, имеющие кристаллические решетки типа минерала шпинель ($MgAl_2O_4$) и т. п.

Примером полупроводников *n*-типа могут служить Ge, ZnO, CdO, MnO₂, MoO₃, CeO₂, ThO₂, V₂O₅, CdS, CdSe, HgS, Ag₂S, Al₂O₃ и др.; полупроводников *p*-типа: Se, CuO, Cu₂O, Ag₂O, NiO, Co₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, Sb₂S₃ и др.

Характерным и основным свойством полупроводников является то, что их удельная электрическая проводимость и некоторые другие электрофизические величины могут существенно изменяться под действием различных факторов: освещения, температуры, давления и т. п. Принципиальное отличие полупроводников от металлов состоит, например, в том, что электрическая проводимость их значительно возрастает с повышением температуры. У металлов же, наоборот, электрическая проводимость с повышением температуры падает. Очень важно, что электрической проводимостью и некоторыми электрофизическими параметрами, а также во многих случаях каталитической активностью полупроводников можно управлять путем дозированного введения малых примесей — микродоз веществ. Свойства полупроводников чрезвычайно чувствительны к содержанию химических микропримесей, к степени чистоты (см. 1.10).

Полупроводники, основные свойства которых определяются атомами элементов примесных (легирующих) добавок, называются *примесными*.

Добавки (примеси) могут быть подразделены на электронодонорные и электроноакцепторные. Примером *донорной примеси* могут служить атомы мышьяка, введенные в германий. Они «снабжают» зону проводимости подвижными электронами, при наложении внешнего электрического поля выполняют функцию носителей тока, электрическая проводимость их электронная (отрицательная), полупроводник относится к *n*-типу. Ширина запрещенной зоны благодаря введению донорной примеси резко уменьшается.

Примером *акцепторной примеси* являются добавки бора к селену или германию. Входя в состав кристаллической решетки селена или германия, атомы бора захватывают недостающий четвертый электрон; у соседних атомов селена или германия возникает «дырка», которая под воздействием электрического поля перемещается

по кристаллу, создавая дырочную проводимость, характерную для полупроводников.

Реальные кристаллы. Рассмотренные закономерности формирования «идеальных» кристаллических веществ позволяют объяснить многие свойства реальных кристаллов, с которыми обычно приходится иметь дело в практике. В реальных твердых телах могут наблюдаться самые разнообразные искажения строгой периодичности, структурные нарушения, которые получили название *дефектов* (несовершенств). К одному из видов дефектов можно отнести и наличие в структуре вещества примесных химических включений. Другую разновидность дефектов в кристаллах порождает нарушение теплового движения частиц. С повышением температуры твердого тела энергия движения частиц, формирующих кристалл, растет, поэтому и вероятность образования тепловых (собственных) дефектов возрастает. Та или иная частица, приобретая повышенный запас энергии, может покидать узлы кристаллической решетки, тогда образуется точечный дефект. Возможно в конечном итоге нарушение стехиометрии исходного вещества с образованием ряда новых, близких по стехиометрическому составу химических соединений.

Дефекты в кристаллах могут возникнуть при механических воздействиях, деформациях, когда появляются всевозможные макродефекты (трещины, сдвиги и т. п.). В процессе выращивания кристаллов несоблюдение необходимых условий может вызвать образование линейных дефектов, перемещений (дислокаций) целой группы частиц. К сложным искажениям кристалла относятся плоские дефекты, при наличии которых поликристаллические тела могут состоять из набора блоков, зерен, соединенных между собой и произвольно ориентированных.

Перечисленные и другие дефекты (искажения) оказывают большое и часто даже решающее влияние на электрические, механические, тепловые и оптические свойства полупроводников, твердых тел, они должны поэтому непременно учитываться.

Трудно перечислить применение и переоценить значение полупроводниковых материалов в науке и новейшей технике. Благодаря созданию новых полупроводниковых приборов в последние десятилетия получила бурное развитие радиотехника. Полупроводниковые фотосопротивления и фотоэлементы используются в различных автоматических устройствах, а ферритовые полупроводники и сегнетоэлектрики — в электронно-счетных машинах, радиолокации, многоканальной телефонии, электроакустике. Развивающиеся атомная энергетика и космическая техника также используют полупроводниковые материалы. Многие полупроводниковые приборы поступают на вооружение сельского хозяйства. Многочисленны и другие области применения полупроводников.

Значение полупроводниковых веществ существенно расширяется в связи с изучением и применением за последние два десятилетия органических полупроводников. Одним из первых таких полупроводников является антрацен. Большой интерес представляют орга-

нические полимеры с сопряженными связями. В молекулах любого из таких веществ содержится большое число ненасыщенных (кратных) связей $C=C$, которые образуют сопряженную систему, т. е. систему с регулярным чередованием связей $C=C$, как в нафталине.

Для характеристики свойств органических полупроводников имеют большое значение подвижные π -электроны, а также благоприятные межмолекулярные электронные взаимодействия. Интересно, например, что удельная электрическая проводимость σ ($\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) в группе многоядерных углеводородов (нафталин, антрацен, нафтацен, пентацен, виолантрен, виолантрон) увеличивается с $\sim 10^{-19}$ (нафталин) до $4,5 \cdot 10^{-11}$ (виолантрон) с ростом числа конденсированных ароматических колец в молекуле.

Следует отметить, что многие окислительно-восстановительные реакции ускоряются полимерными полупроводниковыми катализаторами, например: разложение H_2O_2 — политетрацианэтиленом, полифталоцианином меди, полиакрилонитрилом (ПАН) и др.; разложение $HCOOH$ катализируют поливинилен, ПАН, полихелаты и др.; разложение N_2O — поликсантен, ПАН и др. Перечень реакций и полупроводниковых органических катализаторов можно продолжить.

Привлекает внимание возможность применения полупроводниковых органических полимеров для исследований по моделированию высокой активности и селективности (избирательности) биологических катализаторов (ферментов).

Велика также актуальность развития работ по созданию на основе полимеров сверхпроводников, работающих при обычных температурах.

ГЛАВА 6

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

6.1. Реакции окисления — восстановления

Как известно, степень окисления принято характеризовать числом электронов, смещенных от менее электроотрицательного атома элемента к более электроотрицательному. Реакции, в процессе которых изменяются степень окисления атомов элементов, называются реакциями окисления — восстановления. Высшая степень окисления совпадает, как правило, с номером группы элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Окислительно-восстановительные реакции широко распространены. На них основаны промышленные способы получения металлов из руд, процессы горения, дыхания, фотосинтеза, электрохимические и многие другие важные процессы.

Вещества, содержащие атомы элементов в максимальной степени окисления ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, PbO_2 , HNO_3 и др.), могут быть только окислителями (максимально окисленные атомы присоединяют электроны), в минимальной (H_2S , KI , NH_3 и др.) — только восстановителями (отдают электроны). Вещества же, содержащие элементы в промежуточной степени окисления (HNO_2 , H_2SO_3), могут проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более активными, чем они, восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), т. е. принимают или отдают электроны.

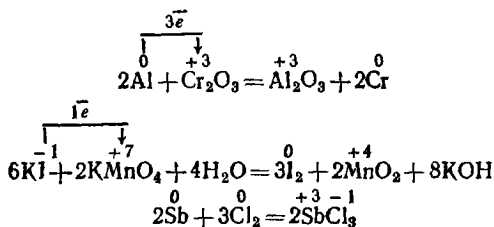
В качестве окислителей применяют свободные галогены, O_2 , O_3 , $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 , K_2CrO_4 , $KMnO_4$, MnO_2 , Pb_3O_4 , PbO_2 , Na_2O_2 , H_2O_2 (в щелочной среде), $KClO_3$ (при сплавлении), $Na_2S_2O_8$, $NaClO$ (в растворе), концентрированные кислоты H_2SO_4 , HNO_3 , смесь HNO_3 и HCl и другие вещества. Окислительными свойствами обладают ионы малоактивных металлов: Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{3+} и др. Окислителем является электрический ток на аноде (положительном электроде).

В качестве восстановителей используют щелочные и щелочно-земельные металлы: алюминий, цинк, железо и другие (металлы — только восстановители); применяют водород, углерод (кокс), CO , NH_3 , N_2H_4 , H_2S и сульфиды, SO_2 , растворы KI , $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$. Восстановительные свойства проявляют ионы металлов в низших степенях окисления: Cr^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} и др. Восстановителями

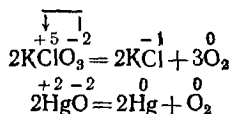
являются альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты и др. Восстановитель — электрический ток на катоде (отрицательном электроде). Одно и то же вещество (атом, ион, молекула) может быть и окислителем, и восстановителем, смотря по тому, в какой реакции оно участвует. Например: $\overset{0}{S} + \overset{0}{Fe} = \overset{+2}{Fe}\overset{-2}{S}$ — сера окислитель; $\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$ — сера восстановитель

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: *межмолекулярные, внутримолекулярные и самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования)*.

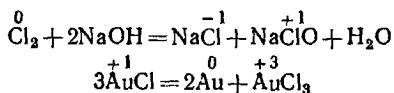
К межмолекулярным реакциям относится тип наиболее многочисленных реакций, протекающих с изменением степени окисления атомов элементов в разных веществах. Например:



В реакциях внутримолекулярного окисления — восстановления в одной и той же молекуле имеется и окислитель, и восстановитель. Так, при термическом разложении



В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же элемента проявляют свойства и окислителя, и восстановителя:



При записи окислительно-восстановительных реакций принимают во внимание, что число электронов, отданных восстановителем, равняется числу электронов, приобретенных окислителем. Окисление неотделимо от восстановления, это две неразрывно связанные стадии единого процесса.

Вещество, атомы или ионы которого отдают электроны, называется восстановителем (само при этом окисляется). Вещество, атомы и ионы которого принимают электроны, является окислителем (само при этом восстанавливается).

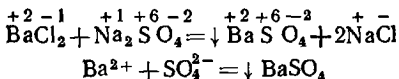
При составлении уравнений реакций обычно соблюдают следующую последовательность: в левой части уравнения — в исходных веществах — записывают сначала символы восстановителя, затем окислителя и среды (в зависимости от реакции); в правой части

уравнения — в образовавшихся веществах — первоначально продукт окисления, затем продукт восстановления и затем другие вещества.

Применяют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: электронного баланса и полуреакций (его называют также ионно-электронным).

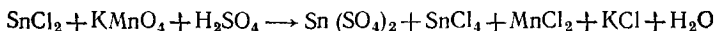
В уравнениях реакций учитывают возможное участие молекул воды и содержащихся в растворе в зависимости от среды (рН см. 8) ионов H^+ и OH^- : в кислой среде — H_2O и ионы H^+ [$H_2O = 2H^+ + \overset{-2}{(O)}$]; в щелочной среде — H_2O и ионы OH^- [$2OH^- = H_2O + \overset{-2}{(O)}$]; в нейтральной среде — H_2O .

Окислительно-восстановительные реакции существенно отличаются от реакций обмена и некоторых процессов синтеза и разложения. У первых степень окисления атомов (ионов) меняется, у вторых — остается постоянной, например:

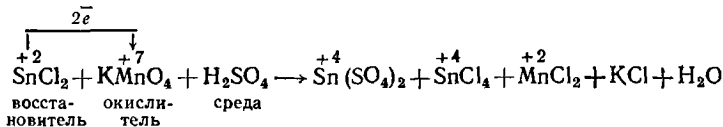


При записи уравнений в ионном виде вещества, образующие осадки [$BaSO_4$, $AgCl$, $Cu(OH)_2$ и т. п.], газы (CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_2 и т. п.), слабые электролиты (H_2O , CH_3COOH , HCN , H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 и др.) записывают в виде молекул.

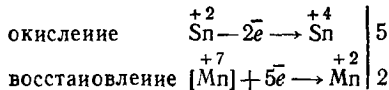
Метод электронного баланса. В основу метода положено определение степеней окисления атомов (ионов) в исходных и конечных веществах с последующим нахождением чисел электронов, отданных восстановителем и приобретенных окислителем. Например:



Определяют элементы, изменившие степень окисления:



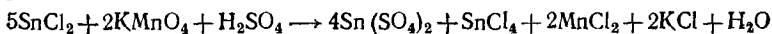
В процессе реакции малиновый раствор $KMnO_4$ обесцвечивается. Степень окисления олова повышается на 2 единицы, а марганца уменьшается на 5 единиц. Составляют схему электронного баланса:



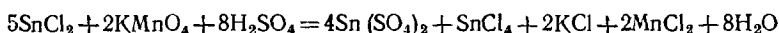
$[Mn]^{+7}$ — прямые скобки обозначают, что таких и ряда других многозарядных свободных ионов в растворе нет, запись $[Mn]^{+7}$ вместо $(MnO_4)^-$ сделана условно.

С учетом найденных множителей уравнивают числа отданных и приобретенных электронов, расставляют основные коэффициенты

в уравнении:

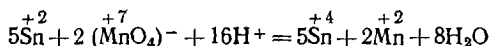


Затем уравнивают число атомов водорода, проверяют по H_2SO_4 и H_2O :



Запись уравнения контролируют дополнительно по кислороду (по 40 атомов в левой и правой частях уравнения).

Записывают составленное уравнение в ионной форме:



Метод полуреакций (ионно-электронного баланса). В методе полуреакций составляют ионные уравнения для окисления восстановителя и восстановления окислителя с заключительным суммированием этих уравнений в общее ионное уравнение. Физическая природа рассматриваемых процессов будет понятна, если мы учтем, что каждая окислительно-восстановительная реакция может быть использована для получения электрического тока при ее проведении в гальваническом элементе (в полуэлементах) (рис. 6.1).

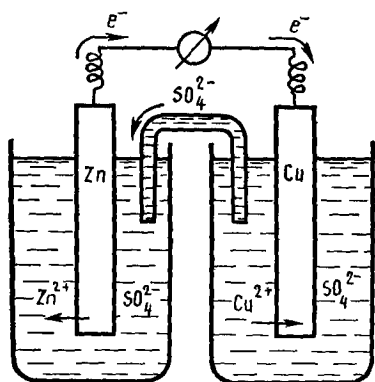
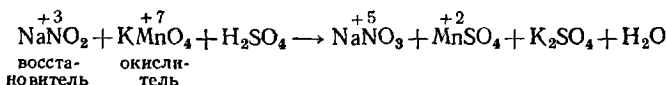
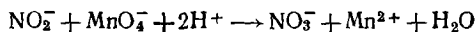


Рис. 6.1. Схема гальванического элемента Якоби — Даниэля

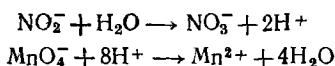
Рассмотрим для примера реакцию окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде:



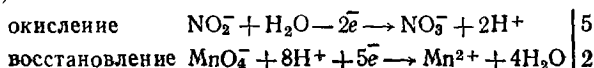
Схему реакции записывают в ионной форме:



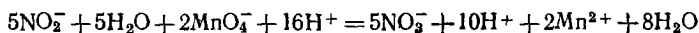
Составляют уравнения для процессов окисления и восстановления и уравнивают их по числу атомов, имея в виду, что реакция протекает в кислой среде:



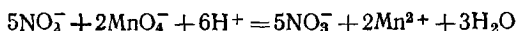
Затем уравнивают левую и правую части уравнения по числу зарядов (e):



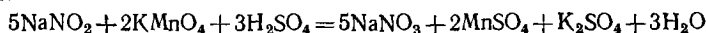
Суммируют реакции окисления и восстановления и умножают на соответствующие множители:



Приводят подобные члены и получают уравнение реакции в ионной форме:

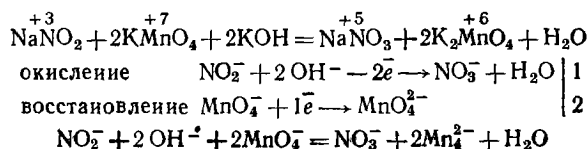


Расставляют соответствующие коэффициенты в молекулярном уравнении:

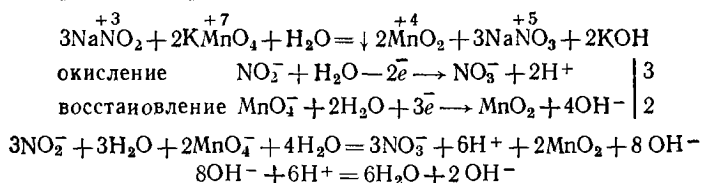


Аналогичная методика составления уравнений по ионно-электронному балансу применяется и для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в щелочной и нейтральной средах.

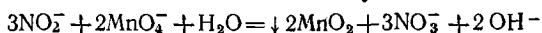
В щелочной среде:



В нейтральной среде:



После приведения подобных членов получают:



Для создания кислой среды применяют обычно разбавленную серную кислоту, а для создания щелочной — раствор КОН или NaOH. В зависимости от среды, как мы видим, может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами ($\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4$). Среда оказывает влияние на изменение степени восстановления атомов (ионов). Например, ион $(\text{MnO}_4)^{+7-}$, придающий раствору малиновую окраску, в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} (раствор обесцвечивается), в нейтральной — до MnO_2^{+4} (выпадает бурый осадок MnO_2), в щелочной среде образуется $(\text{MnO}_4)^{+6-2-}$, раствор приобретает зеленый цвет.

Значения окислительно-восстановительных эквивалентов неодинаковы в различных средах. Эквивалент восстановителя равен его молярной массе, деленной на число отданных электронов. Эквивалент окислителя равен молярной массе, деленной на число электронов, приобретенных одной молекулой.

Таким образом: $\mathcal{E} = M/n$, где \mathcal{E} — эквивалент, M — молярная масса восстановителя или окислителя, n — число электронов, отданных или приобретенных атомами (ионами) каждой молекулы восстановителя или окислителя*.

В приведенной реакции ($\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4$)
в кислой среде:

$$\mathcal{E}(\text{NaNO}_2) = \frac{68,9953}{2} = 34,4976 \text{ г/моль};$$

восстановитель

$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{158,0339}{5} = 31,6068 \text{ г/моль};$$

окислитель

в щелочной среде:

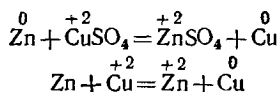
$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{158,0339}{1} = 158,0339 \text{ г/моль};$$

в нейтральной среде:

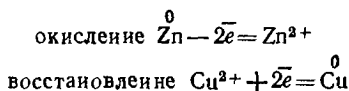
$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{158,0339}{3} = 52,6780 \text{ г/моль}.$$

6.2. Гальванические элементы. Электродные потенциалы. Окислительно-восстановительные потенциалы

При погружении цинковой пластины в раствор сульфата меди протекает реакция:



Запишем уравнение полуреакций:



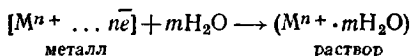
Обе полуреакции протекают в месте контакта Zn с раствором CuSO_4 . Но условия опыта можно изменить и провести полуреакции окисления и восстановления пространственно отдельно, воспользовавшись для этого гальваническим элементом. Из рис. 6.1 видно, что в элементе Якоби — Даниэля цинковая пластина погружена в раствор ZnSO_4 , а медная — в раствор CuSO_4 . Обе пластины соединены проводником, а сосуды с раствором — электролитическим ключом (трубка с раствором соли) или разделены пористой перегородкой. По отклонению стрелки гальванометра можно судить, что по цепи идет ток (перемещаются заряды e). За счет реакций окисления — восстановления в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. Первая полуреакция — процесс окисления восстановителя — про-

* Необходимо различать окислительно-восстановительные эквиваленты веществ и эквиваленты в реакциях обмена (см. 1.10).

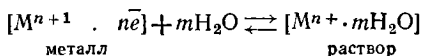
текает в одном полуэлементе, другая полуреакция — восстановление окислителя — в другом полуэлементе.

Гальванические элементы называют химическими источниками электрической энергии. К химическим источникам тока относят также аккумуляторы, которые допускают многократное использование (гальванические элементы — однократное).

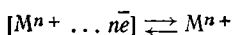
При погружении пластинок металлов (Zn, Cd, Fe и т. п.) в водный раствор на их поверхности происходит взаимодействие атомов (ионов) металла с диполями молекул воды. В итоге на поверхности пластинки атомы (ионы) металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки, гидратируются и переходят («вытягиваются») в раствор



оставляя в металле избыточные электроны (\bar{e}). Металл приобретает поэтому отрицательный заряд, а раствор в приповерхностной области — положительный. На границе металл — раствор создается двойной электрический слой (рис. 6.2). По мере увеличения концентрации катионов mM^{n+} в растворе у поверхности металла выход их из металла уменьшается, а вероятность обратного процесса — проникновения в металл из раствора — увеличивается. Когда скорость прямого процесса сравняется со скоростью обратного, то устанавливается подвижное динамическое равновесие:



Равновесный процесс можно записать условно и без гидратационной воды:



или



Возникшую пограничную равновесную разность потенциала называют *равновесным электродным потенциалом металла*.

Разные по природе металлы, погруженные в раствор, с разной интенсивностью посылают ионы M^{n+} в раствор; например, цинк довольно активно посылает ионы в раствор, поэтому цинковая пластинка приобретает отрицательный заряд (рис. 6.2).

При погружении малоактивных металлов в раствор их солей, например, Cu в раствор $CuSO_4$ ($CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$), не ионы меди переходят из металлической пластинки в раствор, а часть катионов (Cu^{2+}) из раствора переходит на медный электрод, заряжая его положительно (рис. 6.3), раствор же за счет избытка анионов (SO_4^{2-}) соли приобретает у поверхности электрода отрицательный заряд. На границе контакта металла и раствора соли также возникает двойной электрический слой, но с другой разностью потенциалов. При работе гальванического элемента Якоби — Даниэля электроны от цинкового электрода (восстановителя) поступают к медному

и взаимодействуют с ионами меди ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$), на медном электроде (окислителе) выделяется медь (Cu^0), цинковый электрод растворяется (посылает в раствор Zn^{2+}), в растворе происходит направленное движение ионов (см. рис. 6.1).

Гальванические элементы записывают в виде схемы. Схема элемента Якоби — Даниэля: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$.

Слева записывают символ более отрицательного электрода, вертикальной чертой показывают скачок потенциала и указывают

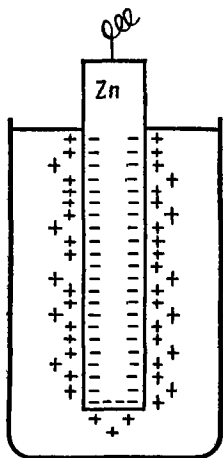


Рис. 6.2. Двойной электрический слой на границе активный металл — водный раствор

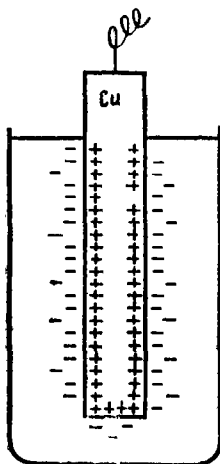


Рис. 6.3. Схема возникновения электродного потенциала малоактивного металла

электролит ($\text{ZnSO}_4 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), справа — символ более положительного электрода. Две вертикальные черты обозначают границу между растворами, символизируют разделение гальванического элемента на полуэлементы. Электрод, на котором протекает окисление ($\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$), называют анодом, а электрод, на котором идет процесс восстановления ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$), — катодом. Число электронов, которые отдает цинк, равно числу электронов, принимаемых за это же время ионами меди (Cu^{2+}).

Когда поверхность электрода приобретает некоторый заряд, то со стороны раствора вблизи ее, как указывалось, сосредотачиваются ионы противоположного знака. Одновременно с электростатическим притяжением на ионы оказывает влияние и общее тепловое движение молекул раствора. Чем ближе ионы к поверхности электрода, тем сильнее электростатическое притяжение и выше их концентрация. У поверхности электрода образуется слой, толщина которого имеет порядок ионного радиуса. Эта часть двойного электри-

ческого слоя получила название *плотного* или *внутреннего слоя*. Та часть двойного электрического слоя, в которой распределены находящиеся в тепловом движении ионы, названа *диффузным слоем*. В очень разбавленных растворах толщина диффузной части равна примерно 10^{-4} см. В сравнительно концентрированных растворах толщина двойного электрического слоя приближается к толщине его плотной части. Такой двойной электрический слой можно приближенно рассматривать как своеобразный плоский электрический микроконденсатор, одной обкладкой которого является заряженный электрод, а другой — слой прилегающих к электроду ионов. На рис. 6.2 и 6.3 схематично отражено образование двойного электрического слоя, но без указания размеров и обозначения тонкой структуры.

На электродах гальванических элементов, например элемента Якоби — Даниэля, протекают реакции, подчиняющиеся тем же закономерностям, что и на электродах, подсоединенных к внешнему источнику тока. Так, если пропускать через границу раздела электрод — раствор постоянный ток, то будет происходить изменение строения двойного электрического слоя и изменение электродного потенциала по сравнению с равновесным значением. Такое отклонение потенциала от равновесного при протекании внешнего тока получило название *электрохимической поляризации электродов*. Кривые зависимости тока от потенциала называют поляризационными кривыми.

Понятие «электродная реакция» включает не только разряд частиц и их ионизацию, но также перенос (диффузию) частиц между поверхностью электрода и объемом раствора, химические реакции, которые могут сопровождать электродные процессы, адсорбцию и десорбцию.

Химическую поляризацию можно контролировать, при необходимости снижать, используя специальные вещества — *деполяризаторы*, взаимодействующие с веществами, обуславливающими поляризацию. Так, в случае водорода используют окислители (O_2 и др.).

Поляризация электрода ведет к перенапряжению. Перенапряжение связано с превышением потенциала разрядки ионов над нормальным потенциалом в равновесных условиях. Перенапряжение выделения водорода на различных металлах различно. Так, в ряду Pt, Ag, Cu, Zn, Hg перенапряжение выделения водорода слева направо возрастает.

В развитии количественной теории электродных процессов и теории перенапряжения значительны заслуги А. Н. Фрумкина и его школы.

Химические источники электрической энергии находят все более широкое применение в различных отраслях техники (в авиационной, автомобильной и железнодорожной технике, технике средств связи и др.). Ведутся интенсивные исследования по их совершенствованию. В гальванических элементах, например, сохраняя цинковый анод, для катода применяют оксиды менее активных

металлов. Ведутся настойчивые поиски по созданию элементов, работающих с использованием сравнительно дешевых веществ с малой плотностью, аналогичных жидкому или газообразному природному топливу. Они получили название *топливных элементов*. Идея топливного элемента была выдвинута нашим соотечественником П. Н. Яблочковым (1900). Это устройства для непрерывного прямого преобразования химической энергии различных видов топлива (природный газ, нефтепродукты, водород, спирты, этиленгликоль, муравьиная кислота, гидразин и др.) в электрическую энергию. При этом применяются для ускорения окислительно-восстановительных реакций простые и сложные катализаторы из *d*-элементов с участием платиновых металлов.

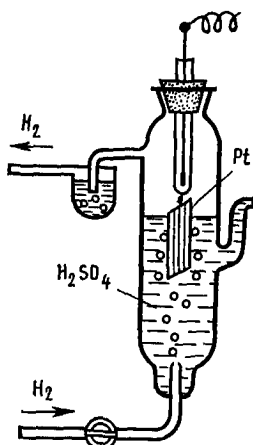
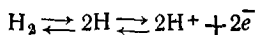


Рис. 6.4. Одна из схем стандартного водородного электрода

Металлы электродов можно сравнивать между собой по значению их равновесных электродных потенциалов. В качестве стандартного электрода выбран водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Измерение абсолютных электродных потенциалов — задача чрезвычайной сложности, поэтому и принят для сравнения потенциалов водородный эталон.

Устройство одной из конструкций стандартного водородного электрода показано на рис. 6.4. В небольшой сосуд наливают водный раствор серной кислоты $a_{H^+} = 1$ моль/л (см. гл. 8) и опускают платиновую пластинку, покрытую электролитически осажденной мелкораздробленной платиной (платиновой черью), имеющей большую удельную поверхность. Платину насыщают адсорбирующимся газообразным водородом, поступающим в полуэлемент под давлением $p_{H_2} = 101,325$ кПа и при температуре 25°C (298 К).

Стандартный водородный электрод относится к газовым электродам. У таких электродов один из реагентов, в данном случае водород, является газообразным веществом. Проводником первого рода служит платина, которая непосредственно в реакции не участвует, ионы ее не переходят в раствор. У поверхности такого водородного электрода устанавливается равновесие:



Разность потенциалов на границе $H_2 \cdot (Pt) | 2H^+$ имеет определенное значение, которое условно, и принимают равным нулю. Потенциал водородного электрода воспроизводится с высокой точностью.

Для определения электродного потенциала данного металла составляют гальванический элемент: одним из полуэлементов берут испытуемый металл, погруженный в раствор его соли при стандартных условиях ($a_{M^{n+}} = 1$ моль/л, 298 К), вторым полуэлементом — стандартный водородный электрод. Измеряют электродвижущую

силу (ЭДС) электрода в паре с электродом сравнения: $E = E_1 - E_2$, где E_1 — электродный потенциал испытуемого металла, E_2 — потенциал стандартного водородного электрода. Поскольку потенциал стандартного (нормального) водородного электрода принят равным нулю, то измеренная ЭДС будет выражать потенциал данного металла ($E = E_1 - 0 = E_1$), обозначаемый $E_{M^{n+}/M}$.

Электродный потенциал металла, измеренный при стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода, называют стандартным (нормальным) электродным потенциалом.

Значения стандартных (нормальных) электродных потенциалов E° приводятся в справочных таблицах (табл. 6.1 и 6.2).

В качестве электрода сравнения в лабораторной практике обычно используют удобные в обращении каломельный и хлорсеребряный электроды.

Таблица 6.1. Ряд напряжений металлов

Металл	Электродная реакция	E° , В	Металл	Электродная реакция	E° , В
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04	Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
Rb	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2,99	Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
Cs	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-2,93	Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,92	In	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,34
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,90	Tl	$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0,33
Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2,89	Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,87	Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71	Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
La	$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	-2,52	Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36	H	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	$\pm 0,00$
Th	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1,90	Ge	$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge$	+0,01
Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1,85	Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34
U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U$	-1,79	Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66	Pd	$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	+0,83
Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63	Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,85
Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1,53	Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,20
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18	Au	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76	Pu	$Pu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu$	+2,03

Т а б л и ц а 6 2. С т а н д а р т н ы е э л е к т р о д н ы е п о т е н ц и а л ы

Окисленное состояние	Электродная реакция	E_{298}° , В
	Восстановленное состояние	
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,22
	$2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
	$Cr^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
	$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Co$	-0,28
	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni$	-0,25
	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn$	-0,14
	$H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons 1/2 H_2$	0,00
	$Cu^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cu^+$	0,15
	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	0,20
	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu$	0,34
	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
	$Cu^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Cu$	0,52
	$I_2 (ж) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
	$MnO_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,54
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,59
	$ClO_2^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons ClO^- + 2OH^-$	0,66
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,71
	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
	$Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$	0,80
	$Br_2 (ж) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
	$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$O_3 (г) + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	1,24
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
	$Au^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Au$	1,42
	$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
	$O + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2OH^-$	1,59
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$Au^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Au$	1,70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
	$XeO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons Xe + 3H_2O$	1,80
	$Co^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,81

Электродная реакция		$E^{\circ}_{298}, \text{В}$
Окисленное состояние	Восстановленное состояние	
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,86
	$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	3,00
	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{p})$	3,06

Если расположить металлы в ряд по значениям их нормальных электродных потенциалов ($M = M^{n+} + n\bar{e}$), то получим *ряд напряжений металлов*. В этот ряд помещают и водород (табл. 6.1).

Ряд напряжений дает количественную электрохимическую характеристику металлов. С понижением алгебраической величины электродного потенциала металла растет его восстановительная (донорная) активность ($M \rightarrow n\bar{e}$), а с увеличением потенциала металла проявляется усиливающееся окислительное (акцепторное) дей-

ствие ($M^{n+} + n\bar{e}$). Так, Al ($E^{\circ} = -1,66\text{В}$) — лучший восстановитель (донор электронов), чем Zn ($E^{\circ} = -0,76\text{В}$); серебро ($E^{\circ} = +0,80\text{В}$) — более сильный окислитель (акцептор электронов), чем медь ($E^{\circ} = +0,34\text{В}$), и т. д.

В ряду напряжений каждый металл может вытеснить из соединений при определенных условиях следующий за ним элемент с большим алгебраическим значением электродного потенциала. Водород вытесняет из водных растворов кислот (HCl, H₂SO₄) металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, из воды вытесняют водород в основном щелочные и щелочно-земельные металлы*.

Обращает на себя внимание несоответствие между положением некоторых металлов в ряду напряжений и местом элементов в периодической системе. Особенно выделяется литий. Это связано с тем, что в сложном процессе взаимодействия металла с водным раствором наряду с факторами, требующими затраты энергии (атомизация, ионизация), преобладают процессы гидратации, сопровождаемые выделением теплоты. Они взаимосвязаны с электронной структурой атома (иона), его зарядом и радиусом. Ион лития, имеющий наименьший радиус, будет создавать около себя более значительное электрическое поле, чем, например, ион калия, и будет гидратироваться с выделением большей энергии. Ряд напряжений металлов в отличие от периодической системы не является отражением изменения общих закономерностей свойств элементов, а характеризует лишь окислительно-восстановительную активность электро-

* Прообразом современного ряда напряжений следует считать «вытеснительный» ряд отечественного физико-химика Н. Н. Бекетова (Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими, 1865).

химических систем при определенных условиях в водных растворах. Для неводных растворов, где энергия сольватации ионов различных металлов изменяется, взаимное положение металлов в ряду напряжений будет иным.

Используя стандартные электродные потенциалы, можно легко вычислить ЭДС гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода с большей алгебраической величиной (E_1°) вычитают потенциал электрода с меньшей алгебраической величиной (E_2°). При этом способе расчета ЭДС всегда положительна:

$$E = E_1^\circ - E_2^\circ.$$

ЭДС элемента Якоби — Даниэля

$$E = (+0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

В случае систем из электродов (табл. 6.1) Ni—Fe, Fe—Zn, Sn—Fe, Ag—Cu ЭДС соответственно равна (В):

$$E = (-0,25) - (-0,44) = 0,19,$$

$$E = (-0,44) - (-0,76) = 0,32,$$

$$E = (-0,14) - (-0,44) = 0,30,$$

$$E = (+0,80) - (+0,34) = 0,46.$$

В гальваническом элементе процесс протекает самопроизвольно, когда ЭДС элемента положительна.

На величину электродного потенциала значительное влияние может оказывать отклонение от стандартных условий, изменение концентрации катионов, одноименных с металлом электрода. Зависимость значения электродного потенциала от температуры и концентрации одноименных ионов металла в растворе выражается уравнением Нернста

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}},$$

где E° — стандартный (нормальный) электродный потенциал металла, В; R — универсальная газовая постоянная [$R = 8,3144$ Дж/(моль·К)]; T — абсолютная температура (К); n — заряд иона металла; F — постоянная Фарадея ($F = 9,64846 \cdot 10^4$ Кл/моль).

Переводя натуральный логарифм в десятичный, подставляя значения RT/F , будем иметь:

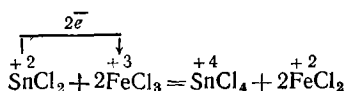
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

В разбавленных растворах активность (a) примерно равна концентрации (c); в этом случае

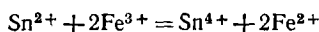
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg c_{M^{n+}}.$$

Мы рассмотрели примеры, когда в гальванических элементах были взяты металлические электроды, непосредственно участвующие в окислительно-восстановительных процессах. Можно, однако, составить гальванические элементы, в которых материал электро-

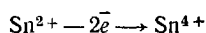
дов не участвует в редокс-процессе. Примером может служить реакция



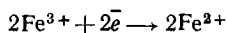
в ионной форме:



В первом полуэлементе протекает процесс окисления олова:



Во втором полуэлементе — процесс восстановления железа:



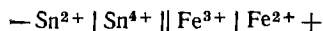
Потенциал, возникающий в полуэлементе в результате окислительно-восстановительной реакции, называют *окислительно-восстановительным потенциалом*. К окислительно-восстановительным (red—ox) электродам принято относить только те электроды, в работе которых металлы и газы не принимают непосредственного участия.

Обозначения red и ox (сокращения латинских слов) отвечают восстановленной (red) и окисленной (ox) формам веществ.

red—ox-Электроды состоят обычно из платиновых пластинок, находящихся в полуэлементах, служащих передатчиками электронов. Так, в приведенной окислительно-восстановительной реакции в первом полуэлементе платиновая пластинка правого полуэлемента передает электроны от Sn^{2+} ($\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) к Fe^{3+} ($2\text{Fe}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$). Идет приэлектродный процесс окисления олова (анод). Во втором полуэлементе за счет электронов ионов олова (Sn^{2+}) идет приэлектродный процесс восстановления ионов железа (Fe^{3+}). Этот электрод — акцептор электронов из внешней цепи (катод).

Стандартные потенциалы (E_{298}°) окислительно-восстановительных электродов обычно измеряют, как и в случае металлических пар электродов, в отношении нормального (стандартного) водородного электрода. red—ox-Потенциалы, измеренные в стандартных условиях, приведены в табл. 6.2.

Приведенный выше пример red — ox-системы можно записать в виде гальванической цепи:

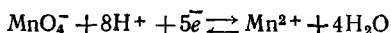


Распятьаем ЭДС данной системы; воспользуемся для этого данными E_1° , В (табл. 6.2): $E = E_1^\circ - E_2^\circ = (+0,77) - (+0,15) = 0,62$. Реакция $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ будет протекать в прямом направлении, ЭДС положительна.

Уравнение Нернста для расчета потенциала red — ox-электрода ($\text{ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{red}$)

$$E = E^\circ + \frac{0,59}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Как было показано (гл. 6.1), в более сложных ред-ок-процессах, например



когда участвуют ионы H^+ или OH^- , окислительно-восстановительный потенциал значительно меняется в зависимости от рН раствора.

Гальванические элементы относятся к обратимым системам. Работа, которую можно выполнить за счет энергии химической реакции, будет максимальна при бесконечно медленном — обратимом проведении реакции (см. 2.4). Зависимость максимально полезной работы химической реакции от температуры дается уравнениями Гиббса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad \Delta F^* = \Delta U - T \Delta S,$$

где ΔG — энергия Гиббса; ΔF — энергия Гельмгольца ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Для конденсированных систем, в данном случае водных растворов, объем мало зависит от давления ($Qp \approx QV$), поэтому для гальванических систем, например для расчета ЭДС, можно ограничиться применением уравнения Гиббса.

При стандартных условиях, сравнительно низкой температуре растворов (298 К) гальванической цепи, изменение энтропийного фактора ($T \Delta S$) невелико, энтальпийный фактор (ΔH) намного превышает величину $T \Delta S$ и определяет процесс. Это позволяет принять, что изобарный потенциал (ΔG) гальванического элемента приближенно равен энтальпии (ΔH) окислительно-восстановительной реакции, на которой основан процесс в гальванической цепи.

Из термодинамики гальванического элемента для стандартных условий следует очень важная зависимость:

$$\Delta G^\circ = -nFE,$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса; n — число электронов, участвующих в элементарной окислительно-восстановительной реакции; F — постоянная Фарадея; E — ЭДС гальванической цепи при стандартных условиях.

Известно (см. 2.5—2.6), что изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой равновесия (K) выражением

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Тогда можем записать:

$$RT \ln K = nFE.$$

Приведенное уравнение связывает ЭДС с константой равновесия реакции в гальваническом элементе. Поскольку электродвижущую силу, как известно, можно рассчитать, используя стандартные электродные потенциалы (E°), мы имеем один из точных методов определения стандартных энергий Гиббса и констант равновесия

* Теперь обозначают ΔA .

окислительно-восстановительных реакций в растворе. В то же время, зная энергию Гиббса, а также соответствующую ей величину энтальпии реакции ($\Delta G \approx \Delta H$), можно рассчитать ЭДС гальванического элемента.

Рассчитаем ΔG° для той же системы, $-\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}^{4+} || \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} +$, где $E = 0,62$ В:

$$\Delta G = -2.96487 \cdot 0,62 = -119,644 \text{ кДж.}$$

Таким образом, реакция окисления ионов Sn^{2+} ионами Fe^{3+} в стандартных условиях может протекать самопроизвольно, $\Delta G < 0$, где ЭДС положительна ($E = +0,62$ В). Если бы нас интересовала ЭДС этой реакции, а ΔG была бы известна, то

$$E = \frac{\Delta G}{-nF} = \frac{-119644}{-2.96487} = 0,62 \text{ В.}$$

Для реакции в элементе Якоби—Даниэля

$$\Delta G_{298}^\circ = -216946 \text{ Дж;}$$

тогда

$$E = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{-nF} = \frac{-216946}{-2.96487} = 1,12 \text{ В,}$$

что совпадает со значением ЭДС, вычисленной по разности стандартных потенциалов (E°) меди и цинка.

6.3. Направление окислительно-восстановительных реакций. Коррозия металлов. Электролиз

Итак,

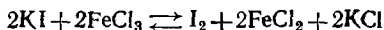
окислительно-восстановительный процесс в стандартных условиях самопроизвольно протекает в прямом направлении (\rightarrow), если $\Delta G < 0$, а ЭДС положительна.

Чем значительней разность $(\Delta G_{\text{ок}}^\circ - \Delta G_{\text{ред}}^\circ)_n$ и $(E_{1\text{ок}}^\circ - E_{2\text{ред}}^\circ)$, тем сильнее выражены окислительные свойства пары. Для сильных окислителей характерно максимально положительное значение E° , для сильных восстановителей — наиболее отрицательное.

На основании значений стандартных электродных потенциалов можно судить о направлении протекания окислительно-восстановительных процессов.

Реакция возможна и протекает в прямом направлении, когда потенциал окислителя превышает потенциал восстановителя.

Так, хлорид железа FeCl_3 окисляет нодид калия KI

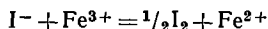


но не окисляет KBr . Находим стандартные потенциалы для электродных реакций:

$$\frac{1}{2}\text{I}_2 + \bar{e} = \text{I}^-, \quad E^\circ = +0,54 \text{ В}$$

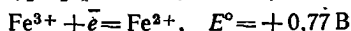
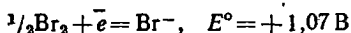
$$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}, \quad E^\circ = +0,77 \text{ В}$$

ЭДС реакции



$E = 0,77 - 0,54 = 0,23$. ЭДС имеет положительное значение, поэтому реакция будет протекать с образованием иода (I_2) и ионов Fe^{2+} .

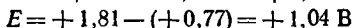
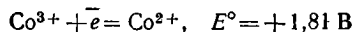
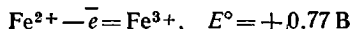
Для электродных реакций в примере с КВг находим:



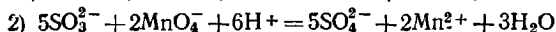
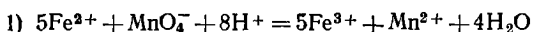
ЭДС реакции $E = 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ В}$.

Таким образом, FeCl_3 не будет окислять КВг, так как ЭДС реакции имеет отрицательное значение. Реакция будет протекать в обратном (\leftarrow) направлении.

Реакция $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ возможна, будет протекать (\rightarrow) с образованием ионов Fe^{3+} и Co^{2+} . ЭДС этой реакции положительна:



Рассмотрим реакции, в которых окислитель KMnO_4 , а восстановители FeSO_4 и Na_2SO_3 . Приведем запись ионных уравнений:



Окисленное состояние		Восстановленное состояние	Стандартные потенциалы, В
1) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	=	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	=	Fe^{2+}	0,77
2) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	=	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	=	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,20

ЭДС реакций, В: 1) $E = 1,51 - 0,77 = +0,74$; 2) $E = 1,51 - 0,20 = +1,31$.

Обе реакции возможны. ЭДС положительна. Разность окислительно-восстановительных потенциалов может служить мерой интенсивности процесса. Вторая реакция протекает с большей интенсивностью ($E = +1,31 \text{ В}$), чем первая ($E = +0,74 \text{ В}$).

Рассматривая возможность самопроизвольного протекания реакций в прямом направлении в водных растворах при стандартных условиях, мы не приводим данных о скорости реакций. Некоторые реакции протекают очень медленно и не представляют практической ценности. Очень важно знать скорость и условия осуществления реакции, учитывая ее механизм, определять, сколько взятого вещества превращается в продукты реакции. Подобные вопросы рассматриваются в химической кинетике (см. гл. 7).

Закономерности, наблюдаемые при работе гальванических элементов, позволяют понять процесс *электрохимической коррозии* металлов. К ней относят все случаи разрушения металлов и сплавов во влажной атмосфере и водных растворах (разрушение подводных частей судов, паровых котлов, проложенных в земле трубопроводов и т. п.). Механизм электрохимической коррозии связан с образованием гальванической пары при контакте двух металлов различной активности, контакте металла и сплава, образованием микрогальванических пар из зерен разных металлов в эвтектических сплавах и из металлов микропримесей. Металлы высокой степени чистоты — более коррозионно устойчивы. Наглядный пример

устойчивости железа высокой степени чистоты — железная колонна в Индии, дошедшая к нам из глубокой древности.

В гальваническом элементе отрицательный полюс (анод) — электрод с меньшей величиной электродного потенциала (E°), положительный полюс (катод) — электрод со сравнительно более высокой алгебраической величиной потенциала (E°). Поток электронов при работе гальванического элемента (контакте разных металлов в водной среде, растворе) направлен от отрицательного электрода (более активного металла) к положительному. Отрицательный электрод (анод) окисляется, разрушается.

Металлы разрушаются также в результате процесса *химической коррозии* — воздействия агрессивных газообразных (кислорода воздуха, газов топлива, SO_2 и т. п.) и жидких сред.

Борьба с коррозией (электрохимическим и химическим разрушением металлов и сплавов) — проблема особой важности. Важнейшими методами защиты от электрохимической и химической коррозии являются использование вместо корродирующих металлов нержавеющей стали, химически стойких (кислотоупорных) и жаропрочных сплавов, защита поверхности металла специальными покрытиями, а также электрохимические и другие методы. К электрохимическим методам защиты в средах, проводящих электрический ток, можно отнести катодную защиту и способ протекторов. При катодной защите предохраняемый от разрушения металл (конструкцию) присоединяют к отрицательному полюсу источника электрической энергии. При протекторном способе к защищаемому металлу (например, подводной металлической части морских судов) присоединяют в виде листа другой, более активный металл — протектор (цинк и некоторые сплавы), который и будет разрушаться.

Металлическими защитными покрытиями являются такие металлы, как цинк, кадмий, алюминий, олово, никель, хром и др., на поверхности которых образуются плотные оксидные защитные пленки. Весьма эффективны для борьбы с коррозией неметаллические покрытия: лаки и краски, эмали, фенолформальдегидные и другие смолы.

В качестве мощного окислительно-восстановительного процесса актуально применение *электролиза*.

Электролизом называют совокупность процессов, в которых химические реакции протекают на электродах при пропускании постоянного электрического тока через расплавы или растворы электролитов.

Процессы, протекающие при электролизе, по существу обратны процессам, имеющим место в гальванических элементах. При электролизе анод заряжен положительно, а катод — отрицательно. При работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей реакции превращается в электрическую, тогда как при электролизе химические реакции осуществляются за счет электрической энергии внешнего источника. На аноде, как и в случае химических источников тока, происходит окисление, на катоде — восстановление. При электролизе из возможных процессов будет

протекать тот, для которого минимальна затрата энергии. На катоде восстанавливаются прежде всего те электрохимические системы, которые имеют наибольший электродный потенциал, на аноде окисляются системы с наименьшим электродным потенциалом.

При электролизе электрод анода может быть как и **н е р т н ы м** веществом (графит, уголь, платина, сплавы платиновых металлов) и не претерпевать анодного окисления, так и **а к т и в н ы м** (из специально подобранного неплатинового металла) и подвергаться окислению в ходе электролиза.

Методы электролиза интенсивно используются в промышленности. Для выполнения электролиза необходимо строгое соблюдение ряда условий. Так, разность потенциалов, приложенная к электродам, не должна быть меньше определенной величины, которую называют *потенциалом разложения* или *напряжением разложения*. Существенное значение имеют: плотность тока (сила тока, отнесенная к единице поверхности); температура, состав и концентрация раствора; рН среды; устранение возможного катодного и анодного перенапряжения, электрохимической, химической и концентрационной поляризации электродов; учет влияния других факторов. В основе количественных соотношений при электролизе лежат законы М. Фарадея.

1. Масса вещества, которая выделилась на электроде, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m_{\text{в}} = K_{\text{э}} Q = K_{\text{э}} I \tau,$$

где $m_{\text{в}}$ — масса прореагировавшего вещества, г; $K_{\text{э}}$ — коэффициент пропорциональности; Q — количество электричества (Кл), прошедшего через электролит, равное силе тока I (А), умноженной на время τ (с). Коэффициент пропорциональности называют *электрохимическим эквивалентом*. Эта величина соответствует массе вещества, выделившегося на электроде при прохождении через раствор 1 Кл электричества (1 А·с=1 Кл).

Электрохимические эквиваленты обычно выражают в г/А·ч. Так, постоянная Фарадея $F=96\,487 \text{ А}\cdot\text{с}=26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$.

2. При прохождении одинакового количества электричества через растворы разных электролитов масса веществ, выделяющаяся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Если через электролит пропустить количество электричества, равное постоянной Фарадея (96 487 Кл), то выделится 1 эквивалент (см. 1.8) вещества.

Физический смысл постоянной Фарадея состоит в том, что она выражает величину заряда 1 моль электронов:

$$F = N_{\text{А}} \bar{e} = 96\,487 \text{ Кл/экв.}$$

Законы Фарадея можно выразить общей формулой:

$$m_{\text{в}} = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau = \frac{\mathcal{E}}{F} Q,$$

где \mathcal{E} — химический эквивалент вещества.

Значение электрохимического эквивалента вещества ($K_э$) при $I_т=1$ Кл, исходя из приведенного выражения, можно записать:

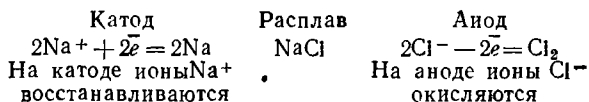
$$m_в = \frac{\mathcal{E}}{F} = K_э.$$

Следовательно, химический эквивалент (\mathcal{E}) связан с электрохимическим ($K_э$) соотношением

$$\mathcal{E} = K_э F.$$

Рассмотрим некоторые примеры электролиза в расплавленных средах и водных растворах.

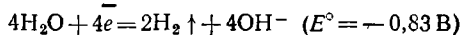
Расплавы солей при высоких температурах диссоциируют на ионы. При погружении, например, в расплав хлорида натрия электродов (графитовых, угольных, платиновых), присоединенных к источнику тока, происходит направленное движение ионов. Для снижения температуры плавления хлорида натрия к нему добавляют хлорид кальция. Такая эвтектическая смесь плавится при 505 °С. При электролизе расплава NaCl образуются металлический натрий и хлор:



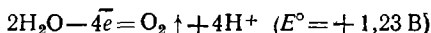
Применяется электролиз расплавов оксидов и гидроксидов. Примером могут служить получение алюминия из Al_2O_3 и электролиз NaOH. Исходный оксид алюминия (т. пл. ≈ 2072 °С) не проводит электрического тока. Чтобы осуществить электролиз, берут смесь криолита $Na_3[AlF_6]$ и Al_2O_3 , которая плавится при ~ 960 °С.

Электролиз расплавленных сред используется для получения фтора из электролитов, содержащих $KF \cdot HF$ или $KF \cdot 2HF$. Его применяют для получения магния, циркония, тория, ряда редких, редкоземельных и других металлов.

Электролиз в одних растворах существенно отличается от электролиза расплавов. При этом возможно участие в электролизе молекул воды. Процесс электролиза воды является сложным и во многом определяется рН среды (см. гл. 8). На катоде (нейтральная и щелочная среда) вода может восстанавливаться:

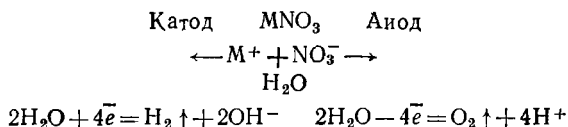


и на аноде (нейтральная и кислая среда) окисляться:



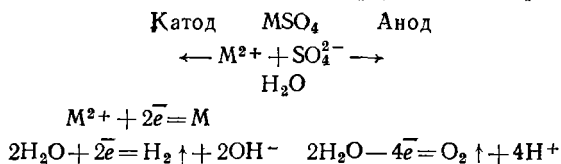
Восстановление катионов металлов на катоде с инертными электродами и при сравнимых условиях протекает дифференцированно. Установлено, что катионы, имеющие малые величины стандартных электродных потенциалов (в табл. 6.1 от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, а происходит восстановление воды H_2O (см. табл. 6.2). В конечном итоге электролиз водных растворов подобных солей ($M_2^+SO_4$, MNO_3 и др., где M^+ —

катионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ и др.) сводится к электролизу воды:

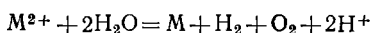


Катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, ионы H^+ и OH^- в рассматриваемых условиях образуют воду, количество растворенной соли сохраняется.

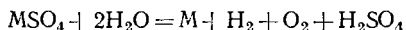
В случае, когда катионы металлов расположены в ряду напряжений между алюминием и водородом, т. е. стандартные электродные потенциалы их меньше, чем у водорода, но больше, чем у алюминия, при электролизе их восстановление на катоде происходит одновременно с молекулами воды. Электролиз растворов солей (MSO_4 , где $\text{M}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$, Zn^{2+} , Fe^{2+} и др.) можно выразить схемой:



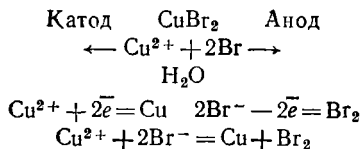
В итоге



или



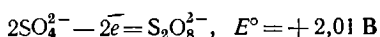
Катионы металлов (M^{n+}), у которых стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} и др.), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла. Например:



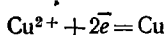
В том случае, когда в водном растворе содержатся катионы различных металлов (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} и др.), при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала. Из приведенных выше катионов первоначально будут восстанавливаться (табл. 6.1) катионы Pt^{2+} ($E^\circ = 1,20$ В), а в последнюю очередь Ni^{2+} ($E^\circ = -0,25$ В). Это может быть использовано для аналитического разделения металлов.

На инертном аноде при электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (за исключением плавиковой кислоты и фторидов) анионы I^- ($E^\circ = +0,54$ В), Br^- ($E^\circ = +1,07$ В), Cl^- ($E^\circ = +1,36$ В) сравнительно легко окисляются и выделяются в виде I_2 , Br_2 , Cl_2 , легче всех окисляется ион I^- . В случае если рас-

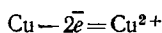
воры содержат анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и др.), то на аноде окисляются молекулы воды ($E^\circ = +1,23 \text{ В}$), так как потенциал окисления таких анионов превышает потенциал окисления H_2O . Например:



Распространен электролиз с применением растворяемых (активных) анодов, подвергающихся окислению. Во внешнюю цепь посылает электроны сам анод, при этом смещается равновесие между электродом и раствором. Применение активных анодов позволяет проводить электролитическую очистку (рафинирование) металлов. Подлежащий рафинированию исходный (черновой) металл используется в качестве анода, а на катоде (материал катода служит «подложкой») осаждается чистый (рафинированный) металл. Так, при рафинировании меди в качестве анода берут исходную (черновую) медь, проводят электролиз нейтрального водного раствора CuSO_4 . На катоде разряжаются ионы Cu^{2+} и выделяется медь, так как стандартный потенциал меди $E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В}$ значительно превышает потенциал процесса восстановления молекул H_2O ($E^\circ = -0,83 \text{ В}$):



На аноде протекает окисление меди:



Таким образом, на катоде осаждается чистая медь (происходит восстановление Cu^{2+} из раствора), примеси остаются в растворе, анод (черновая медь) окисляется (растворяется).

Практически вся медь и никель, добываемые в промышленности, подвергаются электролитическому рафинированию с извлечением примесей (драгоценных металлов).

Важным направлением электролиза водных растворов с осаждением металлов является *гальванотехника*. В гальванотехнике получили широкое распространение такие способы покрытия, как никелирование, хромирование, цинкование, лужение, серебрение, золочение и др. Видом гальванотехники является *гальванопластика* (Б. С. Якоби) — получение металлических копий различных предметов (художественных изделий) электроосаждением металла, типографских клише, печатных схем в радиотехнике и т. д.

Методом электролиза осуществляют электросинтез многих неорганических и органических соединений, используя электровосстановление на катоде и электроокисление на аноде.

ГЛАВА 7 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

7.1. Предмет химической кинетики. Скорость реакции и факторы, влияющие на нее

Изучение химической кинетики предусмотрено в физической химии, мы же ограничимся рассмотрением основных сведений.

Пользуясь значением энергии Гиббса ΔG для реакции, можно дать ответ о принципиальной возможности ее протекания. Но ничего нельзя сказать о скорости и механизме реакции, о специфике влияния различных факторов, без знания которых немислимо осуществление технологических процессов и получение максимально возможного выхода целевых продуктов.

Решение этих задач — предмет химической кинетики.

Химической кинетикой называется раздел физической химии, исследующий вопрос о скоростях химических процессов и механизмах реакций.

Химический процесс — это смена закономерно следующих друг за другом стадий развития и протекания химической реакции во времени, когда исходные вещества (реагенты) превращаются в другие химические соединения. Реагенты и продукты реакции называют *компонентами химического процесса*. Механизм химического превращения характеризует совокупность промежуточных форм (состояний), стадий, из которых складывается химическая реакция. Первостепенной задачей современной химической кинетики является исследование элементарных стадий, определяющих механизм сложных химических реакций, с которыми обычно приходится иметь дело в технологической практике. В подобных реакциях, как правило, химический процесс протекает в несколько стадий. Реакции, состоящие из одной стадии, осуществляющиеся путем прямого превращения реагирующих частиц в продукты реакции, называются *элементарными реакциями*. Они складываются из большого числа одинаковых элементарных актов химического превращения. Здесь могут участвовать в роли частиц не только стабильные молекулы, но и лабильные промежуточные частицы — свободные радикалы, ионы, комплексы. Поэтому элементарные акты химического превращения могут быть весьма разнообразны.

Отечественный ученый Н. А. Меншуткин, современник Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, начиная с 1877 г. систематически изучал протекание реакций во времени. Он придавал большое значение влиянию растворителя на скорость химического процесса, а также условиям протекания реакций. Н. А. Меншуткин пользовался

графическим методом изображения кинетики процесса. Снятие кинетических кривых составляет первоначальный и обязательный этап изучения кинетики всякой реакции.

Скорости химических процессов могут существенно отличаться — от медленного ржавления и тления до взрыва.

Реакции могут быть гомогенными (протекают в объеме фазы) и гетерогенными (протекают на границе раздела фаз) (см. гл. 1.7).

Скорость химической реакции.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации какого-либо из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы (в случае гомогенной системы).

Для определения скорости достаточно знать изменение во времени содержания одного из веществ, так как изменения содержания остальных веществ могут быть найдены, исходя из уравнения реакции.

Концентрацией называют содержание вещества в единице объема. Молярную концентрацию выражают в моль/л, а время — в секундах или в минутах.

Предположим, что за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ концентрация одного из веществ, участвовавших в реакции, уменьшается на $-\Delta c = c_2 - c_1$, тогда средняя скорость реакции за взятый промежуток времени будет равна:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Если же мы определяем изменение концентрации одного из продуктов реакции, то значение $\Delta c / \Delta t$ будет возрастать, тогда

$$\bar{v} = +\frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Скорость реакции — величина всегда положительная, поэтому записывают

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Отношение $\Delta c / \Delta t$ тем ближе к истинной скорости реакции в данный момент, чем меньше промежуток времени между двумя измерениями ($t_2 - t_1$) и чем меньше, соответственно, разность концентраций ($c_2 - c_1$). На рис. 7.1 приведено графическое изображение изменения концентрации исходного вещества (уменьшение) в процессе реакции; скорость реакции \bar{v} замедляется.

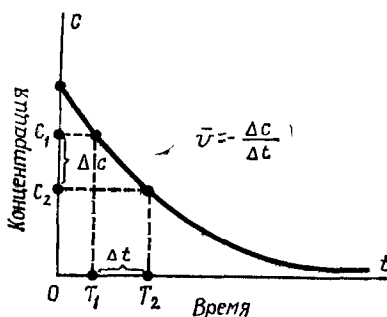


Рис. 7.1. Изменение во времени концентрации исходного вещества в процессе реакции

Математическое выражение истинной скорости будет представлять собой производную концентрации по времени:

$$v = \left(\frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \Delta t \rightarrow 0 = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Вместо концентрации (в моль/л) мы можем взять ΔN прореагировавших молекул химического соединения в объеме сосуда V (гомогенный процесс) за время Δt (концентрация в моль/л и ΔN — величины пропорциональные). Истинная скорость реакции тогда будет представлять предел, к которому стремится отношение $\Delta N/\Delta t$, когда промежуток времени Δt берется все меньшим и меньшим (в пределе, стремящимся к нулю); тогда производную от изменяющейся величины N по времени t можно записать:

$$v = \pm \frac{1}{V} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta t} = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}.$$

О скорости реакции мы можем судить по времени изменения окраски, образования осадка, падению электрической проводимости раствора и т. п.

Можно скорость реакции (v) определять как величину, обратно пропорциональную времени: $v = 1/t$, по периоду полураспада (гл. 3.11) $v = 1/\tau_{1/2}$.

Реакции в гетерогенных системах на поверхности раздела фаз могут существенно осложняться, поскольку дополнительно накладываются ряд таких факторов, как площадь поверхности фазы (адсорбента, носителя), ее структура и свойства, величина пор, скорость диффузии и другие макроскопические явления, рассматриваемые в макроскопической кинетике (макрокинетике). При определении скорости гетерогенной реакции в специальных исследованиях все это учитывается. Скорость гетерогенной реакции в первом приближении, например, может быть оценена по количеству вещества, вступившего в реакцию (или образовавшегося при реакции) за единицу времени на единице поверхности фазы:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t},$$

где Δn — число молей вещества, S — площадь поверхности.

7.2. Влияние концентрации реагирующих веществ

Обширная химическая практика убеждает, что с увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает. При равных условиях с увеличением числа частиц возрастает и вероятность эффективных встреч (приводящих к реакции) в единицу времени в единице объема (поверхности). Изучение экспериментальных данных по скоростям реакции позволило К. Гульдбергу и П. Вааге (1867) открыть основной закон химической кинетики — закон действия масс:

при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Концентрации реагирующих веществ возводятся в степени доказанных стехиометрических коэффициентов, отражающих механизм элементарных актов реакции.

Для реакций $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ и других закон действия масс выражается соотношениями

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2], \quad v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \text{ и т. д.}$$

В общем виде для реакций типа $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{C}$

$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n,$$

где $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ — молярные концентрации веществ А и В; k — коэффициент пропорциональности; его называют *константой скорости реакции*; m и n — доказанные стехиометрические коэффициенты в элементарных актах реакции.

Можно также записать:

$$v = k c_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n,$$

где c_{A} и c_{B} — молярные концентрации веществ А и В.

Физический смысл константы скорости k будет понятен, если мы примем концентрации каждого из реагирующих веществ равными единице (1 моль/л), тогда $v = k$.

Константа скорости k численно равна скорости реакции v при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице.

Приведенные уравнения, связывающие скорости реакции с концентрациями реагирующих веществ, называются *кинетическими уравнениями реакции*. Они позволяют вычислить изменение скорости реакции с изменением концентрации реагирующих веществ.

В кинетические уравнения реакций не включают вещества, находящиеся в твердом состоянии (в случае гетерогенных систем). Это согласуется с законом действия масс. Твердые вещества реагируют на поверхности, а не по всему объему. Соударения, например, между молекулами газа и твердым телом происходят только на поверхности раздела фаз, концентрация при постоянных условиях и такой же удельной поверхности постоянна. Так, кинетическое уравнение для реакции горения угля $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

$$v = k [\text{O}_2],$$

где $k = k \cdot \text{const}$. Реакция протекает тем быстрее, чем больше концентрация кислорода. Аналогично для реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

$$v = k [\text{H}_2\text{O}]^4.$$

Гетерогенные реакции весьма распространены и имеют важное значение в технике. Для них следует учитывать три основные характерные стадии: поступление реагирующего вещества (газа, раствора) к поверхности; химическое взаимодействие на поверхности; освобождение поверхности от продукта реакции. Скорость реакций на поверхности твердых тел, как мы видим, связана кроме протекания непосредственно самой химической реакции со скоростью

переноса вещества. Когда достигается стационарный режим гетерогенной реакции, все три стадии ее протекают с равными скоростями. Но в зависимости от природы (механизма) реакции одна из стадий может оказаться лимитирующей (определяющей скорость протекания реакции).

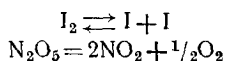
Всегда следует учитывать состояние реагирующих веществ. В гетерогенных процессах существенное значение имеет степень дисперсности (раздробленности, размельчения) твердого тела, увеличение поверхности контакта веществ. В промышленности широко используется пылевидное топливо, применяются форсунки для его распыления. Угольная или мучная пыль, взвешенная в воздухе, дает при поджигании взрывы огромной разрушительной силы, так как реакция окисления бурно развивается на большой поверхности раздробленного материала.

В растворах осуществляется контакт реагирующих веществ (частиц), что увеличивает скорость реакции. Реакции между ионами в водном растворе протекают практически мгновенно. Большинство реакций осуществляется в жидких растворах.

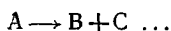
7.3. Молекулярность и порядок реакции

Молекулярность реакции связана с ее механизмом и определяется минимальным числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения.

Примером мономолекулярных (одномолекулярных) реакций могут служить следующие реакции:



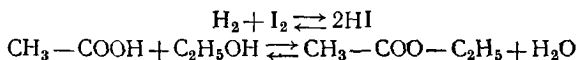
Мономолекулярная реакция в общем виде:



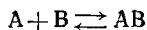
Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид

$$v = kc \text{ или } -dc/dt = kc.$$

К бимолекулярным реакциям относят реакции, в элементарном акте которых принимают участие две молекулы — одинаковые или разные:



В общем виде:

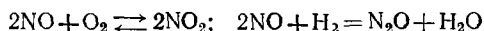


Кинетическое уравнение имеет вид

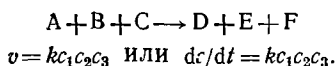
$$v = kc_1c_2 \text{ или } -dc/dt = kc_1c_2.$$

где c_1 и c_2 — концентрации исходных веществ.

В элементарном акте трехмолекулярных реакций могут принимать участие три молекулы — одинаковые или разные:



В общем виде:



Трехмолекулярные реакции редки, а реакции более высоких порядков не известны. Реакции повышенной молекулярности часто протекают через ряд стадий. Если скорости отдельных стадий реакции разные, то общая скорость определяется самой медленной лимитирующей стадией.

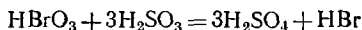
Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении. Например, в кинетическом уравнении

$$v = kc_{\text{A}}^m c_{\text{B}}^n,$$

где m и n — стехиометрические коэффициенты; порядок реакции равен сумме $m+n$.

Исходя из этого рассматривают реакции первого порядка (скорость пропорциональна первой степени концентрации, $v=kc$), второго порядка (сумма показателей равна двум: $v=kc^2$, $v=kc_{\text{A}}c_{\text{B}}$), третьего порядка (встречаются редко) ($v=kc^3$, $v=kc_{\text{A}}^2c_{\text{B}}$, $v=kc_{\text{A}}c_{\text{B}}^2$, $v=kc_{\text{A}}c_{\text{B}}c_{\text{C}}$). Порядок может быть также нулевым (скорость реакции постоянна и от концентрации не зависит, $v=\text{const}$) и дробным.

Чтобы уверенно определить порядок реакции, необходимо тщательное изучение полученных экспериментальных данных. Во многих случаях приводимые уравнения не отражают действительного хода реакции, указывают только начальные и конечные вещества, но ничего не говорят о промежуточных стадиях реакции. В таком случае показатели степеней концентраций ($m+n+\dots$) носят формальный характер и не отражают специфики течения реакции. Например, коэффициенты в уравнении реакции (см. сопряженные реакции):



Реакции, протекающие в несколько стадий, относятся к сложным. Скорость реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной элементарной стадии, которая ответственна за порядок реакции.

7.4. Влияние температуры. Энергия активации. Криохимия

С возрастанием температуры скорость химической реакции растет. Многочисленные данные эксперимента позволили Вант-Гоффу установить правило:

при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций возрастает в 2—4 раза.

Число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C , называется температурным коэффициентом и обозначается γ .

Обозначим скорость реакции при t_1 через v_{t_1} , а при t_2 — через v_{t_2} , тогда

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Температурный коэффициент реакции есть отношение константы скорости при температуре $(t+10)^\circ$ к константе скорости при температуре t° :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

Примеры. 1. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры от 10 до 50° скорость этой реакции увеличилась в 16 раз.

Решение.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ отсюда } \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 16, \gamma^{\frac{50 - 10}{10}} = \gamma^4 = 16, \gamma = 2.$$

2. Рассчитать, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при увеличении температуры на 100° , если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma=2$.

Решение.

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{100}{10}} = 2^{10} = 1024.$$

Скорость реакции возросла в 1024 раза.

Какова причина столь значительного возрастания скорости реакции с ростом температуры?

Можно предположить, что увеличение скорости реакции — результат возрастания числа соударений между частицами. Однако далеко не каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию. Акт взаимодействия может осуществляться между теми частицами, которые обладают повышенной энергией, достаточной для преодоления *энергетического барьера* — сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками этих частиц. Такие реакционноспособные частицы называются активными, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, — энергией активации. *Энергия активации* — это та избыточная энергия, которой обладают молекулы по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре.

Частицы, находящиеся в процессе взаимодействия, образуют *активный переходный комплекс*. Пример приближенной энергетической схемы хода реакции приведен на рис. 7.2.

Разность первоначального ($\sum \Delta H_{\text{исх}}$) и конечного ($\sum \Delta H_{\text{пр}}$) уровней энергии системы составляет тепловой эффект реакции ΔH :

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{пр}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}.$$

В данном случае реакция экзотермическая $\Delta H < 0$ ($\Delta H = -17$ кДж).

По мере сближения молекул H_2 и I_2 энергия системы возрастает, достигая максимального значения. Чтобы реакция прошла, реагирующие вещества должны преодолеть энергетический барьер — разность между начальным и максимальным значениями энергий. Чем больше энергетический барьер, тем меньше скорость реакции при данной температуре.

Путь реакции (рис. 7.2) через образование активного комплекса $[H_2 \dots I_2]$ (кривая II) энергетически более выгоден, чем путь через полный разрыв связей вступающих в реакцию молекул (кривая I). Поэтому большинство реакций проходит через образование промежуточных или переходных активных комплексов. Активный комплекс $[H_2 \dots I_2]$ образуется при столкновении активных молекул H_2 и I_2 . Реакция идет через линейные переходные комплексы. В результате энергия активации оказывается меньше, чем энергия, необходимая для полного разрыва связей в исходных молекулах. Таким образом, энергия активации — это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активного комплекса.

Внешними источниками активации могут быть теплота, световое излучение, электрическая энергия и др. При увеличении температуры резко возрастает число активных молекул, что ведет к повышению скорости химической реакции. Зависимость константы скорости (k) химических реакций от температуры может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT} = e^{\frac{k_0/E}{RT}},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, физический смысл которого теория соударений раскрывает как $k_0 = z p$, где z — число соударений в секунду, p — стерический фактор, который выражает степень наиболее выгодной ориентации частиц при соударении (эффективной встрече); e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная (см. 1.9); $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T — абсолютная температура.

Из уравнения видно, что чем больше энергия активации при постоянной k_0 , тем меньше скорость химической реакции.

Вероятность того, что молекула приобретет избыток энергии ΔE , определяется величиной

$$e^{\frac{-\Delta E}{RT}}.$$

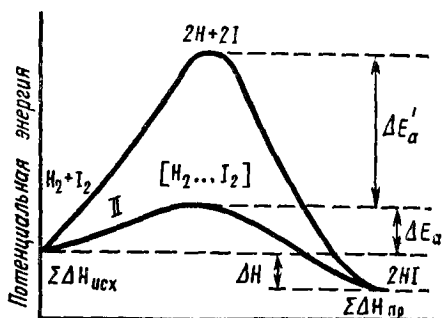


Рис. 7.2. Энергетическая схема реакции $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Аналогично вероятность выгодной ориентации определяется величиной $e^{\Delta S/R}$, где ΔS — энтропия активации.

Величина $e^{\Delta S/R}$ определяет стерический фактор.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь и достаточную энергию, и необходимую ориентацию, пропорциональна произведению этих двух величин.

После математического преобразования уравнения Аррениуса (логарифмирование, дифференцирование, интегрирование в пределах от T_1 до T_2 и перехода от натуральных логарифмов к десятичным) получим значение этой энергии, Дж/(моль·К):

$$E = \frac{19,147 \cdot T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

Для определения энергии активации (E) можно также построить график (рис. 7.3) зависимости логарифма константы скорости ($\lg k$) от обратной температуры ($1/T$). При этом, если закон выполняется, получается прямая линия. Тангенс φ дает значение E/R , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg k_0$.

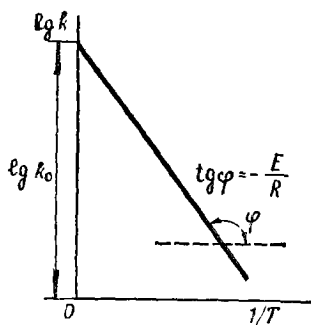


Рис. 7.3. Зависимость константы скорости реакции от обратной температуры

Энергия активации играет важную роль в природе. Она «задерживает» протекание многих реакций, для которых энергия Гиббса отрицательна ($-\Delta G$).

Криохимия. Весьма интересной областью науки является быстро развивающаяся химия низких температур — *криохимия*. До недавнего времени протекание большинства химических реакций при низких и сверхнизких космических

температурах казалось маловероятным. Но исследования, начавшиеся в конце 50-х годов, показали, что это далеко не соответствует истине.

Получены данные об образовании при низких температурах радикалов, развитии цепных реакций, полимеризации, реакций синтеза и др. Так, при температурах, близких к -196°C , без предварительного инициирования протекают многие процессы. К ним относятся взаимодействие жидкого водорода с фтором, окисление NO , взаимодействие O_2 с F_2 с образованием дифторида кислорода и дифторида озона. Соединение O_3F_2 существует лишь ниже -73°C ; это очень сильный окислитель. Дифторид кислорода при -183°C быстро реагирует с метаном, твердым бромом и рядом других соединений.

Согласно исследованиям А. Приходько с сотрудниками твердый кислород при сверхнизких температурах имеет три кристаллических состояния, которые отличаются друг от друга взаимным расположением молекул. При определенной температуре структура кристалла резко меняется, имеются «точки перехода».

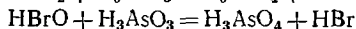
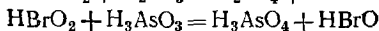
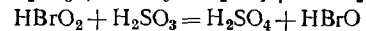
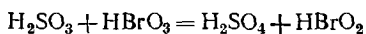
Получены полупроводниковые кристаллы, которые при сверхнизких температурах позволяют управлять сверхкороткими лазерными импульсами (М. Бардин с сотр.).

Низкие и сверхнизкие температуры стали мощным инструментом исследования, расширяющим познание вещества, окружающего мира и его законов.

7.5. Сопряженные реакции

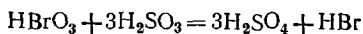
А. Н. Бах впервые предложил теорию *сопряженных* или *индуцированных реакций* окисления. Это реакции, которые протекают под влиянием других веществ — индукторов; они индуцируют, возбуждают реакцию, например, трудноокисляемого вещества.

Дальнейшие работы Н. А. Шилова по сопряженным реакциям окисления конкретизировали роль промежуточных реакций (стадий) в химических превращениях. К ним относятся такие реакции, когда протекание одной из них возможно только при участии другой реакции. Например, бромноватая кислота HBrO_3 с мышьяковистой кислотой H_3AsO_3 непосредственно не взаимодействует. Если же в систему добавить сернистой кислоты, процесс тут же начинается. Это можно объяснить тем, что при взаимодействии H_2SO_3 и HBrO_3 образуется более активное промежуточное соединение HBrO_2 или HBrO , которое способно окислять H_3AsO_3 :

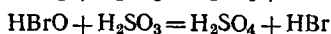
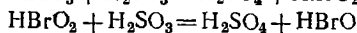
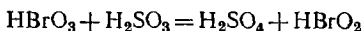


Следовательно, некоторые окислительно-восстановительные реакции возможны только при сопряжении — одновременном протекании — других подобных процессов с одним общим участником, который называется *актором* (в нашем примере H_3BrO_3). Вещество, реагирующее с актором непосредственно, получило название *индуктора* (H_2SO_3 — индуктор), а вещество, реагирующее только при участии индуктора, называется *акцептором* (H_3AsO_3 — акцептор).

Из теории сопряженных реакций следует, что многие химические взаимодействия не протекают непосредственно по часто приводимому суммарному уравнению, а проходят через ряд промежуточных элементарных актов. Например:



Очевидно, трудно ожидать взаимодействия молекулы HBrO_3 сразу с тремя молекулами H_2SO_3 ; вероятнее всего процесс протекает по стадиям:



Если актор HBrO_3 не реагирует с акцептором H_3AsO_3 непосредственно, то такая реакция может стать возможной для промежуточных, более активных состояний — HBrO_2 , HBrO .

7.6. Цепные реакции

В развитии представлений о цепных реакциях значительный вклад принадлежит М. Боденштейну, В. Нернсту, И. Христиансену (1913—1924). Н. Н. Семенов и его школа с 1925 г. интенсивно развивали общую теорию цепных процессов. На первое место выдвигались задачи обнаружения и установления природы и роли активных промежуточных веществ (радикалов, атомов). Это позволило Н. Н. Семенову (1939) назвать химическую кинетику химией промежуточных соединений.

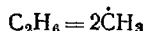
Свободный радикал — это атом, ион или группа атомов с не менее чем одной «ненасыщенной» свободной валентностью (нейтральный электрон). Образование свободных радикалов может происходить в процессе распада вещества при нагревании, освещении, в результате сильных механических воздействий, при электроразряде, под действием ядерных излучений и т. д.

Свободные радикалы — очень реакционноспособные частицы, поэтому энергия активации радикальных реакций очень мала. К свободным радикалам относятся и свободные атомы.

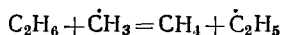
Радикальные реакции обычно протекают по цепному механизму. Цепными реакциями называются реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию термического распада этана и реакцию взаимодействия хлора с водородом.

Молекула этана, распадаясь по связи $\text{C}-\text{C}$, дает два свободных радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$:



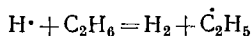
Каждый из этих радикалов может оторвать атом водорода от молекулы C_2H_6 с образованием метана и свободного радикала $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$:



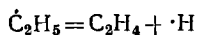
Свободный радикал распадается на молекулу этилена и атом водорода:



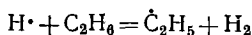
Атом водорода взаимодействует с новой молекулой этана:



Образуются, таким образом, молекула водорода и свободный радикал $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$. Этот радикал снова распадается на C_2H_4 и атом водорода:



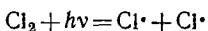
а атом водорода взаимодействует с молекулой C_2H_6 с образованием радикала C_2H_5 и H_2 :



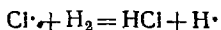
процесс повторяется.

Реакция взаимодействия хлора с водородом $H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$ при обычной температуре и рассеянном свете протекает очень медленно. При нагревании смеси газов или действии света реакция идет бурно, со взрывом. Исследованиями показано, что эта реакция протекает через отдельные элементарные стадии.

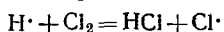
За счет поглощения кванта света молекула хлора распадается на свободные радикалы — атомы хлора. Поглощение одного кванта света сопровождается одной элементарной реакцией (соблюдается закон Эйнштейна):



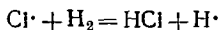
Образовавшиеся свободные атомы порождают цепь химических превращений, но уже не требующих затраты порций световой энергии. Так, валентно-ненасыщенный атом-радикал хлора взаимодействует с молекулой водорода, образуя HCl и атом-радикал водорода:



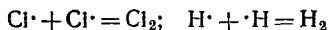
Образовавшийся атом-радикал водорода, реагируя с молекулой хлора, образует HCl и атом-радикал хлора:



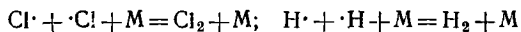
Последний взаимодействует с молекулой водорода и образует HCl и радикал водорода:



Таким образом, имеем последовательную цепь элементарных химических актов. Длина цепи достигает сотни тысяч звеньев. Возможны, конечно, и обрывы цепей, приводящие к исчезновению свободной валентности. Обрыв цепи может произойти в результате столкновения свободных радикалов друг с другом:



или при тройном соударении двух радикалов и молекулы:



или при передаче энергии стенкам сосуда.

Любая цепная реакция обязательно включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи.

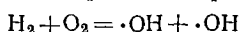
Зарождением цепи называется реакция, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных исходных веществ.

Реакциями *продолжения цепи* являются реакции, в которых происходит превращение исходных веществ в продукты реакции с сохранением свободной валентности. Обрывом цепи называют реакции, приводящие к исчезновению свободной валентности.

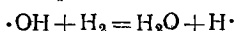
Во многих цепных процессах происходят реакции с увеличением числа атомов и свободных радикалов. Такие цепные реакции называются *разветвленными*. Теория их развита Н. Н. Семеновым.

В неразветвленных цепных реакциях в системе не происходит умножения числа активных частиц (числа свободных валентностей). Так, в случае образования HCl из H_2 и Cl_2 в каждой цепи один одновалентный атом приводит к образованию одного одновалентного атома $\text{H}\cdot$ к образованию атома $\text{Cl}\cdot$, атом $\text{Cl}\cdot$ к образованию атома $\text{H}\cdot$ и т. д.). Цепные разветвленные реакции протекают по другому механизму. Примером таких реакций может служить хорошо изученная реакция окисления (горения) водорода с образованием воды: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Приведенное уравнение не отражает сложного цепного механизма с образованием свободных атомов $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$ и свободной гидроксильной группы $\cdot\text{OH}$.

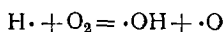
Между молекулами H_2 и O_2 реакция протекает при возбуждении:



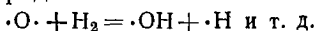
Образовавшиеся свободные радикалы $\cdot\text{OH}$ реагируют с H_2 :



Далее радикал водорода ($\text{H}\cdot$) взаимодействует с O_2 , образуются при этом два радикала:



Два радикала образуются и при взаимодействии радикала кислорода с молекулой водорода:



Следовательно, образовавшиеся первоначально радикалы $\cdot\text{OH}$, затем возникающие в ходе процесса атомы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{O}\cdot$ и новые радикалы $\cdot\text{OH}$ легко переводят водород и кислород (исходные вещества) в воду. Примечательно здесь то, что при развитии цепи умножение числа свободных валентностей происходит всякий раз, когда атом $\text{H}\cdot$ взаимодействует с молекулой O_2 ($\text{H}\cdot + \text{O}_2 = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}\cdot$). Таким образом, наблюдается прогрессивное увеличение числа активных частиц и рост скорости реакции (рис. 7.4) вплоть до воспламенения, если только не произойдут обрывы цепей, при которых в процессе посторонних реакций свободные валентности поглощаются.

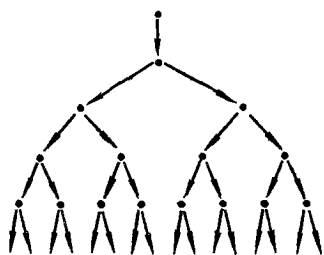


Рис. 7.4. Схема лавинообразного нарастания скорости разветвленного цепного процесса

Разветвленные цепные реакции, таким образом, отличаются от цепных неразветвленных процессов умножением («размножением») радикалов, что обуславливает лавинообразное течение процесса (рис. 7.4) и может вызвать взрыв.

Протекание разветвленных цепных реакций имеет интересную аналогию с развитием лавинообразного цепного процесса деления ядер урана ^{235}U под воздействием нейтронов (см. 3.11).

Цепные химические процессы чувствительны к изменению условий проведения реакций и к примесям. Сильное влияние на скорость реакции добавок, примесей (*ингибиторов* — замедлителей)

может служить одним из важных признаков цепных химических процессов. Современная теория позволяет сознательно воздействовать на элементарные стадии цепного процесса и тем самым управлять цепным процессом — ускорять его, замедлять или полностью подавлять. Весьма часто необходимо торможение нежелательных цепных процессов (предохранение пищевых жиров и жиросодержащих продуктов от порчи при окислении, предотвращение окислительного старения полимерных материалов и т. п.). По цепному механизму протекает ряд важных химических процессов. К ним можно отнести, например, реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. Они служат типичными примерами медленных цепных разветвленных реакций, в которых (по Н. М. Эмануэлю) «разветвление как бы запаздывает во времени». При цепном окислении сжиженного бутана получают уксусную кислоту, метилэтилкетон, этилацетат и другие ценные вещества. Расшифровав цепной механизм окисления природного газа метана, удалось осуществить на его основе промышленное получение формалина. Очень важна роль свободных радикалов в биологических системах.

7.7. Каталитические реакции

Велико значение каталитических процессов в химии. Каталитические реакции (реакции с участием катализаторов) составляют основу (примерно 90%) процессов важнейших отраслей химической промышленности. Поэтому развитие науки о катализе и механизме действия катализаторов является важнейшим направлением исследовательских работ.

На современном этапе развития химической науки о катализе обычно приводится следующее определение катализатора:

катализатором называется вещество, которое ускоряет реакцию, участвуя в той или иной элементарной стадии ее, но выходит многократно из такого взаимодействия химически неизменным.

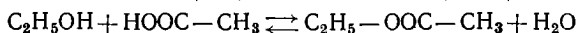
Катализ рассматривается как особое химическое явление. Чтобы понять сущность катализа, необходимо изучить элементарный акт химической реакции со специфическим (индивидуальным) участием катализатора.

Распространенная классификация реакций катализа исходит из фазового состояния катализатора и реагирующих веществ. Различают три основных типа катализа: гомогенный, гетерогенный и ферментативный.

При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, образуют одно агрегатное состояние — жидкое или газообразное, чаще жидкое. Гомогенный катализ за последние годы стал одним из наиболее быстро развивающихся разделов химии, приобрел применение в важнейших промышленных процессах и многочисленных селективных лабораторных синтесах*.

* Накамура А., Цуцун М. Принципы и применение гомогенного катализа. М., Мир, 1983.

Примером простейших гомогенных катализаторов в жидкой фазе являются кислоты (H^+) и основания (OH^-). Так, реакция



протекает медленно. Для образования 66% продукта реакции нужны годы. При участии H^+ (разбавленная HCl , H_2SO_4) она заканчивается при тех же условиях (при нагревании) в 2—3 ч.

Весьма распространен *кисотно-основной катализ* (катализаторы H^+ и OH^-). Одним из примеров гомогенного катализа в водном растворе служит разложение пероксида водорода на воду и кислород при участии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . Исследования, проведенные Н. И. Кобозевым и Г. А. Богдановым с сотр. позволили выделить промежуточные соединения — перхроматы, первольфраматы и пермолибдаты, образующиеся при взаимодействии исходных ионов с пероксидом водорода, которые затем распадаются с выделением кислорода.

Пусть реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ без катализатора протекает медленно. Участие катализатора (К) в образовании промежуточного лабильного соединения можно выразить схемой:

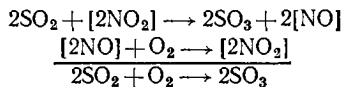


Освободившийся катализатор (К) вступает в многократные повторные взаимодействия с новыми порциями реагирующих веществ. Энергия активации с участием лабильного промежуточного соединения (комплекса) снижается, благодаря этому скорость реакции возрастает.

Следует, однако, отметить, что выделение промежуточных соединений во многих каталитических реакциях — задача труднореализуемая.

Примером реакции в газовой фазе может служить разложение ацетальдегида: $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$. Реакция без катализатора протекает при температуре выше 500°C . При участии катализатора I_2 она совершается при 400°C . В процессе реакции иод постоянно регенерируется.

Реакция окисления SO_2 в SO_3 в газовой фазе значительно ускоряется при участии оксидов азота:



Значительным преимуществом гомогенных катализаторов перед гетерогенными является возможность осуществления реакций при сравнительно низких температурах — в «мягких» условиях.

Долгое время представляло значительную сложность выделение гомогенного катализатора по окончании реакции. Но эта проблема сейчас успешно решается на основе иммобилизации (закрепления, нанесения) каталитического комплекса на полимерные и неорганические подложки (носители).

Многие гомогенные и гетерогенные каталитические реакции протекают по цепному механизму.

При *гетерогенном катализе* * реагирующие вещества и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях: катализатор — твердое вещество, реагирующие вещества — газ или жидкость. Следовательно, в гетерогенном катализе между катализатором и реагирующими веществами имеется поверхность раздела (граница раздела фаз).

Гетерогенный катализ очень широко используется в промышленности. Приведем некоторые примеры: контактный способ производства серной кислоты основан на окислении SO_2 кислородом при участии твердых катализаторов; наиболее эффективными оказались катализаторы Г. К. Борескова (V_2O_5 в смеси с K_2SO_4 , нанесенные на различные носители — силикагель и др.); синтез NH_3 с участием дисперсного металлического железа, промотированного оксидами калия и железа $[\text{Fe} + (\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)]$. *Промоторы (активаторы)* — это вещества, добавление которых к катализатору способствует увеличению его активности, устойчивости (стабильности), избирательности и других положительных качеств.

Синтез каучука из спирта по способу С. В. Лебедева (1928—1930) состоит из двух стадий: получение дивинила (с участием сложного катализатора из оксидов металлов *d*- и *p*-элементов); получение каучука полимеризацией дивинила с участием металлического натрия. Методы синтеза каучука разнообразны. Каталитическими методами получают все мономеры, используемые в производстве синтетических каучуков: стирол, изобутилен, изопрен и др.

К гетерогенным каталитическим процессам следует отнести любую реакцию гидрирования органических соединений с участием платиновых металлов и других *d*-элементов, которые образуют отдельную фазу. Одним из значительных достоинств гетерогенного катализа является отсутствие необходимости отделять продукты реакции от катализатора после завершения процесса. В гетерогенном катализе наличие границы раздела фаз обуславливает поглощение реагирующих веществ (газов, растворов) твердыми телами. Это явление (лат. *sorbeo* — поглощение) получило общее название *сорбции*. Сорбция включает процессы *абсорбции* и *адсорбции*. При абсорбции поглощение вещества происходит во всем объеме поглотителя; при этом могут образоваться твердые растворы внедрения (например, при поглощении водорода переходными металлами). При адсорбции характерно поглощение газообразных или растворенных веществ поверхностью твердого тела (сорбента-носителя, катализатора).

Различают два основных типа адсорбции: физическую и химическую. При *физической адсорбции* молекулы адсорбата не претерпевают существенных изменений, сохраняют свою индивидуальность, связываются с поверхностью силами притяжения (см. 5.8). Для физической адсорбции характерна обратимость, в системе устанавливается равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция. *Химическая адсорб-*

* Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М., Высшая школа, 1981.

ция (*хемосорбция*) сопровождается глубокими качественными изменениями адсорбата, образованием специфических (индивидуальных) химических поверхностных соединений.

Хемосорбция, аналогично химической реакции, может протекать со значительной энергией активации, для нее характерна, следовательно, *активированная адсорбция*.

Развитие представлений об активированной адсорбции, изучение изменений энергии активации адсорбции, теплот адсорбции и десорбции с изменением степени заполнения поверхности и природы катализатора имеет важное значение для выяснения сущности гетерогенного катализа.

Адсорбция является стадией гетерогенного катализа. Катализ протекает в мономолекулярном адсорбционном слое, примыкающем к поверхности катализатора.

В 1926 г. Х. С. Тейлор предложил гипотезу *активных центров*, согласно которой степень ненасыщенности связей атома в поверхностном слое зависит от его положения в кристаллической решетке. По Тейлору, атомы поверхности обладают тем более повышенной способностью к адсорбции и катализу, чем менее связаны с другими атомами катализатора (на ребре, углу кристалла, на участке с большой кривизной и т. п.). Из этого следует, что поверхностная энергия твердого тела может меняться от точки к точке. Однако такое объяснение сложной структуры поверхности катализатора и специфичности его каталитического действия далеко от истины.

Теория неоднородной поверхности твердого тела и механизм каталитического действия гетерогенных катализаторов получили существенное развитие в исследованиях отечественных ученых.

Мультиплетная теория катализа А. А. Баландина (1929—1930). Согласно теории А. А. Баландина носителем каталитической активности принято считать кристаллическую фазу. Основными положениями теории являются принципы структурного и энергетического соответствия, которые объединяют взаимное влияние химических и физических факторов в катализе.

Принцип структурного соответствия состоит в том, что максимальная скорость каталитического процесса достигается при оптимальных для данной реакции кристаллической структуре и параметрах решетки катализатора (расположение группы атомов катализатора — структура мультиплета), которые должны соответствовать конфигурации и межатомным расстояниям реагирующих молекул. При взаимодействии молекулы накладываются на катализатор (мультиплет) реагирующими атомами — индексной группой.

Из принципа энергетического соответствия следует, что с наибольшей скоростью катализируемая реакция протекает при строго оптимальных для данной реакции энергиях связи реагирующих атомов с катализатором.

Оба принципа тесно взаимосвязаны, поэтому недопустимо их раздельное применение при трактовке данных эксперимента и подборе катализаторов.

Согласно теории мультиплетов более простыми и распространенными являются реакции гидрирования дублетного типа (протекают на мультиплетах из двух атомов). Мультиплеты могут иметь и более сложное строение. Раньше всего была разработана модель реакции дегидрогенизации циклогексана и его производных.

В мультиплетной теории Баландина развиты представления о возможном образовании дифференцированных лабильных поверхностных соединений, различающихся строением и энергетическими характеристиками.

Фундаментальные исследования Д. В. Сокольского и его школы. Эти исследования посвящены жидкофазному гидрированию и окис-

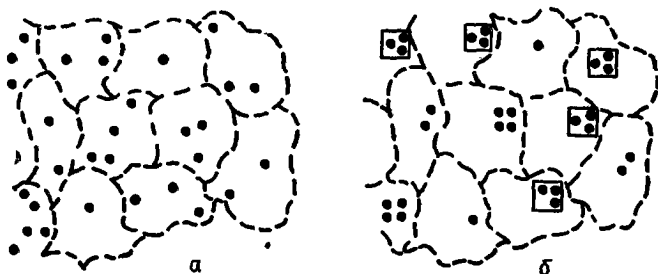


Рис. 7.5. Распределение атомов катализатора по областям миграции (а) и их ассоциация в ансамбли внутри областей миграции (б). Квадратами обозначены активные ансамбли (M)₃

лению с участием *d*-металлов на носителях и без носителей. Установлены закономерности химизма жидкофазного гетерогенного гидрирования и окисления, развиты представления теории мультиплетов.

Теория активных ансамблей Н. И. Кобозева (1938). Активный центр Н. И. Кобозев рассматривает как докристаллическую структуру — «ансамбль» из *n* атомов, стабилизированный на поверхности носителя*. Такие катализаторы названы адсорбционными. Для их получения используются очень разбавленные растворы солей металлов. Степень заполнения (α) поверхности катализатора — в пределах $10^{-2} \div 10^{-3}$.

Поверхность носителя рассматривается как совокупность замкнутых областей миграции (наибольших ячеек, площадь которых $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ см²) (рис. 7.5). Попадание отдельных атомов в одну и ту же ячейку является вероятностным независимым событием. При достаточно равномерном нанесении активной фазы на поверхность носителя количество атомов в области миграции будет изменяться в зависимости от степени заполнения.

Для каждой реакции активным центром является структура (ансамбль) только из определенного числа *n* атомов катализатора.

* Кобозев Н. И. Избр. тр. Т. 1, 2. Изд-во МГУ, 1978.

строением веществ и их каталитическими свойствами. В этом отношении огромное значение имеет справочник В. А. Ройтера и др. «Каталитические свойства веществ», в котором представлен обширный материал по катализаторам и каталитическим реакциям, сведения о катализаторах сгруппированы по месту основного элемента катализатора в периодической системе.

Промышленное применение результатов лабораторных исследований по гетерогенному катализу часто требует решения сложных самостоятельных задач. Реакции могут протекать как в статических условиях, так и в потоке. Большинство промышленных катализаторов представляют собой пористые зерна с развитой внутренней поверхностью. При большой скорости химического превращения наблюдаемая скорость процесса будет зависеть от скорости диффузионного переноса реагирующих веществ внутрь зерна и продуктов реакции в обратном направлении. Необходимо поэтому создание катализаторов с оптимальной пористой структурой, работающей при оптимальных условиях (температуре, давлении), отвечающих требованиям макрокинетики контактных процессов. Требуется сложное аппаратное технологическое оформление. Применяются современные расчетные методы, основанные на математическом моделировании, с использованием исследований Г. К. Борескова, М. Г. Слинко и других ученых.

Ферментативный катализ. Это обширная область науки на стыке молекулярной биологии и теории катализа, которая бурно развивается. Ферменты являются биологическими катализаторами; они определяют течение всех химических реакций, составляющих обмен веществ в организме. В литературе термины «фермент» и «энзим» используются как синонимы.

Ферменты катализируют самые разнообразные реакции: гидролиз и дегидрирование, конденсацию, изомеризацию, окислительно-восстановительные реакции и многие другие процессы. Они обладают рядом особых свойств, которые отличают их от органических катализаторов

гомогенного типа и других известных катализаторов. Для них характерны исключительно высокая каталитическая активность и низкие энергии активации.

Ферменты весьма чувствительны к условиям протекания реакции: температуре, давлению, кислотности (рН среды), наличию солей, способных как ускорять, так и подавлять ферментативный процесс, и другим факторам.

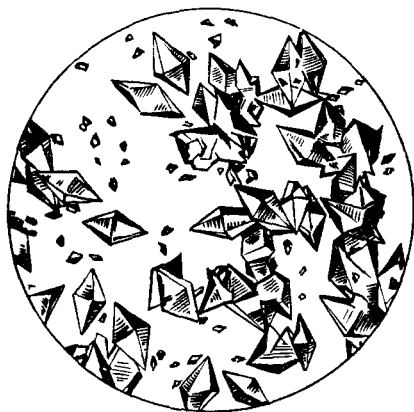


Рис. 7.6. Кристаллы пепсина

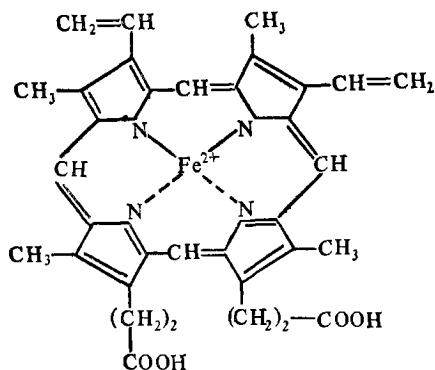
Ферменты осуществляют каталитические процессы в мягких условиях — условиях жизнедеятельности организма.

Весьма важное свойство ферментов — специфичность (избирательность) действия в отношении структуры субстрата.

Многие ферменты выделены в кристаллическом состоянии (пепсин, трипсин, химотрипсин, кристаллы рибонуклеазы, уреазы и др.). На рис. 7.6 представлены кристаллы пепсина.

Интересна роль витаминов. Они не создаются в организме, а вносятся с пищей. Многие из них синтезированы в заводских условиях. Оказалось, что большинство витаминов необходимо для построения ферментов.

Часто активность ферментов связана с наличием в их структуре кофакторов — органических соединений с ионами металлов. Так, активная группа оксидаз и каталазы представляет собой соединение железа с четырьмя пиррольными ядрами:



Сочетание этого кофактора с белком приводит к резкому увеличению активности фермента. Функции кофакторов (специфических небелковых фрагментов) в ферментативном катализе, как и их химическая природа, сложны и разнообразны.

Наличие в составе ферментов ионов металлов во многом объясняет роль микроэлементов в живой природе.

Наука о ферментах расширила знания о тех химических явлениях, которые протекают в живом организме. Она нашла практическое применение в медицине, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве. Большой интерес представляет использование ферментов в кормопроизводстве.

Круг использования ферментов расширяют *иммобилизованные ферменты*. В качестве носителя чаще всего применяют природные или синтетические высокомолекулярные вещества, используют и неорганические носители (силикагели, керамику, пористое стекло и др.). Имобилизованные ферменты практически нерастворимы. Это новый тип катализаторов с повышенной устойчивостью, использование которых становится экономически эффективным.

Глубокое изучение ферментативных систем — это путь к успешному моделированию, созданию высокоактивных и высоко-

специфических катализаторов, работающих в мягких условиях и действующих по принципам ферментативного катализа (см. 9.1).

7.8. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

Необратимые реакции протекают до конца в одном направлении (\rightarrow). В таких процессах после завершения реакции не обнаруживаются исходные вещества. Примерами необратимых реакций могут служить взаимодействие

цинка и кадмия с концентрированной азотной кислотой, реакция термического разложения KClO_3 и др.

Большинство известных реакций являются обратимыми, т. е. они протекают как в прямом (\rightarrow), так и в обратном (\leftarrow) направлениях. При обратимых реакциях ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью, такие реакции протекают не до конца. Это является важной и характерной особенностью обратимых реакций. Конечно, имеется в виду, что образовавшиеся продукты реакции не удаляются из сферы взаимодействия.

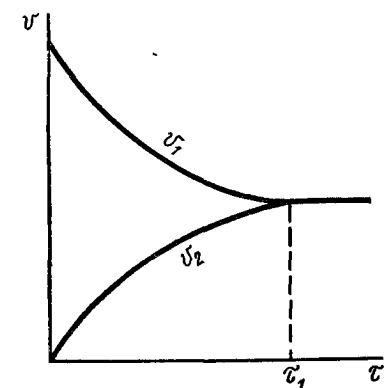
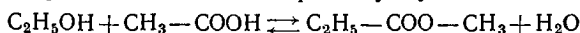
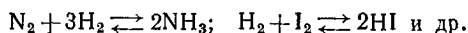


Рис. 7.7. Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций во времени (τ)

Примером обратимой реакции является образование уксусноэтилового эфира из этилового спирта и уксусной кислоты:



синтез NH_3 , HI



Рассмотрим процесс образования HI (при 450°C , когда иод находится в состоянии пара):



В начале при смешивании исходных веществ скорость прямой реакции (v_1) велика, а скорость обратной реакции (v_2) равна нулю. Со временем концентрации исходных веществ убывают, уменьшается скорость прямой реакции, тогда как скорость обратной реакции возрастает, так как увеличивается концентрация продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми (при τ), наступает химическое равновесие (рис. 7.7).

В связи с тем, что химическое равновесие обуславливается не прекращением реакции, а равенством скоростей двух противо-

положных процессов ($v_1=v_2$), оно является равновесием динамическим, что можно доказать методом меченых атомов.

Установившееся химическое равновесие между взятыми и образовавшимися веществами может сохраняться во времени только при постоянных условиях. Но если мы изменим условия, например концентрацию хотя бы одного из участвующих веществ, то равновесие нарушится, изменятся концентрации всех остальных веществ до нового установления равновесия, но при других значениях концентраций всех четырех веществ, отношение которых сохранится.

Выведем математическое выражение для условия наступления равновесия. Для реакции (I) согласно закону действия масс будем иметь:

$$v_1 = k_1[H_2][I_2] \text{ и } v_2 = k_2[HI]^2.$$

При равновесии $v_1=v_2$, тогда $k_1[H_2][I_2]=k_2[HI]^2$, а отношение $k_1/k_2=[HI]^2/[H_2][I_2]$.

Но так как k_1 и k_2 для данной реакции при постоянной температуре — величины постоянные, то и их отношение будет постоянной величиной — константой, ее обозначают через K . Тогда

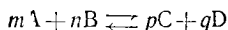
$$\frac{k_1}{k_2} \doteq K \text{ и } K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Постоянную величину K называют *константой химического равновесия* данной реакции.

Для реакции образования уксусноэтилового эфира

$$K = \frac{[C_2H_5-COO-CH_3][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3-COOH]} \text{ и т. д.}$$

В общем случае для обратимой реакции



константа химического равновесия выразится уравнением

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}.$$

Положение равновесия в обратимой реакции, как следует из уравнения для K , можно смещать в противоположных направлениях.

Приведенное уравнение является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям:

химическое равновесие в обратимых реакциях при постоянной температуре устанавливается тогда, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию, становится равным постоянной для данной реакции величине K .

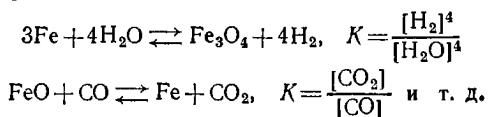
Константа равновесия K не зависит от концентрации реагирующих веществ; не изменяется при данной температуре с изменением концентрации и константа скорости реакции (k). В каждом новом состоянии системы равновесные концентрации всех веществ будут

отличаться от тех, что были, но отношение между ними, выражаемое константой K , остается тем же.

Константа равновесия для обратимой реакции может изменяться с изменением температуры, так как могут измениться в разное число раз отношения $k_1/k_2=K$ и скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций. Константа равновесия отражает природу реагирующих веществ и является величиной постоянной только при данной температуре.

Известно, что если произведение концентраций реагирующих веществ равно единице, то $v=k$ (скорость равна константе скорости). Следовательно, $v_1=k_1$, а $v_2=k_2$, но $K=k_1/k_2$, тогда можно записать и так: $K=v_1/v_2$. Таким образом, K показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной, если температура постоянна и произведение концентраций реагирующих веществ равно единице.

Для гетерогенных реакций в выражение константы равновесия включаются концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразном или жидком состоянии, — без твердых веществ (гл. 7.1). Например:



Константа равновесия связана с изобарно-изотермическим потенциалом уравнением (см. 2.5) для стандартных условий:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

Исходя из основного уравнения химической термодинамики (см. 2.5) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, можно записать:

$$R \ln K = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}.$$

Приведенные соотношения (и некоторые их преобразования) позволяют вычислить константу равновесия, определить влияние как энтальпийного фактора (теплового эффекта реакции), так и энтропии на константу равновесия обратимых реакций.

Так, при понижении температуры член $\Delta H^\circ/T$ возрастает, что будет положительно сказываться на смещении равновесия реакции и величине K . При высоких температурах роль энтальпийного фактора будет незначительной, так как член $\Delta H^\circ/T$ уменьшается.

С увеличением численного значения K обратимая реакция протекает полнее в прямом направлении, содержание в системе продуктов реакции (выход реакции) возрастает. Протеканию реакции в прямом направлении благоприятствуют рост отрицательных значений ΔH (выделение энергии в ходе реакции, — ΔH) и возрастание энтропии ($+\Delta S$).

Если $\Delta G < 0$, то в данных условиях $K > 1$. Чем отрицательнее в реакции ΔG (— ΔG), тем численно больше K , больше выход реакции.

Если $\Delta G > 0$, $K < 1$, равновесие, следовательно, смещено влево. Когда $\Delta G \gg 0$, соответственно и $K \ll 1$, константа равновесия — величина незначительная. При $\Delta G = 0$, $K = 1$ система находится в состоянии равновесия. Тогда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, отсюда можем рассчитать температуру, при которой наступает равновесие: $T_{\text{равн}} = \Delta H / \Delta S$.

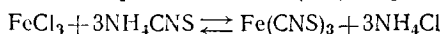
Каталитические процессы не связаны с изменением энергии Гиббса (ΔG) катализатора, поэтому участие катализатора не влияет на изменение константы равновесия (K зависит от природы реагирующих веществ и температуры) и не может увеличивать или снижать выход продуктов реакции. Катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции, влияет на ускорение наступления равновесия.

Принцип Ле Шателье. Состояние равновесия, как было рассмотрено, сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными внешние условия. С изменением внешних условий (концентрации, для газовых реакций — давления, температуры) происходит смещение химического равновесия. Направление смещения равновесия в общем виде определяется принципом (правилом) Ле Шателье:

если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, то равновесие будет смещаться в направлении реакций, противодействующих (противоположных) внешнему воздействию.

Принцип Ле Шателье не ограничивается химическими процессами, но распространяется также и на физико-химические равновесия.

Влияние концентрации реагирующих веществ. Рассмотрим реакцию взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом аммония:



Константа равновесия для данной реакции

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{CNS}]^3}.$$

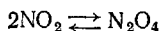
Добавление в равновесную систему одного из исходных веществ, как следует из принципа Ле Шателье, смещает равновесие вправо, а добавление одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону исходных веществ, так как константа равновесия от концентрации не зависит и остается постоянной. С увеличением концентрации FeCl_3 или NH_4CNS возрастает концентрация $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и NH_4Cl и наоборот. При смещении равновесия вправо окраска раствора становится более красной за счет образования $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. При смещении равновесия влево окраска раствора бледнеет.

Знание законов химического равновесия, применение принципа Ле Шателье позволяют осуществлять реакции в таких условиях, которые обеспечивают максимальное использование материалов и получение продукта реакции с наибольшим выходом.

Если один из продуктов реакции по мере его образования удалять из сферы взаимодействия, то равновесие будет смещаться в

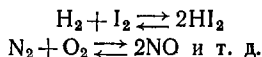
сторону прямой реакции, и реакция может быть доведена до конца.

Влияние давления на состояние равновесия. Допустим, что в системе из газообразных веществ, находящихся в равновесии, увеличили давление. Согласно принципу Ле Шателье система стремится при этом уменьшить давление. Уменьшение давления возможно при уменьшении числа молекул. Если эти рассуждения применить к равновесной системе (298 К)

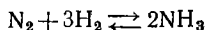


то уменьшаться давление будет при смещении равновесия вправо, т. е. в сторону уменьшения числа молекул и сокращения объемов; из двух объемов образуется один. Таким образом, повышение давления смещает химическое равновесие в сторону меньшего числа молекул (уменьшения объема). Уменьшение давления, наоборот, смещает химическое равновесие в сторону увеличения числа частиц (увеличение объема). В нашем примере N_2O_4 при уменьшении давления будет диссоциировать на NO_2 , что приведет к увеличению числа молекул (объемов, из 1 объема образуется 2).

Если реакция протекает без изменения числа молекул, то давление не влияет на состояние равновесия, например:



Следует обратить внимание, что применять принцип Ле Шателье следует осторожно. Он справедлив в общих случаях, что не исключает одновременного изучения кинетики реакций. Так, реальная скорость реакции синтеза NH_3 :

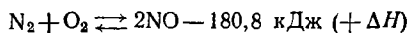


как оказалось, никогда не описывается уравнением $v = k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]$, а по данным специальных кинетических исследований, как указывалось, для этого применяется более сложное уравнение. Приложение принципа Ле Шателье при получении синтетического аммиака дает лишь общие указания на наиболее благоприятные условия осуществления этого принципа (применение высоких давлений при возможно низкой температуре).

Имеются данные, что небольшие добавки N_2 к системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при постоянных давлении и температуре ведут к диссоциации NH_3 , в то время как согласно принципу Ле Шателье должно бы образоваться дополнительное количество NH_3 . Для получения правильного предсказания необходимо учесть изменение парциального давления, а не только количества веществ, принимающих участие в системе.

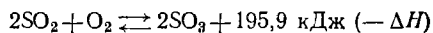
Влияние температуры на смещение равновесия. Из термодинамических представлений, как было показано, следует, что с повышением температуры константа равновесия экзотермических реакций уменьшается, а эндотермических реакций — увеличивается. Это согласуется с принципом Ле Шателье: при повышении температуры

равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции. Например:



Синтез оксида азота (II) — эндотермическая реакция, поэтому равновесие в системе при повышении температуры смещается в сторону образования NO (вправо).

Процесс синтеза SO₃ экзотермический:



При понижении температуры равновесие образования SO₃ смещается вправо, а при повышении — влево, так как происходит диссоциация SO₃.

ГЛАВА 8 РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ГИДРОЛИЗ

Растворы играют исключительно важную роль в природе и в жизни человека. Всевозможные промышленные химические процессы и лабораторные синтезы в большинстве своем протекают в водных и неводных растворах. Физиологические процессы в организме человека, животных и растений совершаются в сложных многокомпонентных системах, представляющих собой растворы.

Начало научного изучения растворов было положено М. В. Ломоносовым, который исследовал тепловые эффекты растворения, закономерности замерзания растворов, явление кристаллизации.

8.1. Сведения о растворах. Определение раствора

Растворы — это дисперсные (раздробленные) системы, компоненты которых равномерно распределены друг в друге. Совокупность распределенных частиц называют *дисперсной фазой*, а фазу, в которой распределены эти частицы, — *дисперсионной средой*.

Растворы могут быть твердыми, жидкими и газообразными. К твердым растворам относят многочисленные металлические однородные сплавы (см. 1.7), к жидким растворам — однофазные многокомпонентные системы, к газообразным — системы из газов, например азота и аммиака.

Свойства дисперсных систем определяются размерами частиц дисперсной фазы, их природой и природой дисперсионной среды. Дисперсные системы в зависимости от степени дисперсности частиц подразделяют на грубодисперсные системы (взвеси), коллоидные растворы, истинные растворы.

Размер диспергированных частиц *взвесей* более 100 нм. В зависимости от агрегатного состояния взвеси подразделяют на *суспензии* (твердые частицы в жидкостях), *эмульсии* (жидкость диспергирована в нерастворяющей ее другой жидкости) и *пены* (состоят из ячеек, заполненных газом). Суспензии и эмульсии — неустойчивые системы.

Коллоидные растворы (золи) имеют размер частиц от 1 до 100 нм. *Истинные растворы*, или просто *жидкие водные растворы*, содержат частицы растворенного вещества, не превышающие по размерам 1 нм (10^{-9} м). Истинные растворы гомогенны и устойчивы, качественно отличаются от грубодисперсных систем. Они однофазны, состоят из двух или нескольких компонентов (веществ), нахо-

дящихся в молекулярном, ионном, радикальном состояниях. При постоянных условиях содержание растворенного вещества может изменяться в значительном интервале; фаза, следовательно, может иметь переменный состав.

Д. И. Менделеев создал химическую теорию растворов (см. 1.6), в основу которой положено признание химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Химическая теория была направлена против механического подхода к растворам, игнорирования возможного химического взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Образующиеся при таком взаимодействии соединения были названы *сольватами*, а в случае водных растворов — *гидратами*. При образовании подобных соединений меняются физико-химические свойства раствора.

Если прокалить медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то он, теряя воду, утрачивает характерную синюю окраску, становясь серовато-белым. При растворении безводной соли в воде образуется голубой раствор. Исследования показали, что в водном растворе ион Cu^{2+} дает комплексный ион — аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. За счет образования этого комплекса и происходит изменение окраски (см. 9.3 и 9.4). В твердой соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ одна молекула воды связана с анионом SO_4^{2-} .

Процесс образования сольватов и гидратов называют соответственно *сольватацией* и *гидратацией*. Как правило, гидраты — соединения менее прочные, чем обычные химические соединения. Однако часто гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при кристаллизации входит в состав кристаллов. Эту воду называют *кристаллизационной водой*, а сами кристаллические образования — *кристаллогидратами* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. д.).

Приведем следующее приближенное определение раствора:

раствор — это гомогенная система из молекул, ионов и других частиц, между которыми возможно химическое взаимодействие.

Растворимость веществ зависит от их природы и свойств растворителя, температуры и давления (при растворении газа).

При погружении растворяемого вещества в растворитель под влиянием молекул растворителя происходит распределение растворяемого вещества в объеме растворителя. Этот процесс протекает до известного предела насыщения.

Раствор, который находится в равновесии с растворяемым веществом и содержит максимально возможное для данных условий количество этого вещества, называется *насыщенным раствором*. В насыщенном растворе устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько молекул переходит в раствор, сколько выделяется из раствора.

Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества при данных условиях.

Предельная растворимость веществ при данной температуре характеризуется коэффициентом растворимости, который показы-

вает число граммов вещества, растворяющегося в 100 г растворителя при данной температуре.

Раствор, который содержит меньшее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе при тех же условиях, называется *ненасыщенным*.

Т. Е. Ловиц (1794) впервые получил и исследовал *пересыщенные* водные растворы. Это растворы, имеющие большую концентрацию растворенного вещества, чем насыщенный раствор при тех же условиях. Они могут быть получены медленным охлаждением насыщенных растворов CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

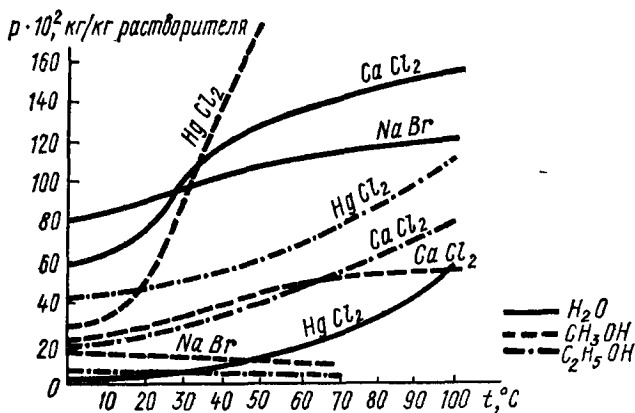


Рис. 8.1. Зависимость растворимости (P) некоторых солей от температуры и растворителя

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и других солей. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы; введение в них кристалла растворенного вещества (создание центра кристаллизации), перемешивание и другие подобные воздействия способствуют выпадению избытка вещества из раствора. Процесс кристаллизации может протекать весьма быстро. В спокойном состоянии пересыщенные растворы сохраняются обычно годами.

Процессы растворения сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Тепловой эффект растворения, отнесенный к определенному количеству растворенного вещества, называется *теплотой растворения*. Теплота растворения выражается в кДж/моль. Она зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры и концентрации раствора.

Вещество может растворяться самопроизвольно, когда энергия Гиббса уменьшается: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$. При растворении вещества (особенно в твердом состоянии) энтропия системы увеличивается $\Delta S > 0$. Как правило, растворимость твердых веществ в жидкостях растет при нагревании и зависит как от природы вещества, так и от природы растворителя. На рис. 8.1 в качестве растворителей взяты H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Анализ кривых рас-

воримости показывает, что в подавляющем большинстве случаев растворимость солей возрастает с повышением температуры. Необходимо учитывать, что растворимость твердых тел в жидкостях обычно сопровождается поглощением теплоты (процесс эндотермический), так как требуется значительное количество энергии на разрушение кристаллической решетки.

Для веществ, растворяющихся с выделением теплоты, наоборот, с повышением температуры растворимость уменьшается. К таким веществам относятся щелочи, многие соли лития, магнезия, аммония, CaSO_4 , CaCrO_4 и др.

Излом на кривой растворимости сульфата натрия (рис. 8.2) свидетельствует о том, что растворение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — процесс эндотермический, а растворение безводного сульфата натрия — экзотермический.

Приведенные данные, как мы видим, согласуются и с принципом Ле Шателье.

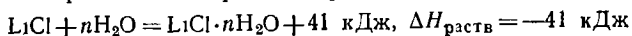
При растворении кристаллических веществ в жидком растворителе происходят два процесса: процесс разрушения кристаллической решетки (эндотермический) и процесс образования соединений между молекулами (ионами) растворенного вещества и растворителя — процесс гидратации (экзотермический). Таким образом, теплота растворения включает два слагаемых:

$$\Delta H_{\text{раств}} = (-\Delta H_1) + (\Delta H_2),$$

где ΔH_1 — теплота разрушения кристаллической решетки; ΔH_2 — теплота гидратации.

В зависимости от того, какой из двух процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

Если при гидратации выделяется больше энергии, чем ее расходуется на разрушение кристаллической решетки, то процесс растворения сопровождается выделением теплоты. Например, энергия кристаллической решетки LiCl составляет 842 кДж/моль, а теплота гидратации ионов, составляющих кристалл, 882,8 кДж/моль. Разность между этими величинами $882,8 - 842,0 = 40,8$ кДж/моль объясняет экзотермичность процесса растворения хлорида лития:



Иная картина получается при растворении хлорида калия, энергия кристаллической решетки которого составляет 703 кДж/моль. Теплота гидратации ионов калия и хлора равна 690 кДж/моль. В этом случае суммарное значение теплоты гидратации на 13 кДж меньше, чем энергия кристаллической решетки, и процесс раство-

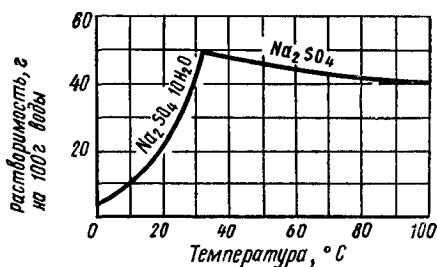
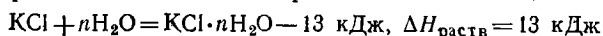


Рис. 8.2. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры

рения хлорида калия в воде протекает с поглощением теплоты:



Теплоту гидратации безводной соли можно определить, зная теплоту растворения этой соли и ее кристаллогидрата.

Изменение свойств растворов — тепловых эффектов, плотности, вязкости при растворении — подтверждает химическую (гидратную) теорию Д. И. Менделеева. Гидратная теория растворов дальнейшего развитие получила в работах отечественных ученых И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского, Н. С. Курнакова.

При растворении жидкостей в жидкостях наблюдается два случая: когда жидкости неограниченно растворяются друг в друге, например спирт в воде, и когда одна жидкость ограниченно растворяется в другой, например эфир в воде, анилин в воде (в таких системах наблюдается расслаивание).

При повышении температуры обычно происходит увеличение взаимной растворимости жидкостей и при некоторой температуре, называемой критической, происходит полное взаимное растворение. Примером может служить система анилин — вода.

Основные закономерности взаимной растворимости жидкостей были впервые установлены в работах В. Ф. Алексева.

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей (например, воды и хлороформа), ввести третий компонент (иод), способный растворяться в каждой из этих жидкостей, то он будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. Согласно з а к о н у р а с п р е д е л е н и я:

для каждой данной температуры отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях является величиной постоянной при различных его концентрациях.

Математически это можно представить равенством

$$K_{\Phi} = \frac{c_1^{n_1}}{c_2^{n_2}},$$

где K_{Φ} — коэффициент распределения; n_1 и n_2 — величины, постоянные для данной системы при постоянной температуре; c_1 и c_2 — равновесные концентрации распределяемого вещества в первой и второй жидкостях.

Пользуясь законом распределения, можно производить расчеты, связанные с эффективностью *экстрагирования* (извлечения). Так, после установления равновесия в системе вода — хлороформ — иод концентрация иода в хлороформе в 130 раз превышает его содержание в воде, что позволяет извлекать (экстрагировать) иод из воды. Метод экстрагирования нашел широкое применение в химической промышленности и лабораторных работах.

Общей теории, позволяющей предвидеть значения взаимной растворимости жидкостей, не существует. Однако известно, что чем ближе природа жидкостей, тем лучше они растворяются друг в

друге, т. е. выполняется эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном».

Растворимость газов в жидкостях подчиняется закону Генри (1803):

масса газа, растворенного при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа:

$$c = kp,$$

где c — концентрация газа в насыщенном растворе; p — парциальное давление; k — константа Генри, характеризующая природу растворенного вещества.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению.

Закон Генри справедлив для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и для газов, химически не взаимодействующих с растворителем. С повышением температуры растворимость газов в воде уменьшается, так как процесс растворения экзотермичен, а с повышением давления — увеличивается.

8.2. Способы выражения концентрации растворов

Как известно, концентрацией раствора называют количество растворенного вещества в определенном количестве растворителя или раствора.

При этом массу вещества выражают в единицах массы (кг, г); количество вещества — в моль; молярную массу — в кг/моль (г/моль); молярный объем — в м³/моль; молярную концентрацию — в моль/м³ (или моль/л). Кроме того, содержание растворенного вещества в растворителе выражают в долях единицы. Доли — величины относительные и безразмерные. Применяют: массовую долю $\omega = m_b/m$, где m_b — масса компонента, m — масса всей системы; объемную долю $\varphi_b = V_b/V$, где V_b — объем компонента, V — объем всей системы; молярную долю $\lambda_b = n_b/n$, где n_b — количество вещества компонента, n — количество вещества всей системы.

Например, общая масса раствора (m) 8 кг, масса растворенного вещества (m_b) 2 кг. Тогда $\omega = 2 \text{ кг}/8 \text{ кг} = 0,25$ (или 25%). В этом случае следует говорить о растворе с массовой долей растворенного вещества 25% (но не о процентной концентрации). Таковы же расчеты для объемных и молярных долей.

Применяют следующие способы выражения концентрации: молярная, моляльная, массовая, нормальная и др.

В современной химии часто используют молярную концентрацию: $c_b = n_b/V$ — моль на кубический метр (моль/м³ или моль/л), n_b — количество растворенного вещества, V — объем раствора.

Например, если в 1 л раствора содержится 49 г H_2SO_4 , то молярная концентрация такого раствора $c_b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49/98 =$

$=0,5$ моль/л; при содержании в 1 л раствора 98 г H_2SO_4 концентрация раствора $c_B(H_2SO_4)=1$ моль/л; в случае растворения в 1 л раствора 196 г H_2SO_4 получим $c_B(H_2SO_4)=2$ моль/л и т. д.

Для данного вещества молярная масса M (г/моль) численно равна его молекулярной массе (см. 1.8). Так, $M_r(H_2SO_4)=98$, а $M=98$ г/моль.

Пользуются также моляльными концентрациями. В таком случае концентрация выражается числом молей вещества на 1 кг растворителя (моль/кг). Записывают моляльность раствора так: $b(HCl/H_2O)=0,2$ моль/кг; $b(H_2SO_4/H_2O)=0,5$ моль/кг и т. д. В моляльных растворах в отличие от молярных значение концентрации раствора не изменяется при изменении температуры.

Значения массовой концентрации записывают так: $c_B= m_B/V$, кг/м³.

Нормальная концентрация определяется числом эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$c_n = \frac{m \cdot 1000}{\mathcal{E}_m V},$$

где c_n — нормальность раствора; m — масса растворенного вещества, г; \mathcal{E}_m — эквивалентная масса (см. 1.8) растворенного вещества, г/моль; V — общий объем раствора, мл.

При расчетах обычно вместо c_n пишут просто N ($c_n=N$). Например, если в 1 л раствора содержится 98 г фосфорной кислоты (H_3PO_4), то такой раствор будет 3н. (трехнормальным):

$$c_n = \frac{98 \cdot 1000}{32,67 \cdot 1000} = \sim 3 \text{ (3 н. или } N=3 \text{ н.)}$$

Эквивалентная масса кислоты (гл. 1.8) равна ее молярной массе, деленной на основность. Для H_3PO_4 молярная масса M в г/моль равна 98, эквивалентная масса $\mathcal{E}_m=98/3=32,67$ г/моль.

Нормальность выражают и числом молей на литр (моль/л): $c_n = n_{\text{эkv}}/V$, где $n_{\text{эkv}}$ — число эквивалентов растворенного вещества, V — объем раствора. Например, нормальность 1,5 л раствора, содержащего 3 моль гидроксида бария $Ba(OH)_2$:

$$c_n = \frac{3 \text{ моль} \cdot 2}{1,5 \text{ л}} = 4 \text{ моль/л,}$$

где 3·2 — число эквивалентов гидроксида бария.

Учитывая, что объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, запишем:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \text{ или } \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}.$$

Подставляя имеющиеся экспериментальные данные в приведенные уравнения, можно найти один из неизвестных объемов (V_1 или V_2), если известны концентрации, выраженные нормальностью (известны N_1 и N_2). Можно решить и обратную задачу — определить нормальность одного из растворов (N_1 или N_2), если известны объемы растворов реагирующих веществ (известны V_1 и V_2).

Концентрацию раствора можно выразить т и т р о м. Титр определяет число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл). Для перехода от нормальности (N) к титру (T) можно воспользоваться формулой

$$T = \frac{N \cdot \Sigma}{1000}$$

Для 3 н. раствора H_3PO_4 :

$$T = \frac{3 \cdot 32,67}{1000} = 0,098 \text{ г/моль.}$$

Выражают концентрацию молярной долей — отношением числа г/моль взятого вещества к общему числу г/моль всех компонентов раствора, включая растворитель: n_A, n_B, n_B и т. д. Так, молярная доля вещества А в трехкомпонентном растворе (n_A, n_B, n_B) равна

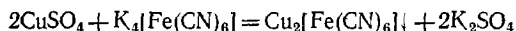
$$n_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_B}, \text{ вещества В } n_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_B} \text{ и т. д.}$$

Взаимные пересчеты концентрации растворов имеют важное практическое значение.

8.3. Разбавленные растворы неэлектролитов

При смешивании растворов различной концентрации происходит выравнивание концентрации в процессе диффузии по всему объему.

Осмос. Явление односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку получило название осмоса. На рис. 8.3 приведена схема осмометра. Сосуд (осмометр) с раствором большей концентрации (c_1) помещен в стакан с раствором меньшей концентрации (c_2). Осмометр имеет полупроницаемую стенку (перегородку, пленку), через которую могут проникать только молекулы растворителя, например воды. Полупроницаемыми могут быть пленки животного и растительного происхождения. Пленки можно также синтезировать. Например, если сосуд из необожженной глины обработать растворами солей:



то поры его становятся полупроницаемыми, так как образовавшаяся коллоидная пленка из $Cu_2[Fe(CN)_6]$ полупроницаема.

Так как $c_1 > c_2$, то молекулы воды начнут диффундировать через полупроницаемую стенку из раствора с меньшей концентрацией (c_2) в раствор с большей концентрацией (c_1) до выравнивания концентраций. При равновесии установится определенная разница в уровнях растворов; избыточное давление, возникающее при этом, называется *осмотическим давлением* (ос-

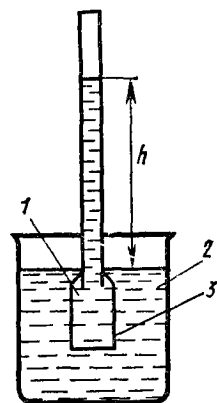


Рис. 8.3 Схема устройства осмометра: 1 — раствор c_1 , 2 — раствор c_2 , 3 — полупроницаемая перегородка

мос от греч.— давление, толчок). Осмотическое давление (p) определяется тем внешним давлением на раствор (величиной гидростатического давления столба жидкости высотой h), при котором осмос прекращается.

Растворы с равными осмотическими давленями называются изотоническими. Гипертонический раствор имеет большее осмотическое давление, а гипотонический — меньшее относительно другого сравниваемого раствора.

Осмос играет важную роль в жизни животных и растительных организмов, так как свойством полупроницаемости обладает большинство оболочек (тканей) организмов. Осмос является одной из причин поднятия воды по стеблю растения.

Голландский физико-химик Вант-Гофф показал (1886), что для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от концентрации и температуры может быть выражена исходя из уравнения Менделеева — Клапейрона (см. 1.9)

$$pV = mRT.$$

Заменяя объем через концентрацию $V = m/c$, получим

$$p = cRT,$$

где p — осмотическое давление раствора, Па; c — молярная концентрация, моль/л; m — число моль в объеме V ; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T — абсолютная температура.

Осмотическое давление описывается законом Вант-Гоффа:

осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора.

Вант-Гофф рассматривал процесс растворения только как физическое явление, не учитывая природы растворенного вещества и растворителя, химизма растворения. В этом основной недостаток физической теории растворов.

Закон Вант-Гоффа позволяет определять молярную массу веществ (M), которые не переходят в газообразное состояние, но растворяются в том или ином растворителе (например, сахар в воде). Для этого можно воспользоваться вместо выражения $p = cRT$ уравнением

$$M = \frac{m}{p} RT, \text{ так как } c = m/M,$$

или

$$M = 1000 \frac{1}{V} \cdot \frac{m}{p} RT,$$

учитывая, что

$$c = \frac{m \cdot 1}{MV}, \text{ а } V = 1 \text{ л} = \frac{1000 \text{ мл}}{1}.$$

Для определения молярной массы растворенного вещества используют и другие свойства разбавленных растворов: изменение

упругости пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, — которые описываются законами Рауля. Число молей растворенного вещества (n) берется здесь на 1000 г растворителя.

Давление пара растворов. Важной характеристикой свойств раствора является давление его насыщенного пара, которое при данной температуре является постоянной величиной.

В отличие от поверхности растворителя поверхность раствора частично занята молекулами нелетучего растворенного вещества (рис. 8.4). Поэтому число молекул растворителя, испаряющихся в единицу времени с единицы поверхности раствора, меньше, чем с единицы поверхности растворителя. Следовательно, при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором всегда будет ниже давления пара над чистым растворителем.

В 1887 г. французский ученый Ф. Рауль сформулировал следующий закон:

в разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре величина относительного понижения давления пара растворителя равна молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_B,$$

где p_0 — давление пара чистого растворителя; p — давление насыщенного пара над раствором; N_B — молярная доля растворенного вещества; $N_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$, где n_B , n_A — число молей растворенного вещества и растворителя соответственно; $(p_0 - p)/p_0$ — относительное понижение давления пара раствора (депрессия раствора); $p_0 - p = \Delta p$ — понижение упругости пара раствора, $\Delta p/p_0$ — депрессия раствора.

Измерением понижения давления пара над раствором можно пользоваться для определения молярной массы растворенного вещества.

Принято, что n — количество вещества, моль; тогда n_B — число молей растворенного вещества, $n_B = m_B/M_B$, где m_B — масса растворенного вещества; M_B — молярная масса растворенного вещества; аналогично, для чистого растворителя $n_A = m_A/M_A$, где m_A — масса растворителя; M_A — молярная масса растворителя.

Подставляя значения n_B и n_A в уравнение закона Рауля, получаем

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_B + n_A}.$$

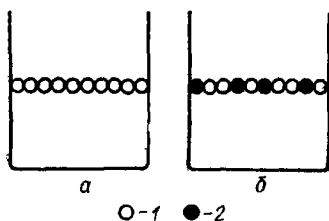


Рис. 8.4. Пояснительная схема:

а — растворитель; б — раствор. 1 — молекула растворителя, 2 — молекула растворенного вещества

Учитывая, что раствор разбавленный, можно приближенно записать:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{m_B}{M_B} : \frac{m_A}{M_A}$$

или

$$\Delta p M_B m_A = p_0 m_B M_A.$$

отсюда

$$M_B = \frac{p_0 m_B M_A}{\Delta p m_A}.$$

Замерзание и кипение раствора. Все чистые жидкости характеризуются строго определенными температурами или точками кипения и замерзания.

Любая жидкость закипает, когда давление ее пара становится равным атмосферному давлению. Так как, согласно закону Рауля,

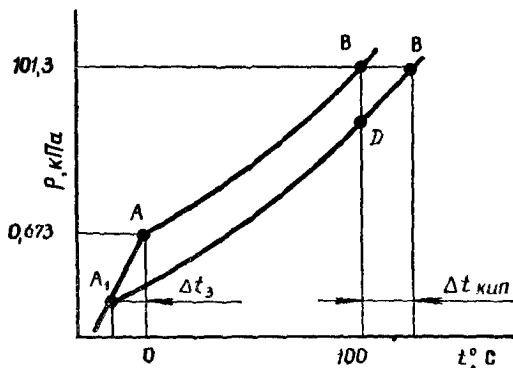


Рис. 8.5. Схема диаграммы состояния воды и ее растворов

давление пара над раствором нелетучего вещества ниже давления пара над чистым растворителем, то для того, чтобы раствор закипел, его надо нагреть до более высокой температуры, чем растворитель.

Замерзает раствор тогда, когда давление насыщенного пара его становится равным давлению насыщенного пара твердого растворителя (льда).

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов находят отражение на диаграмме состояния, которая выражает зависимость давления насыщенного пара раствора и чистого растворителя от температуры. На рис. 8.5 приведена схема диаграммы состояния для воды и ее растворов. Точка А диаграммы отвечает давлению пара воды и льда при 0 °С (0,613 кПа), кривая АВ — изменению давления паров воды в интервале температур от 0 до 100 °С, отрезок АА₁ — изменению давления насыщенного пара льда при понижении температуры, кривая А₁В₁ — изменению давления пара раствора при повышении температуры.

Диаграмма наглядно показывает, что давление пара раствора при температуре 100 °С (точка *D*) продолжает оставаться меньше внешнего атмосферного давления, поэтому раствор не закипает. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Для выделения кристаллов льда из раствора необходимо, чтобы раствор и выкристаллизовавшийся лед имели одинаковое давление паров. Это достигается в точке *A*₁, т. е. при температуре ниже температуры замерзания чистой воды.

Таким образом, раствор кипит при более высокой температуре, а замерзает при более низкой, чем чистый растворитель. Разность между температурами кипения раствора и растворителя называется повышением температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$. Разность между температурами кристаллизации чистого растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания Δt_3 .

Раулем было установлено, что повышение температур кипения и замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = Em; \quad \Delta t_3 = Km,$$

где *m* — молярная концентрация раствора; *E* — эбуллиоскопическая постоянная, которая показывает повышение температуры кипения одномолярного раствора по сравнению с чистым растворителем; *K* — криоскопическая постоянная, показывает понижение температуры замерзания одномолярного раствора по сравнению с чистым растворителем.

Эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные зависят только от природы растворителя. Их определяют экспериментально по величине $\Delta t_{\text{кип}}$ и Δt_3 для растворов с заранее известной молярной концентрацией. Значение этих постоянных для некоторых растворителей следующее (соответственно для *E* и *K*): вода — 0,52 и 1,86; бензол — 2,57 и 5,12; уксусная кислота — 3,1 и 3,9.

З а к о н ы Р а у л я для понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения:

1. Понижение температуры замерзания пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.
2. Эквимолекулярные количества различных веществ, будучи растворены в одном и том же количестве данного растворителя, понижают точку замерзания на одно и то же число градусов.

Аналогичные законы установлены Раулем и в отношении повышения температуры кипения растворов. Так, при растворении в 1000 г H₂O 342 г сахара (C₁₂H₂₂O₁₁), 92 г глицерина (C₃H₈O₃) и 46 г спирта (C₂H₅OH), температура замерзания каждого из растворов понизится на 1,86° (криоскопическая константа).

Законы Рауля используются для определения молярной массы неэлектролитов. Наиболее часто применяется криоскопический метод, основанный на опытном определении понижения температуры замерзания растворов:

$$\Delta t_3 = Km, \quad m = \frac{b1000}{aM},$$

где b — масса растворенного вещества; a — масса растворителя, г; M — молярная масса растворенного вещества:

$$\Delta t_3 = K \frac{b1000}{aM}, \quad M = K \frac{b1000}{a\Delta t_3}$$

8.4. Растворы электролитов

При исследовании растворов электролитов (кислот, щелочей, солей) были получены результаты, которые не совпадали с теоретически рассчитанными по законам Вант-Гоффа и Рауля. Значения осмотического давления, понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, определявшиеся экспериментально для этих растворов, получались всегда более высокими, чем это следовало из моляльных концентраций. Так, например, при растворении 1 г/моль NaCl в 1000 г воды понижение температуры замерзания составляло не $1,86^\circ$, а $3,36^\circ$, т. е. примерно в 2 раза больше ожидаемого.

Если рассматривать ионы как самостоятельные частицы, то тогда можно объяснить отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля. Например, при растворении NaCl в воде частиц в растворе образуется примерно в 2 раза больше, поэтому они вызывают в 2 раза большее, чем для неэлектролитов, понижение температуры замерзания. Чтобы учесть наблюдаемую зависимость, в формулы для разбавленных растворов электролитов был введен поправочный коэффициент i , названный *изотоническим коэффициентом* или коэффициентом Вант-Гоффа. Тогда для растворов электролитов законы Вант-Гоффа и Рауля получали следующее математическое выражение:

для осмотического давления

$$p = icRT,$$

для давления пара растворов

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = iN_B,$$

для температур кипения и замерзания растворов

$$\Delta t_{\text{кип}} = iEm, \quad \Delta t_3 = iKm.$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз наблюдаемое на опыте осмотическое давление (p'), понижение давления пара ($\Delta p'$), повышение температуры кипения ($\Delta t'_{\text{кип}}$), понижение температуры замерзания ($\Delta t'_3$) данного раствора электролита больше тех же величин, вычисленных на основании законов Вант-Гоффа и Рауля для неэлектролитов:

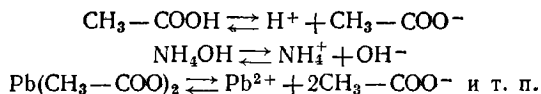
$$i = \frac{p'}{p} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}.$$

Изотонический коэффициент определяется для каждого раствора экспериментально по понижению давления пара, или по понижению

температуры замерзания, или по повышению температуры кипения. Получаемые данные неизменно подтверждают, что величина i различна для разных электролитов и растет с разведением, приближаясь к целым числам — 2 для электролитов, распадающихся на 2 иона (например, для 0,2 н. растворов KCl $i=1,81$, для KNO_3 $i=1,78$), 3 для MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. Для растворов электролитов изотонический коэффициент всегда больше единицы ($i>1$), для неэлектролитов $i=1$.

Получаемые экспериментальные данные приводили к выводу о возможной диссоциации молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

Теория электролитической диссоциации. Теория электролитической диссоциации создана С. Аррениусом в 1887 г. Основными положениями этой теории являются следующие. При растворении электролитов происходит диссоциация их молекул на электрически заряженные частицы — ионы. При этом устанавливается термодинамическое равновесие между образовавшимися ионами и непродиссоциировавшими молекулами. Величина заряда иона совпадает с валентностью атома элемента или кислотного остатка, а число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов. Раствор в целом электронейтрален. Растворы электролитов проводят электрический ток (проводники второго рода). Так как диссоциация — процесс обратимый, то его принято обозначать двумя противоположными стрелками:



Утверждение Аррениуса, что молекулы электролитов в момент растворения диссоциируют на электрически заряженные частицы — ионы, было смелым и революционным для того времени, когда строение атома еще не было разработано и совершенно непонятным было резкое изменение свойств атома или группы атомов, когда они приобретают заряд и становятся ионами. Аррениус смог объяснить многие явления, связанные со свойствами растворов электролитов, но он не учитывал взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя. Поэтому его теория не охватывала сложных процессов химизма растворения, рассматриваемых в гидратной теории Д. И. Менделеева. Эти представления применительно к электролитам были развиты И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским и получили в дальнейшем подтверждения в исследованиях, развиваемых многими отечественными и зарубежными учеными.

Согласно современной теории растворов электролитов переход ионов из кристаллов в раствор происходит в результате взаимодействия их с молекулами растворителя и образования связей между ионами и молекулами растворителя. На все эти процессы оказывает влияние тепловое движение (колебание) взаимодействующих частиц. Легко диссоциируют молекулы с ионной и ковалентной поляря-

ной связью. Малополярные и неполярные молекулы не диссоциируют или диссоциируют очень слабо.

При растворении веществ молекулы воды, попадая в поле действия электрически заряженных ионов электролита (например, ионов Na^+ и Cl^- в кристалле NaCl или других электролитов), ориентируются своими диполями вблизи поверхности кристаллов и взаимодействуют с ними; в результате кристаллы разрушаются слой за слоем, образуются гидратированные (сольватированные) ионы.

Диссоциация ковалентных полярных молекул, например HCl , в водном полярном растворителе сопровождается диполь-дипольным взаимодействием, поляризацией и деформацией связей, донорно-акцепторным взаимодействием. В итоге происходит гетеролитический разрыв связей ($\text{H} : \text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) и образование гидратированных ионов ($\text{H}^+ \cdot m \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cl}^- \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Диэлектрическая проницаемость растворителя — величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами в данной среде меньше, чем в пустоте. Согласно закону Кулона сила взаимодействия двух зарядов e_1 и e_2 , находящихся на расстоянии r , выражается уравнением

$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Как видно из уравнения, чем больше диэлектрическая проницаемость среды, тем меньше сила притяжения F .

Наибольшим значением диэлектрической проницаемости среди обычных растворителей обладает вода ($\epsilon=80$); для этилового спирта $\epsilon=25,0$, для ацетона 21,4, для бензола 2,3.

В водной среде максимально ослабляется электростатическое притяжение ионов. В неводных растворителях с малой диэлектрической проницаемостью ионы достаточно сильно притягиваются друг к другу, перемещаясь в растворе в виде ионных пар. Вещества, которые хорошо диссоциируют в воде, в неводных растворителях часто диссоциируют слабо.

Большая диэлектрическая проницаемость воды не является определяющей причиной ионизирующего действия, но она значительно облегчает возможность диссоциации. Дипольный характер молекул воды, обладающих неподеленными электронными парами, обуславливает ее способность к образованию гидратированных ионов за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Ведущую роль в процессе диссоциации ионных кристаллических веществ и полярных молекул играет взаимодействие их с растворителем и образование гидратов (сольватов). Гидратация (сольватация) — это весьма сложный по характеру процесс взаимодействия. Растворитель — не только среда, в которой протекает растворение, но и химический реагент. Гидратация (сольватация) определяется всеми возможными взаимодействиями в растворах; она может претерпевать изменения в зависимости от природы электролита и

растворителя, концентрации электролита, температуры, добавок неэлектролитов. В процессе гидратации (сольватации) могут образоваться разные по структуре, устойчивости и характеру диссоциации комплексы. Процесс гидратации (сольватации) характеризуется взаимным влиянием и совокупным изменением раствора и растворяемого вещества.

В одном и том же растворителе разные электролиты диссоциируют по-разному. Для характеристики электролита пользуются понятием степени диссоциации (α).

Степень диссоциации электролита равна отношению числа продиссоциировавших молекул к общему числу его молекул в растворе. Степень диссоциации зависит от многих факторов и в первую очередь от концентрации растворенного вещества, природы растворителя и электролита. Если растворенное вещество диссоциирует полностью, то $\alpha=1$ (или 100%).

Связь между степенью диссоциации α и изотоническим коэффициентом i может быть выражена следующим образом. Пусть N — общее число молекул электролита, каждая молекула которого распадается на n ионов. Тогда число молекул, распавшихся на ионы, составит $N\alpha$, а число образовавшихся ионов — $Nn\alpha$; число нераспавшихся молекул составит $N - N\alpha$ или $N(1 - \alpha)$. Общее же число частиц, образовавшихся в процессе диссоциации, будет равно $Nn + N(1 - \alpha)$, тогда изотонический коэффициент

$$i = \frac{Nn\alpha + N(1 - \alpha)}{N},$$

отсюда

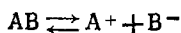
$$i = n\alpha + 1 - \alpha \quad \text{или} \quad i = 1 + (n - 1)\alpha, \quad \text{а} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

По способности к диссоциации электролиты подразделяют обычно на сильные и слабые ($\alpha \leq 3\%$). Такое деление не является строгим.

К сильным электролитам относят почти все соли, следующие основания: LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, а также кислоты: H₂SO₄, HNO₃, HCl, HBr, HI, HClO₄, HMnO₄ и др. К слабым электролитам относят H₂O, органические кислоты (уксусную, бензойную), HCN, H₂S, H₂CO₃, HNO₂, H₂SiO₃ и другие, основание NH₄OH, нерастворимые основания, некоторые соли: Hg₂Cl₂, Fe(CNS)₃, Pb(CH₃COO)₂ и др.

Свойства растворов слабых электролитов. У слабых электролитов количество продиссоциировавших молекул небольшое. Поэтому в растворе наступает химическое равновесие, когда число продиссоциировавших молекул равно числу вновь образовавшихся молекул, т. е. этот процесс является обратимым и подчиняется закону действующих масс.

При растворении слабого бинарного электролита АВ в растворе устанавливается равновесие:



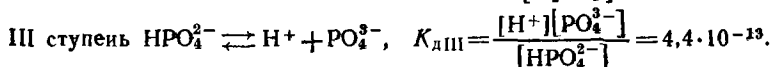
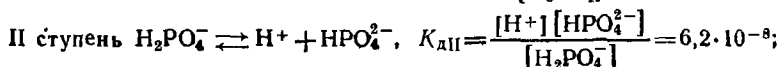
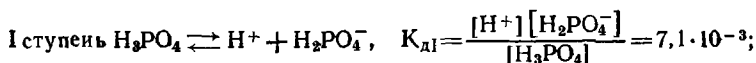
Для этой реакции закон действия масс запишется так:

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Константа равновесия в этом случае характеризует электролитическую диссоциацию и называется константой диссоциации (K_d). В отличие от степени диссоциации K_d не зависит от концентрации, но изменяется с температурой.

Для большинства слабых электролитов константы диссоциации сведены в таблицы. Например, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{HCN}) = 4,79 \cdot 10^{-10}$. Здесь более слабым электролитом является HCN. Следовательно, зная K_d , можно судить о силе электролита.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато. Соответственно для каждой ступени равновесного состояния существует своя константа диссоциации:



Константа полной диссоциации многоосновной кислоты равна произведению констант ее отдельных ступеней:

$$K_d = K_{\text{I}} K_{\text{II}} K_{\text{III}}.$$

По величине константы диссоциации можно судить, как протекает диссоциация. Для фосфорной кислоты диссоциация протекает в основном по I ступени.

Степень диссоциации, константа диссоциации и концентрация раствора математически связаны между собой законом разбавления В. Оствальда (1888).

Допустим, что имеется слабый электролит CH_3COOH , который диссоциирует по схеме



Если исходная концентрация кислоты c (моль/л), а степень ее диссоциации α , то концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = c\alpha.$$

Так как при диссоциации одноосновной кислоты число катионов равно числу анионов, то

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c\alpha.$$

В растворе осталась непродиссоциировавшая кислота (моль/л) $c - c\alpha$ или $c(1 - \alpha)$. Тогда

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$ ($\alpha \rightarrow 0$), тогда в знаменателе можно пренебречь величиной α и выразить $K_d = c\alpha^2$,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_d V}, \quad \text{так как} \quad c = 1/V,$$

где V — объем раствора, приходящийся на 1 моль растворенного вещества.

Закон разбавления Оствальда можно сформулировать так:

степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из молярной концентрации.

Состояние сильных электролитов в растворах. Сильные электролиты не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации практически полностью диссоциированы на ионы, т. е. $\alpha = 1$. Поэтому в растворах сильных электролитов вследствие большого числа ионов усиливается электростатическое взаимодействие ионов. Каждый гидратированный ион окружен роем противоположно заряженных гидратированных ионов, образующих в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля (1923) «ионную атмосферу», которая препятствует движению ионов. С увеличением концентрации раствора усиливается тормозящее действие «ионной атмосферы» на ионы. Электростатическое взаимодействие в значительной степени зависит также от величины зарядов и радиусов ионов, диэлектрической проницаемости среды. Поэтому определяемая на опыте степень диссоциации сильных электролитов не отражает истинной картины распада электролита на ионы. Она получила название кажущейся степени диссоциации.

Теория Дебая — Хюккеля была развита с учетом химизма взаимодействия ионов с молекулами растворителя. В 1959 г. Дебай отмечал: «Мне кажется, что существенный прогресс в теории концентрированных растворов электролитов может быть достигнут только в том случае, если будет обращено достаточное внимание на существование молекулярных сил, быстро убывающих с увеличением расстояния, помимо дальнедействующих кулоновских сил».

В справочных таблицах для сильных электролитов приводятся значения кажущейся степени диссоциации, она всегда меньше истинной.

Характерной особенностью растворов сильных электролитов является и е п о д ч и н е н и е их закону действующих масс.

Чтобы отразить специфику электролитов в растворе, пользуются понятием *активности ионов*. Активность выражается в тех же единицах, что и концентрация: $a = \gamma c$, где γ — коэффициент активности, c — концентрация.

Для очень разбавленных растворов $\gamma = 1$ и тогда $a = c$. Активность можно рассматривать как эффективную (действующую) концентрацию вещества. Если концентрацию электролита увеличивать, то возрастает взаимодействие между ионами, связывание ионов и падение активности; γ при этом уменьшается (становится значи-

тельно меньше 1), что особенно характерно для сильных электролитов.

В водных растворах коэффициент активности данного иона зависит от концентрации и валентности всех присутствующих ионов. Для характеристики этой зависимости введено понятие *ионная сила*. Ионная сила раствора (μ) определяется как величина, численно равная полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m \cdot Z_i^2,$$

где Z — заряд иона; m — моляльная концентрация.

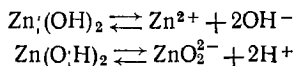
Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности иона и, следовательно, меньше активность иона в растворе.

Кислоты и основания. С точки зрения теории электролитической диссоциации, *кислотами называют электролиты, образующие в водных растворах ионы водорода H^+* , фактически гидратированные ионы $(H_3O)^+$ — ионы гидроксония. Под обозначением катиона H^+ всегда подразумевается ион гидроксония, если речь идет о водных растворах.

Все свойства кислот определяются ионами водорода (гидроксония) — образование солей при реакциях с основаниями, взаимодействие с металлами, кислый вкус, способность изменять цвет индикатора и др.

Основаниями называют электролиты, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов гидроксила. OH^- . Все свойства оснований определяются наличием гидроксильной группы.

Характер электролитической диссоциации молекул веществ определяется полярностью их валентных связей. В соединениях типа $R \vdash O \vdash H$ связь между водородом и кислородом зависит от природы радикала R . Диссоциация амфотерных электролитов возможна по местам обеих связей ($R \vdash OH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$, $RO \vdash H \rightleftharpoons RO^- + H^+$), например:

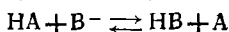


К таким гидроксидам относятся $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ и др.

Определение понятий кислота и основание с точки зрения теории электролитической диссоциации является далеко не единственным. Этот подход имеет важное значение, но он не охватывает многих соединений, не содержащих ионов водорода и гидроксильных групп, но проявляющих кислые или основные свойства, например безводные HCl и NH_3 . Из других теоретических представлений назовем некоторые, получившие широкую известность.

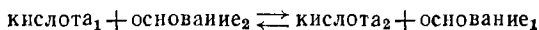
Протонная (протолитическая) теория. Она предложена И. Н. Бренстедом (1923). В основе теории лежит представление об обмене протоном между протонсодержащей частицей, которая является донором протона (кислотой), и частицей, выполняющей функ-

цию акцептора протона (основания):

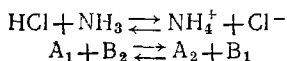


где HA — кислота, B^- — основание.

Любая частица, отщепляющая протон, называется кислотой, а частица, присоединяющая протон, называется основанием. Реакция кислотно-основного взаимодействия выражается схемой:

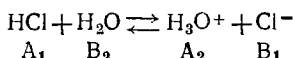


Например:

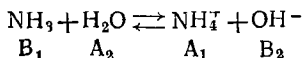


В этом равновесии участвуют две пары кислот и оснований, названных Бренстедом сопряженными. Таким образом, вещество может проявлять кислотность лишь при взаимодействии с основанием и, наоборот, основные свойства оно может обнаружить только с участием кислоты.

Амфотерным соединением может быть любая протонсодержащая частица, которая в зависимости от природы партнера по кислотно-основному равновесию либо отдает ему протон, выполняя функцию кислоты, либо присоединяет протон от партнера, выполняя функцию основания. Например, вода может ввести себя и как слабое основание



и как кислота



Вещества, способные легко присоединять к себе протоны, называются *протофильными* и являются основаниями (аммиак, амины). Вещества, способные отдавать протоны, называются *протогенными* и являются кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH).

Апротонные растворители (бензол, большинство углеводородов) — это вещества, которые или совсем не проявляют кислотные и основные свойства, или проявляют их очень слабо. Они не способны отдавать или принимать протоны.

Электронная теория кислот и оснований Льюиса. Теория основана на наиболее общем свойстве всех кислот или оснований — их электронном строении. По Льюису, кислоты — вещества, способные присоединять пару неподеленных электронов от основания, а основания — это вещества, способные отдавать пару неподеленных электронов, т. е. быть донорами электронов. В образовавшихся молекулах веществ (продуктах нейтрализации) электронная пара обобществлена между соответствующими ядрами атомов (см. 5.3 и гл. 9).

Жесткие и мягкие кислоты и основания. Р. Дж. Пирсон (1936) классифицирует кислоты и основания Льюиса как жесткие, мягкие и промежуточные.

К жестким кислотам Льюиса относятся кислоты с малым размером (радиусом) и высоким положительным зарядом (H^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Pu^{4+} и др.). Они имеют значительную электроотрицательность, низкую поляризуемость, являются хорошими акцепторами электронных пар.

Для мягких кислот характерны меньший положительный заряд, более высокая поляризуемость и низкая электроотрицательность (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pt^{2+} и т. п.).

Примером промежуточных кислот могут служить Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} и др.

Жесткие основания имеют высокую электроотрицательность, трудно поляризуются и окисляются (F^- , Cl^- , OH^- , H_2O , NH_3 и др.). Мягкие основания (H^- , I^- , S^{2-} , CO , R_2S и др.) легко поляризуются, имеют малую электроотрицательность и являются сильными восстановителями.

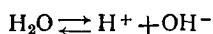
Пирсон располагает донорные атомы наиболее распространенных оснований в ряд в порядке увеличения электроотрицательности: $As, P < C, S, I < Br < N, Cl < O < F$. Мягкие кислоты Льюиса образуют более стабильные комплексы с левыми членами этого ряда, а жесткие кислоты Льюиса — при взаимодействии с правыми членами ряда. Обобщая, Пирсон формулирует правило (п р и н ц и п) мягких и жестких кислот и оснований:

жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты предпочитают связываться с мягкими основаниями.

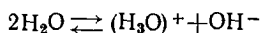
Этот принцип может быть использован для предсказания сравнительной стабильности соединений (комплексов) и направления химических реакций.

Мы не рассматриваем других теорий кислотно-основного взаимодействия — теории сольвосистем Э. К. Франклина, теории кислот и оснований М. И. Усановича, исследований функции кислотности и гидратации Н. А. Измайлова и др.

Электролитическая диссоциация молекул воды. Ионное произведение воды. Вода является очень слабым амфотерным электролитом. Электролитическая диссоциация ее выражается уравнением



точнее



Константа диссоциации воды имеет значение:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, концентрацию воды $[H_2O]$ можно считать практически постоянной. 1 л воды (1000 г) содержит $1000/18,02 = 55,55$ моль/л, тогда

$$[H^+][OH^-] = K_d[H_2O] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Это уравнение показывает, что для воды и водных растворов при определенной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-иона есть величина постоянная. Она называется *ионным произведением воды* (K_w). При 25 °C

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры диссоциация усиливается и ионное произведение (K_w) возрастает.

При 25 °C концентрации ионов водорода и гидроксид-иона в воде равны 10^{-7} моль/л: $[H^+] = [OH^-]$. Эта величина может быть вычислена по электрической проводимости воды высокой степени чистоты.

Растворы, в которых концентрации водородных и гидроксильных ионов одинаковы и равны 10^{-7} моль/л, называются *нейтральными растворами*.

Если к чистой воде прибавить какую-либо кислоту, то концентрация ионов $[H^+]$ повысится; тогда

$$\begin{aligned} [H^+] > 10^{-7} (10^{-6}, 10^{-5} \text{ и т. д.}) &\text{— среда будет кислой,} \\ [H^+] < 10^{-7} (10^{-8}, 10^{-9} \text{ и т. д.}) &\text{— среда щелочная,} \\ [H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л} &\text{— нейтральный раствор.} \end{aligned}$$

K_w — величина постоянная при данной температуре, поэтому, зная концентрацию одного из ионов (H^+ или OH^-) в растворе, можно определить концентрацию другого. Например, определим концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ в 0,01 н. растворе HCl при 25 °C. Так как HCl — сильный электролит, $\alpha = 1$, то

$$[H^+] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрация

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, если концентрацию ионов водорода $[H^+]$ повысить до 10^{-2} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ соответственно понизится, а ионное произведение (K_w) $[H^+][OH^-]$ останется постоянным — равным 10^{-14} ; тогда

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

При добавлении к воде щелочи концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ будет повышаться, а $[H^+]$ соответственно понизится. Например, $[OH^-]$ повысили до 10^{-3} моль/л, тогда

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики среды удобнее пользоваться не концентрациями $[H^+]$ и $[OH^-]$, а величинами pH и pOH — водородным (pH) или гидроксильным (pOH) показателями. *Водородный показатель* pH равен отрицательному десятичному логарифму концентрации

ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$, взятому с обратным знаком. *Гидроксильный показатель* $pOH = -\lg[OH^-]$, взятому также с обратным знаком. Например, если $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $pH = 4$; $[H^+] = 10^{-8}$ моль/л, то $pH = 8$; $[OH^-] = 10^{-5}$ моль/л, $pOH = 5$ и т. д.

В нейтральной среде $pH = 7$.

В кислой среде $pH < 7$ (6, 5, 4 и т. д.).

В щелочной среде $pH > 7$ (8, 9, 10 и т. д.).

Например, для 0,01 н. раствора HCl $pH = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2$, для 0,01 н. раствора $NaOH$ $pH = 0,01$ н. $= 10^{-2}$ моль/л:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg 10^{-12} = 12 \text{ — среда сильнощелочная.}$$

Если прологарифмировать $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, то получим: $pH + pOH = 14$.

Величина pH имеет весьма важное значение для протекания многих химических и физиологических процессов. pH может изменять характер и направление протекания окислительно-восстановительных реакций (см. 6.1 и 6.2).

Для определения реакции среды (кислотной, щелочной, нейтральной) обычно применяют *индикаторы*, которые изменяют окраску в зависимости от концентрации ионов водорода и гидроксила. Они представляют собой слабодиссоциирующие органические кислоты или основания.

Распространенными индикаторами являются фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый и др. От щелочей раствор фенолфталеина окрашивается в малиново-красный цвет, от кислот обесцвечивается. Изменение окраски индикатора происходит постепенно, но для глаза это изменение заметно в определенных пределах pH . Так, лакмус при любых значениях $pH < 5$ (в кислой среде) имеет красную окраску, при $pH > 5$ окраска начинает заметно изменяться и при $pH 8$ становится ярко-синей. Дальнейшее прибавление щелочи уже не изменяет окраски индикатора. Интервал между двумя значениями pH , внутри которого изменяется окраска данного индикатора, называется областью перехода или интервалом перехода индикатора. Метиловый оранжевый в кислой среде ($pH \sim 3$) имеет красную окраску, в щелочной — желтую.

Существуют растворы, которые могут сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении или добавлении к ним небольших количеств кислот и щелочей. Такие системы получили название *буферных растворов*. Они чрезвычайно важны для поддержания постоянства pH в организме животных и растений и часто применяются в работах физико-химических лабораторий.

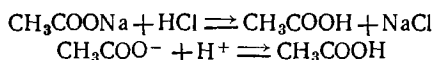
К буферным растворам относятся растворы слабых кислот, к которым добавлены их одноименные соли, например раствор CH_3COOH и CH_3COONa , а также растворы слабых оснований, к которым добавлены соли с одноименным катионом: NH_4OH и NH_4Cl .

Сохранение pH раствора в ацетатном буфере, например, легко показать, если привести следующее выражение уравнения констан-

ты диссоциации $\text{CH}_2\text{—COOH}$:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_2\text{—COOH}]}{[\text{CH}_2\text{—COO}^-]}$$

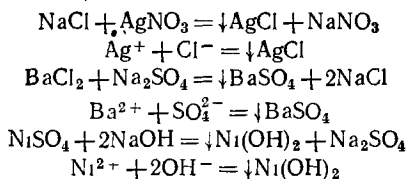
где K — постоянная величина (K_a). При добавлении к уксусно-ацетатному буферу небольшого количества кислоты равновесие сместится вправо:



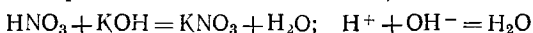
Введенные избыточные ионы H^+ будут связываться в малодиссоциированную уксусную кислоту. Если к этой же системе добавить немного щелочи, то это также вызовет смещение равновесия вправо (произойдет образование малодиссоциированной воды). В том и другом случае $[\text{H}^+]$ практически сохранится.

Ионные реакции и равновесия. Для протекания химических реакций в растворах со смещением равновесия необходимы следующие условия.

1. Образование в результате реакции малорастворимого соединения:

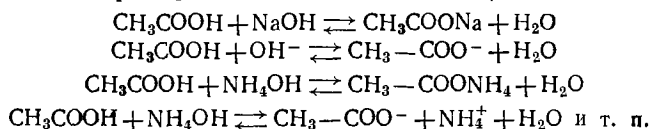


2. Образование слабодиссоциирующих соединений (воды, уксусной кислоты, гидроксида аммония и т. п.):



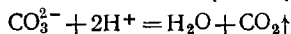
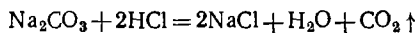
При взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием — реакция нейтрализации — на каждый моль образующейся воды выделяется практически всегда одно и то же количество теплоты 57,6 кДж. Это связано с тем, что в итоге подобных реакций образуются молекулы воды из ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- .

Реакция образования воды $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ обратима, но вода, как было показано, — очень слабый электролит, что обуславливает протекание реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием практически до конца. Тепловые эффекты в таких реакциях, как, например:



будут меньше, чем при взаимодействии сильных кислот и сильных оснований, равновесие в них заметно сдвинуто влево.

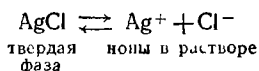
3. Образование газообразных веществ (CO_2 , SO_2 , H_2S):



Подобные реакции протекают практически необратимо, если образующиеся газы удаляются из сферы взаимодействия.

Для того чтобы убедиться в возможности и направлении протекания ионных реакций, можно рассчитать изменение энергии Гиббса.

Произведение растворимости. Если малорастворимое вещество погрузить в воду, то между твердой фазой и насыщенным раствором этого вещества устанавливается динамическое равновесие, например:



Применяя к этому равновесию закон действия масс и учитывая, что соль малорастворима и знаменатель дроби — практически постоянная величина, запишем:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]},$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K [\text{AgCl}]$$

Заменив $K [\text{AgCl}]$ на ПР — произведение растворимости, получим (при 25°C)

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Это уравнение показывает, что в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Произведение растворимости называется произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данной температуре.

С увеличением температуры ПР возрастает.

В случае диссоциации не бинарных, а более сложных молекул соли (A_nB_m) концентрации их образующихся ионов возводятся в степени стехиометрических коэффициентов.

ПР можно рассматривать как меру растворимости осадка электролита. Когда произведение растворимости известно, то можно вычислить растворимость вещества. Для бинарного электролита AgCl растворимость (P) равна:

$$P(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

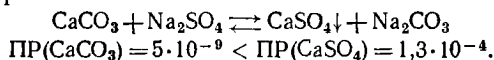
Таким образом, в жидкой фазе насыщенного раствора AgCl содержится $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Ag^+ и $1,33 \cdot 10^{-5}$ ионов Cl^- , т. е. $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л AgCl в состоянии полной диссоциации. Наоборот, зная растворимость вещества, мы легко найдем ПР (воспользуемся нашим примером):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

В случае весьма малорастворимых электролитов влияние электростатических сил, действующих между ионами, можно не учитывать. С учетом активности (a) величина ПР уменьшится незначительно.

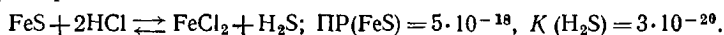
Зная ПР, можно предвидеть возможность перехода того или иного вещества в осадок. Если произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе меньше его ПР, то осадок не образуется.

ПР позволяет определить, в какую сторону сместится равновесие. Например:

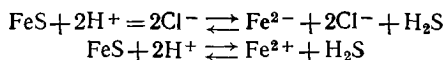


Следовательно, равновесие реакции сдвинуто влево.

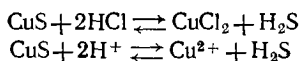
При содержании в системе малорастворимого и слабодиссоциирующего электролита равновесие будет смещаться в сторону того из веществ, при образовании которого ионы связаны полнее. В этом случае сравниваются ПР и константа диссоциации (K). Например:



Таким образом, равновесие смещено вправо. В ионном виде уравнение реакции записывают:



В реакции



равновесие смещено влево, так как ПР (CuS) = $6 \cdot 10^{-36}$ (при условии, что H_2S не удаляется из раствора!).

Гидролиз солей. Обменная реакция веществ с водой, при которой происходит изменение концентрации водородных ионов, т. е. pH раствора, называется *гидролизом*.

Гидролиз — это сложный процесс, при котором обычно более электроотрицательная группа (элемент) соединяется с H^+ , а менее электроотрицательная группа (элемент) взаимодействует с OH^- . Взаимодействие с водой протекает часто ступенчато, с различной глубиной, с образованием комплексов в зависимости от условий и природы реагирующих веществ.

Гидролизу подвергаются разные вещества: соли, галогенид-гидриды, карбиды, углеводы, белки, жиры и т. д. Разрушение горных пород обусловлено в значительной мере гидролизом составляющих их минералов — силикатов. В живых организмах происходит гидролиз белков, полисахаридов и других органических веществ. Состав и функция крови обусловлены гидролизом солей, растворенных в плазме. Осахаривание крахмала, гидролиз древесины, получение мыла и многие другие важные производства основаны на гидролизе.

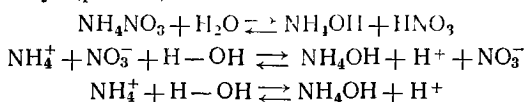
Весьма важное значение имеет гидролиз солей. Он протекает только в тех случаях, когда из ионов соли и ионов воды может

образоваться хотя бы одно слабодиссоциирующее или очень малорастворимое вещество. Образование такого вещества сопровождается связыванием одного из ионов воды, смещением равновесия диссоциации воды и изменением pH раствора.

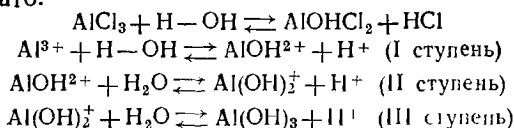
Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или ионы слабого основания. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей не могут образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие или малорастворимые вещества.

В зависимости от характера солей различают три основных вида их гидролиза.

1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой: CuCl_2 , NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SnCl_2 и др. Гидролиз таких солей идет по катиону ($\text{pH} < 7$):



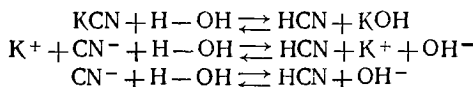
Если катион многозарядный, то в результате гидролиза образуется чаще всего не слабое основание, а основная соль. Гидролиз идет ступенчато:



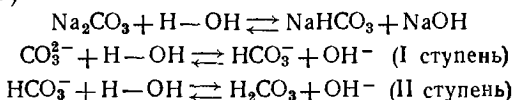
В растворе накапливаются ионы H^+ , которые препятствуют прохождению гидролиза по II и тем более по III ступени*.

В случае солей, у которых катионы многозарядные, гидролиз может протекать и значительно сложнее, среди продуктов гидролиза обнаружены многоядерные комплексные соединения и аквакомплексы (см. 9.4).

2. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием: $\text{CH}_2\text{—COONa}$, Na_2CO_3 , KCN , Na_2SO_3 , KNO_2 и др. ($\text{pH} > 7$):



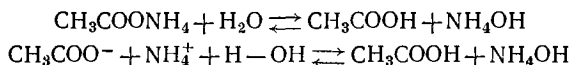
Соли, образованные сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато с образованием кислых солей ($\text{pH} > 7$):



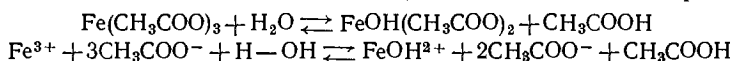
* Фактически гидролиз солей алюминия протекает более сложно и связан с образованием комплексных соединений.

Гидролиз идет в основном только по I ступени, так как появившиеся ионы гидроксила препятствуют прохождению гидролиза по II ступени, т. е. смещают равновесие второй реакции влево.

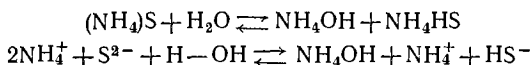
3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой. Соли этого типа легче других подвергаются гидролизу, так как одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , сдвигая равновесие диссоциации воды. В зависимости от зарядности катиона и аниона при гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, могут образоваться слабое основание и слабая кислота:



слабая кислота и основная соль (если катион многозарядный):

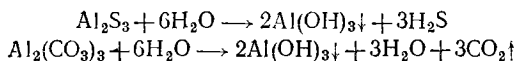


слабое основание и кислая соль (если анион многозарядный):



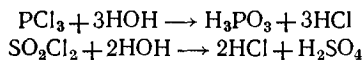
При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, рН раствора может быть равен 7, если образующаяся кислота и основание одинаковы по силе.

В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом, но некоторые из солей, образованные очень слабым основанием и очень слабой кислотой, подвергаются необратимому гидролизу. Например, полному гидролизу подвергаются сульфиды и карбонаты трехзарядных катионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}):

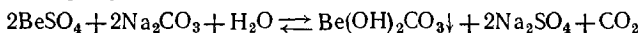


Поэтому сульфиды таких элементов могут быть получены только сухим путем, так как при взаимодействии с водой они полностью разлагаются.

Необратимому гидролизу подвергаются также многие соединения неметаллов, в том числе галогениды:

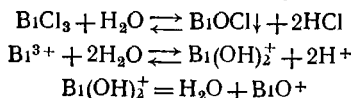


Более сложно проходит гидролиз карбонатов двухзарядных катионов. При сливании двух растворов, один из которых содержит карбонат-ион, а другой — ион двухзарядного металла, в результате гидролиза образуется основная соль:

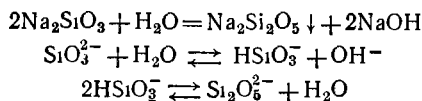


Гидролиз иона Be^{2+} идет только по первой ступени, так как $PP((Be(OH)_2)$ больше $PP(Be(OH)_2CO_3)$. Ионы трехзарядных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) при участии карбонат-ионов подвергаются полному гидролизу.

При гидролизе солей висмута и сурьмы происходит отщепление одной молекулы воды и образуются висмутил- и антимонил-ионы:



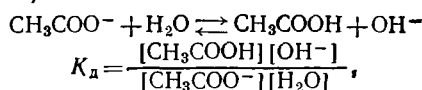
При гидролизе силиката натрия образуются диметилсиликат-ионы:



Константа гидролиза и степень гидролиза солей. Количественно гидролиз можно охарактеризовать с помощью константы гидролиза и степени гидролиза.

Степень гидролиза (α_r) есть отношение числа молекул, подвергающихся гидролизу, к общему числу молекул в растворе. Степень гидролиза зависит от природы растворенного вещества, от концентрации (чем меньше концентрация вещества, тем больше степень гидролиза), от температуры (с увеличением температуры степень гидролиза увеличивается).

Константа гидролиза:



так как концентрация H_2O — величина постоянная, то $K[\text{H}_2\text{O}] = = K_r$, где K_r — константа гидролиза; тогда

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

K_r есть отношение произведения концентраций продуктов гидролиза к концентрации ионов, подвергшихся гидролизу. Константа гидролиза соли определяет возможность взятой соли при одинаковых условиях (температуре, разбавлении) подвергаться гидролизу.

Константа гидролиза количественно связана с константой диссоциации кислоты ($K_{\text{дкисл}}$), константой диссоциации основания ($K_{\text{досн}}$) и K_w (ионным произведением воды).

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием,

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дкисл}}}$$

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием,

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{досн}}}$$

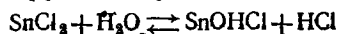
Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием,

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{д.кисл}} K_{\text{д.осн}}}$$

Из двух солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, в большей степени будет подвергаться гидролизу соль, образованная более слабой кислотой. Чем больше K_r , тем в большей степени проходит гидролиз. Константа гидролиза связана со степенью гидролиза: $K_r = \alpha_r^2 c$, $\alpha_r = \sqrt{K_r/c}$, где c — концентрация.

Для того чтобы растворы не подвергались гидролизу, их необходимо хранить при более низкой температуре и в более высокой концентрации.

От гидролиза можно избавиться также путем подкисления или подщелачивания растворов. Если раствор содержит соль слабой кислоты и сильного основания, необходимо в этот раствор добавить щелочи. Если соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то такой раствор надо подкислить. Например, чтобы раствор хлорида олова не подвергался гидролизу, необходимо добавить к его раствору кислоту:



ГЛАВА 9 КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

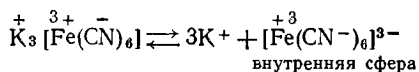
9.1. Координационная теория А. Вернера

Координационные соединения — это весьма многочисленные и разнообразные по составу, структуре и свойствам вещества.

В 1893 г. А. Вернер опубликовал работу «К вопросу о строении неорганических соединений». В ней обобщены обширные данные по координационным соединениям, включая исследования учеников Вернера, и заложены основы координационной теории.

В этой теории на первый план выдвигается принцип координации. Координирующий ион (M^{n+}) или атом металла окружен противоположно заряженными ионами или нейтральными молекулами, образующими геометрически правильную структуру. Координирующий ион-атом является центральным и называется *комплексообразователем*, а окружающие его частицы (ионы, молекулы) — *лигандами* (иногда их называют аддендами). Число лигандов, непосредственно связанных с комплексообразователем, образующих *внутреннюю координационную сферу*, определяет его *координационное число*. Ионы или другие частицы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют *внешнюю сферу*. Внутренняя сфера при записи химических формул отделяется от внешней, как правило, квадратными скобками: $K_3[Fe(CN)_6]$, $H_2[PtCl_6]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и т. д.

При растворении координационных соединений внутренняя сфера сохраняет относительную стабильность:



Заряд комплексных ионов равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и т. д.

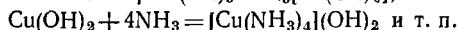
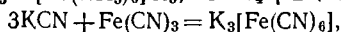
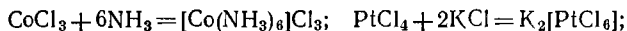
Известны комплексные соединения без внешней координационной сферы: $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и т. п.

Координационные соединения по устойчивости внутренней сферы существенно различаются. Лиганды способны ступенчато и обротно отщепляться от центрального атома (см. 9.6).

Вернер в своих работах для установления формул координационных соединений применял химический метод, основанный на

реакциях обменного разложения, и измерял молекулярную электрическую проводимость, которая зависит от числа ионов, образующихся в растворе при диссоциации.

Чтобы объяснить образование комплексных соединений при взаимодействии, казалось бы, «насыщенных» молекул:



Вернер ввел представление о главной и побочной валентности. По Вернеру, в комплексе $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ четыре иона хлора присоединены за счет «главной» валентности, а два — за счет «побочной», в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 3CN^- -иона за счет «главной» и 3 — за счет «побочной». Аналогично и в других координационных соединениях. Такое подразделение валентности на «главную» и «побочную» оказалось необоснованным, и Вернер впоследствии от него отказался. Было доказано, что энергия связи всех шести ионов Cl^- в $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ одинакова, это подтверждалось и в других комплексах. Природа комплексообразования оказалась весьма сложной и не была раскрыта в теории Вернера.

Однако теория Вернера позволила объяснить и предсказать образование огромного числа координационных соединений, многие из них были синтезированы в лаборатории Вернера. Но главное — она ставила новые вопросы, которые требовали расширения и углубления исследований.

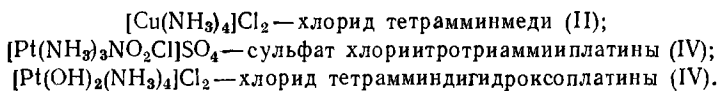
Дальнейшее развитие химии координационных соединений связано с именем талантливого русского ученого А. А. Чугаева (1903). Созданная А. А. Чугаевым школа включала выдающихся ученых академиков В. Г. Хлопина, И. И. Черняева, А. А. Гринберга, В. В. Лебединского, их учеников и последователей — Ю. Н. Кукушкина*, И. Б. Берсукера, К. Б. Яцимирского, Ю. А. Буслаева, М. А. Порай-Кошица, Р. П. Ластовского, Н. М. Дятлова, В. В. Зеленцова и др.

9.2. Номенклатура координационных соединений

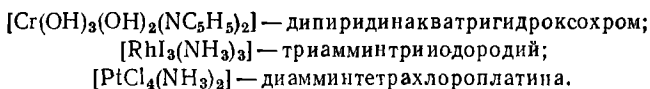
Общепринята номенклатура, основанная на рекомендациях Международного союза чистой (теоретической) и прикладной химии (IUPAC). Первым в именительном падеже называется комплексный анион, а затем в родительном падеже — катион. В названии комплексного иона сначала перечисляются лиганды, далее — центральный ион. Число лигандов указывается греческими числительными: ди, три, тетра, пента, гекса. К латинскому названию лигандов добавляют окончание «о». Например, F — фторо, Br — бромо; Cl — хлоро; I — иодо; NO_2^- — нитро; NO^- — нитрозо; NH_2^- — амидо; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — тиссульфато; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — оксалато; CN^- — циано; OH^- — гидроксо и т. д. Нейтральные лиганды называют, как и соответствующие молекулы: NO — нитрозил, CO — карбонил, NH_2 — CH_3 — метиламин, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ — трифенилфосфин и т. д. Исключения: вода — аква, аммиак — аммин. Если комплексообразователь (центральный атом) входит в состав аниона, то употребляют латинское название этого элемента, перед которым ука-

* См.: Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1985.

зывается степень окисления, а в конце прибавляют окончание «ат». Например: $K_2[PtCl_6]$ — гексахлоро(IV)-платинат калия; $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексациано(II)-феррат калия и т. д. В случае, когда центральный атом входит в состав комплексного катиона, используют русское название элемента и в скобках указывают римскими цифрами степень его окисления, например:



Названия нейтральных комплексов:



Для неэлектролитов степень окисления центрального атома можно не указывать.

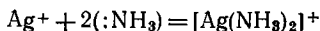
При записи формул координационных соединений со сложными молекулярными лигандами часто используют сокращения: этилендиамин — Еп, пиридин — Ру, этилендиаминтетрауксусная кислота — ЭДТА, трифенилфосфин Ph_3P и т. п.

За некоторыми координационными соединениями сохранились исторически сложившиеся названия: пурпуреосоли — $[Co(NH_3)_5Cl]X_2$; желтая кровяная соль — $K_4[Fe(CN)_6]$; красная кровяная соль — $K_3[Fe(CN)_6]$; соль Цейзе — $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$; соль Чугаева $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и др.

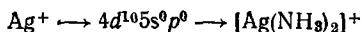
9.3. Природа комплексообразования

Комплексообразование в методе валентных связей рассматривается на основе представлений о роли локализованных пар электронов в поле двух ядер атомов (см. 5.3). Л. Полинг в начале 30-х годов развил этот метод применительно к комплексообразованию.

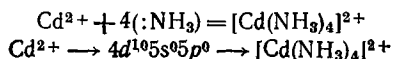
Электронная пара может поставляться лигандом на свободную орбиталь центрального иона. Тогда возникает донорно-акцепторная или, как ее часто называют, координационная связь. Могут использоваться *s*-, *p*- и *d*-орбитали комплексообразователя (*sp*- и *spd*-гибридизация). Приведем примеры:



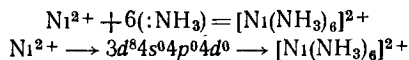
В комплексе $[Ag(NH_3)_2]^+$ ион серебра предоставляет для электронных пар лигандов ($:NH_3$) внешние валентные одну $5s$ - и одну $5p$ -орбитали:



Осуществляется *sp*-гибридизация, структура комплекса линейная, координационное число 2;



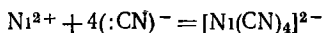
тетраэдрическая координация (лиганды размещаются в вершинах тетраэдра), sp^3 -гибридизация, координационное число 4;



sp^3d^2 -Гибридизация, октаэдрический парамагнитный комплекс, содержит два неспаренных $3d$ -электрона, координационное число 6. Используются внешние $4d$ -орбитали — «внешняя» sp^3d^2 -гибридизация. Комплексы с «внешней» гибридизацией, как правило, более лабильные, обладают повышенной реакционной способностью, например скоростью обмена лигандов.

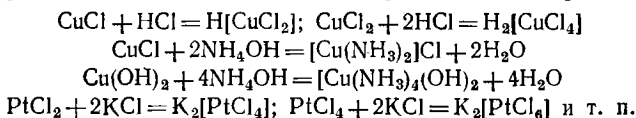
Магнитные свойства являются очень важной физико-химической характеристикой простых и сложных веществ. Магнитохимические методы исследования комплексов позволяют экспериментально измерить магнитную восприимчивость и определить число неспаренных электронов.

Парамагнитные комплексы содержат неспаренные электроны. В молекулах таких веществ магнитные поля не скомпенсированы; они имеют собственный магнитный момент. В диамагнитных веществах все электроны спарены, они выталкиваются из магнитного поля. В комплексе



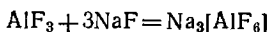
имеет место dsp^2 -гибридизация, структура плоская, квадратная, комплекс *диамагнитный*, образуется с использованием внутренних $3d$ -орбиталей, координационное число 4. Благодаря специфике воздействия лигандов CN^- происходит спаривание двух $3d$ -электронов центрального иона Ni^{2+} ; образовавшаяся свободная ячейка используется электронной парой $(:CN)^-$.

В электростатической (ионной) теории первоначальные идеи В. Косселя получили дальнейшее развитие. Было показано важное значение зарядов, объемов и поляризационного взаимодействия ионов при образовании комплексов. Оказалось, что при одних и тех же лигандах координационное число комплексообразователя увеличивается с ростом его заряда. Так:



При большом увеличении числа лигандов, например Cl^- , силы их взаимного отталкивания могут превышать силы притяжения комплексообразователя и система может быть малоустойчивой.

Устойчивость комплекса зависит также и от соотношения радиусов (объемов) комплексообразователя и лигандов. Например, существует комплекс $[AlF_6]^{-3}$:

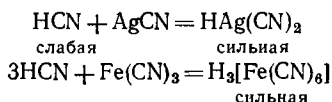


но более крупные ионы (с большим радиусом) Cl^- , Br^- , I^- дают с алюминием только соединения типа $[AlCl_4]^-$. В данном случае шесть

Cl^- не могут разместиться в пространстве относительно $(\text{Al})^{3+}$. К аналогичным результатам приводит и последовательное увеличение радиуса (объема) комплексообразователя при неизменных лигандах. Если для комплексных фторидов алюминия характерны соединения типа $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$, то у значительно меньшего по радиусу $(\text{B})^{3+}$ они переходят в $\text{M}[\text{BF}_4]$.

Увеличение радиуса комплексообразователя влияет на координационное число одновременно по двум направлениям: способствует его повышению благодаря увеличению координационной емкости и его понижению вследствие ослабления силового поля. Прочность $[\text{LaF}_6]^{3-}$ значительно меньше $[\text{AlF}_6]^{3-}$, радиус Al^{3+} равен 0,053 нм, а радиус La^{3+} —0,122 нм.

Весьма существенна в электростатической модели комплексообразования роль поляризацонных эффектов. Поляризацонным взаимодействием, например, объясняется увеличение силы комплексных кислот по сравнению с некомплексными:



Хотя электростатические представления и позволяют качественно рассмотреть ряд интересных фактов, но эта модель, как показывают расчеты, остается довольно грубым приближением. Она не учитывает требования, налагаемые квантовой теорией.

Теория кристаллического поля (ТКП) развивает воззрения об электростатическом взаимодействии между d -элементом в качестве центрального иона и ионами противоположного знака или полярными молекулами. При этом учитывается квантово-механическая природа электронов комплексообразователя. Основы этой теории сформулированы в 1929 г. Г. Бете в его работе «Расщепление атомных термов в кристалле». Электростатическая теория рассматривала ион металла как атомное ядро, окруженное сферическим электронным облаком. Теория кристаллического поля допускает, что d -электроны образуют несферические электронные облака путем избирательного заполнения орбиталей с низкими значениями энергии, направленными между лигандами. В этой теории центральный ион d -элемента рассматривается с учетом его электронного строения, участия валентных электронов, а лиганды — бесструктурно как источники электростатического поля. В этом недостаток теории. В ионе или атоме переходного элемента без внешнего окружения энергия всех пяти d -орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, принадлежащих к одному и тому же энергетическому уровню, одинакова; они, как известно, вырождены. Под влиянием электростатического («кристаллического») поля лигандов изменяется электронная структура комплексообразователя. Пять d -орбиталей становятся энергетически неэквивалентными. Вырождение снимается, происходит расщепление энергетических уровней d -орбиталей. Изменяющееся при комплексообразовании

энергетическое состояние электронов центрального иона вносит дополнительный вклад в энергию связи. Усиление связи за счет этого получило название *эффекта стабилизации кристаллическим полем*. Однако воздействие различных лигандов на d -орбитали неодинаково. Оно определяется местом d -элемента в периодической системе, природой лигандов и симметрией их расположения. При

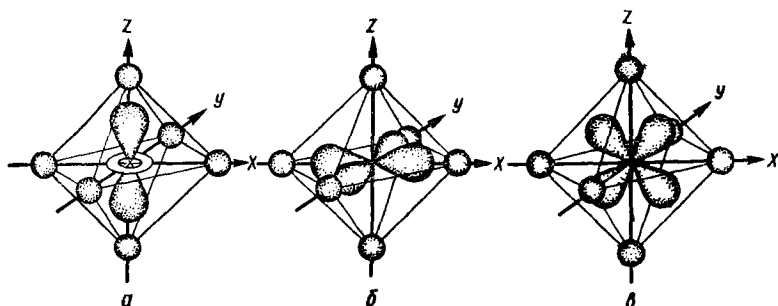


Рис. 9.1. Расположение орбиталей в октаэдрическом поле:

$a - d_{z^2}$, $б - d_{x^2-y^2}$, $в - d_{xz}$

равных условиях в зависимости от симметрии расположения лигандов (октаэдрической, тетраэдрической, плоской), а следовательно, и от симметрии электростатического поля меняется характер их взаимодействия с d -элементом. Например, если комплекс октаэдрический, то орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (принято также обозначать d_{γ}) располагаются вдоль осей связи (рис. 9.1, a и $б$), подвергаются более сильному воздействию поля лигандов и имеют большую энергию. Электроны на орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (принято обозначать d_{ϵ}) направлены между лигандами и обладают меньшей энергией (рис. 9.1, $в$). На рис. 9.2 показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом (a) и тетраэдрическом ($б$) полях.

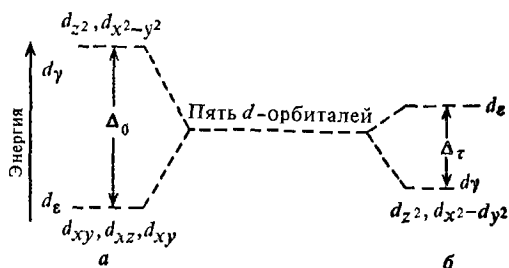


Рис. 9.2. Расщепление d -орбиталей в октаэдрическом (a) и тетраэдрическом ($б$), полях

В октаэдрическом поле происходит расщепление (Δ) орбиталей таким образом, что две орбитали (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) образуют два уровня с более высокой энергией, а три орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) образуют три уровня с более низкой энергией. При тетраэдрическом окружении центрального иона лигандами орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ обладают более низкой энергией, а орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} — более высокой. Величина Δ называется *энергией расщепления* (Δ_0 — в октаэдрическом и

Δ_T — в тетраэдрическом полях). Разность энергий расщепленных уровней у тетраэдра значительно меньше, чем у октаэдра (при сравнимых условиях $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_o$). Энергия расщепления для одного и того же d -элемента зависит от природы лигандов и конфигурации комплекса, характеризует воздействие лигандов на комплексобразователь (их кристаллическое поле). Исследование спектров комплексных соединений позволило расположить лиганды в порядке убывания их воздействия на ион d -элемента в следующий ряд: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{ЭД} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{CO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Эту последовательность называют *спектроскопическим рядом*.

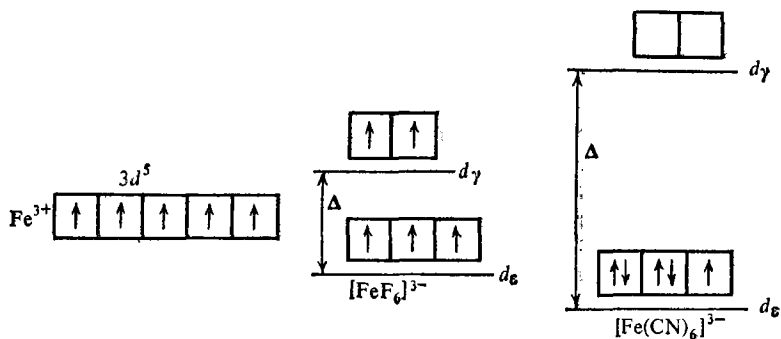
Необходимо, по-видимому, учитывать, что место лигандов в спектроскопическом ряду определяется не только создаваемым «полем лигандов», но и спецификой их взаимного влияния (взаимного отталкивания, как, например, у F^-), затрудняющего сближение с центральным ионом.

Подобно d -орбиталям, расщепляются в кристаллическом поле могут и f -орбитали, характерные для лантаноидов и актиноидов.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить окрашенность комплексов, магнитные и другие свойства. Бесцветны комплексы, ионы которых содержат элементы с электронной d^0 -конфигурацией (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). Окрашены комплексы тех d -элементов, у которых полностью не заполнены d -орбитали (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} и т. п.), окраска обусловлена электронными переходами с низшей d -орбитали на d -орбиталь с более высокой энергией.

В соответствии с правилом Хунда, когда число электронов превышает число d -орбиталей с низкими значениями энергии, возможны два случая размещения электронов по d_{γ} и d_{ε} -орбиталям. Если имеются лиганды, которые характеризуются слабым расщепляющим воздействием на центральный ион d -элемента (например, F^-), то электроны после заполнения d_{ε} -орбиталей будут занимать d_{γ} -орбитали без спаривания спинов — по одному на каждой свободной орбитали (ячейке), как и в свободном ионе. В этом случае образуются *высокоспиновые* комплексы: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и им подобные. В комплексах, содержащих лиганды с большим расщепляющим воздействием (подобно CN^-), происходит переход электронов в уже занятые ячейки с более низкой энергией на d_{ε} -орбитали, электроны спариваются, спин электронов уменьшается, образуются устойчивые *низкоспиновые* комплексы: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и т. п. Энергия, необходимая для спаривания (перевода) электронов, компенсируется достаточно высоким кристаллическим полем лигандов.

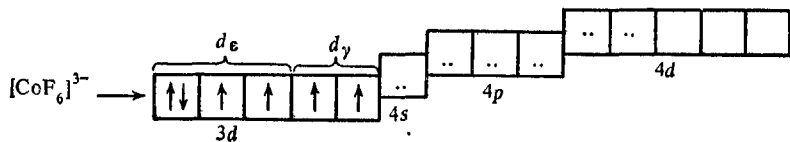
Приведем схему распределения d -электронов по орбиталям в комплексах $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; она аналогична и для других подобных соединений с октаэдрическим полем лигандов:



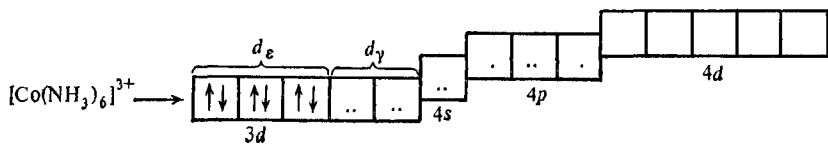
К диамагнитным низкоспиновым комплексам относятся $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и другие, не содержащие холостых электронов. Комплексы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и т. п. — парамагнитны.

Высокоспиновые комплексы $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и им подобные — парамагнитны.

В подгруппах d -элементов с возрастанием периода (от $3d$ - к $5d$ -элементам) Δ в однотипных комплексах увеличивается, образование низкоспиновых комплексов для них поэтому становится более типичным. Энергия расщепления растет и со степенью окисления d -элементов. В периодах системы Д. И. Менделеева устойчивость комплексов нарастает слева направо (по мере увеличения числа d -электронов). Значительный интерес представляет сопоставление устойчивости комплексов с одним и тем же зарядом центрального d -иона, например: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} или Cr^{3+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} . Так, комплексы $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ относятся к высокоспиновым, а комплексы $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — к низкоспиновым. Образование подобных комплексов можно представить следующим образом:



Электроны заполняют d_ϵ - и d_γ -орбитали без спаривания спинов — по одному, комплекс парамагнитный, высокоспиновый, используются для образования внешние $4d$ -орбитали, имеет место sp^3d^2 -гибридизация:



Происходит переход электронов на d_e -орбитали, электроны спариваются, спин электронов уменьшается, освободившиеся две d_y -ячейки занимаются электронными парами от $:\text{NH}_3$, образуется низкоспиновый диамагнитный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ с использованием внутренних $3d$ -орбиталей, d^2sp^3 -гибридизация.

В комплексных соединениях, помимо связей σ -типа, между d - или p -орбиталями центрального иона (атома) и лигандов могут образоваться связи π -типа. В ферроцианидах, например, помимо σ -связи $\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{CN}^-$, может быть и π -связь $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{CN}^-$. При этом не только упрочняется координационная связь, но и снижается возможный отрицательный заряд комплексообразователя.

На основе теории валентных связей (МВС) и теории кристаллического поля (ТКП) невозможно достаточно полно описать свойства комплексных соединений. МВС, хотя и дает наглядное представление о химической связи между атомами, но ограничивается только качественными объяснениями. Не приводится интерпретация спектров комплексов и детальное объяснение магнитных свойств, не учитываются энергетические и другие факторы при образовании комплексов. Достоинство ТКП в возможности количественных расчетов и в сопоставлении теории с экспериментом, но это сопоставление далеко не всегда на пользу ТКП. Для комплексов, в которых энергия делокализации играет значительную роль, например для систем, в которых существуют π -связи, электростатическая теория непригодна. ТКП не рассматривает электронную структуру лигандов и принимает их как неизменные частицы. Невозможность удовлетворительного описания свойств комплексов в МВС и ТКП в значительной степени связана с тем, что обе теории исходят из одностороннего и абстрактного предположения о природе связей в комплексах — чисто ковалентной (в МВС) или чисто ионной (в ТКП). Эти недостатки в известной мере преодолеваются в теории поля лигандов, которая использует метод молекулярных орбиталей (метод МО).

Метод МО учитывает и ковалентный, и ионный характер химических связей. Электростатическое поле лигандов рассматривается как дополнительный эффект, связанный с возникновением на атомах небольших эффективных зарядов. Метод МО развивает представление (см. 5.3), что связь в комплексе осуществляется не электронами на атомных орбиталях, локализованных около центрального иона и рассматриваемой группы лигандов, а в процессе формирования молекулярных орбиталей, каждая из которых простирается на все ядра системы; при этом учитываются все возможные взаимодействия не только d -, но и s - и p -орбиталей. Структура комплексообразователя и лигандов рассматривается как единое целое. При трактовке образования комплексных соединений предпочтителен метод МО. Хотя он далек от наглядности и предсказательности, но все же является наиболее гибким и достоверным.

Ограничимся в качестве примера энергетической схемой (рис. 9.3) по Ф. Басоло и Р. Джонсону. Рассмотрим уровни энергии МО октаэдрических комплексов: высокоспинового $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и низко-

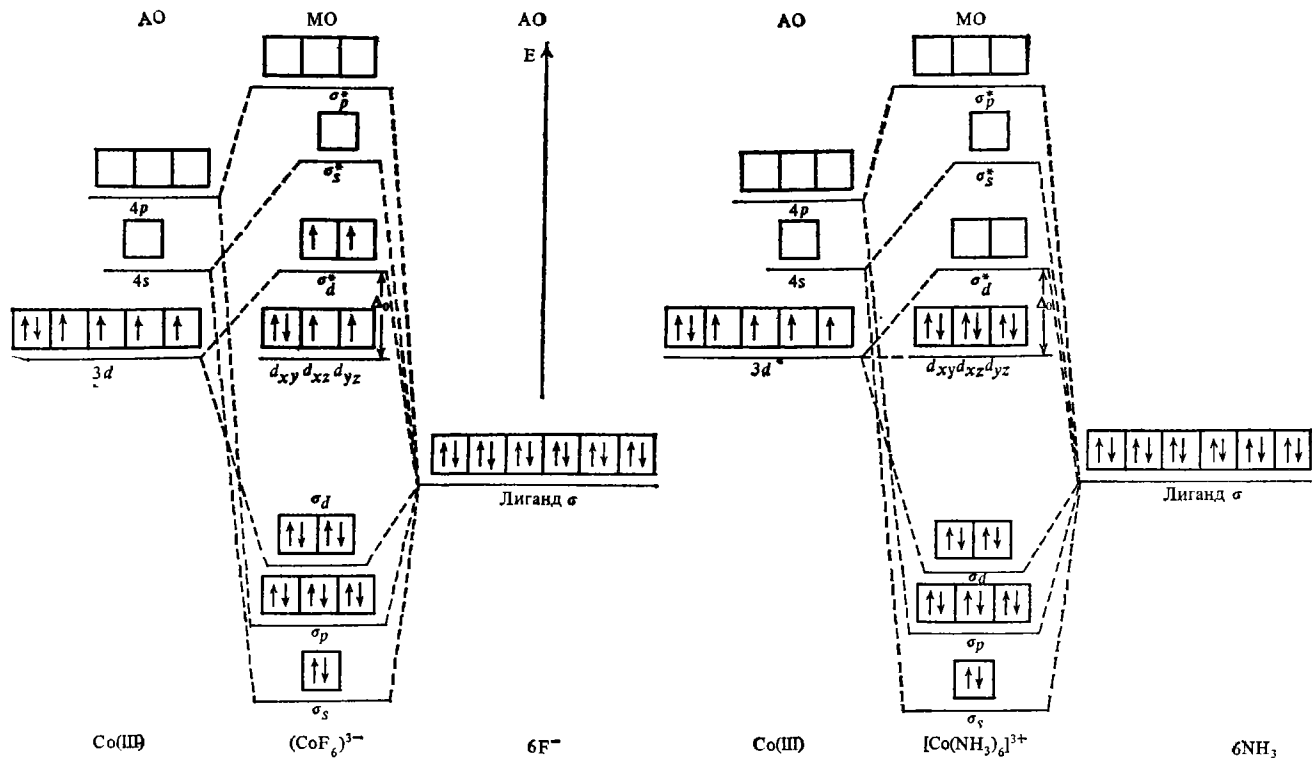


Рис. 9.3. Схема уровней энергии МО для октаэдрических комплексов: высокоспинового $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и низкоспинового $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

спинового $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. На рис. 9.3 приведена энергия орбиталей, которые участвуют в образовании σ -связи; в ряде комплексов имеет место π -связь. Энергия орбиталей лигандов ниже энергии орбиталей атома металла, и связь характеризуется известной степенью ионности. Две d -орбитали (d_{γ} -орбитали: $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), 4s- и три 4p-орбитали ориентированы вдоль осей x , y , z ; на них расположены лиганды. Перекрытие орбиталей атома металла и лиганда приводит к образованию шести связывающих и шести разрыхляющих (на рисунке они обозначены sd^* , os^* и op^*) орбиталей. Орбитали d_e (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) не направлены к орбиталям лигандов (вдоль осей связи) и не участвуют в образовании σ -связи; они называются несвязывающими орбиталями. Их энергия не изменяется.

При заполнении электронами молекулярных орбиталей сначала заполняются все связывающие орбитали, а затем оставшиеся электроны распределяются между несвязывающими и разрыхляющими. Чем больше степень перекрытия исходных атомных орбиталей (АО), тем больше значение энергии расщепления (Δ_0) и различие между связывающими и разрыхляющими орбиталями.

В высокоспиновом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ из 18 электронов (в Co^{3+} — шесть валентных электронов, в 6F^- — двенадцать электронов) 12 находятся на шести связывающих молекулярных орбиталях, что соответствует 6 связям металл—лиганд. В $[\text{CoF}_6]^{3-}$ значение Δ_0 сравнительно мало, поэтому электроны могут располагаться на разрыхляющих орбиталях. Наличие двух холостых электронов на разрыхляющих sd^* (x^2-y^2 и z^2)-орбиталях (рис. 9.3) комплексного иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ослабляет связь $\text{Co}(\text{III})-\text{F}(\text{I})$.

В низкоспиновом комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Δ_0 значительно больше, чем в $[\text{CoF}_6]^{3-}$, поэтому все оставшиеся электроны располагаются на несвязывающих (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) орбиталях, что обуславливает повышенную устойчивость комплекса.

Согласно теории молекулярных орбиталей образование устойчивого комплекса связано с понижением энергии в процессе формирования связывающих МО сравнительно с энергией свободного центрального атома и лигандов. Заполнение электронами разрыхляющих МО уменьшает устойчивость системы. С ростом заряда ядра атома металла энергия на связывающих МО будет понижаться и устойчивость комплексов переходных металлов увеличиваться в периодической системе слева направо. После заполнения связывающих орбиталей, когда заполняются оставшимися электронами только несвязывающие орбитали, устойчивость комплексов тоже растет. Но при большом числе n оставшихся электронов ($n > 3$ для высокоспиновых комплексов и $n > 6$ для низкоспиновых) будут заполняться разрыхляющие орбитали и устойчивость будет падать. При максимальном заполнении разрыхляющих орбиталей устойчивость комплексов минимальна.

9.4. Определение и типы координационных соединений

При внимательном изучении веществ, которые относят к координационным соединениям, при исследовании их состава, структуры и физико-химических свойств можно сделать вывод, что трудно провести четкую грань между ними и многими соединениями, которые причисляют к «простым». Не случайно Д. И. Менделеев (1877), еще до создания Вернером координационной теории, считал разграничение химических соединений на «простые» и «комплексные» относительным. Трудно поэтому дать строгое определение понятия координационные соединения. Приведем следующее определение:

координационными называются химические соединения разных типов и агрегатных состояний с устойчивой координацией лигандов вокруг центрального иона (атома), которые образуются из более простых исходных структур по возможным для них механизмам взаимодействия.

Когда мы говорим о возможных механизмах взаимодействия при комплексообразовании, то этим оттеняется известная специфика образования комплекса, включая донорно-акцепторный механизм как один из распространенных наряду с процессами взаимодействия, которые описываются электростатической теорией, теорией кристаллического поля и методом молекулярных орбиталей.

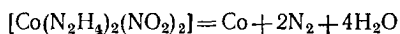
Важной характеристикой элемента при комплексообразовании является *координационное число*, между которым и валентностью элемента существует непосредственная связь. Нельзя говорить о координационном числе элемента и валентности элемента вообще. Это конкретные характеристики, которые определяются местом элемента в периодической системе, условиями процесса взаимодействия, природой исходных координируемых групп (лигандов) при образовании комплекса, свойствами и состоянием первичных реагирующих веществ. Мы часто наблюдаем, что с повышением валентности элемента увеличивается и координационное число, определенному валентному состоянию соответствует свое координационное число, и оно, как правило, больше принимаемой валентности центрального атома. Широко известен факт, когда координация различных лигандов способствует увеличению устойчивости более высокого валентного состояния центрального иона. Так, Co(III) в своих «простых» соединениях (CoCl_3) неустойчив, тогда как многочисленные координационные соединения Co(III) имеют высокую степень устойчивости, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и др.

Комплексообразование расширяет возможный диапазон валентности как реакционной способности атомов элементов, позволяет синтезировать новые вещества. В координационных соединениях могут проявляться валентные состояния, необычные в «простых» соединениях. Координационные связи, как неоднократно отмечал в своих трудах Я. К. Сыркин, увеличивают число связей между

атомами путем вовлечения большего числа электронов и незаполненных орбиталей.

Классификация координационных соединений. Единая классификация этих соединений не создана. Назовем некоторые типы комплексов, различающиеся природой лигандов (донорных атомов, групп-структур) и свойствами центральных атомов (ионов).

Распространены и наиболее изучены аммиакаты. Это комплексы, содержащие в качестве лигандов аммиак. Многочисленны аммиакаты кобальта, никеля, меди, платиновых металлов и других *d*-элементов, как отмечалось в 9.1, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и т. п. Лигандом может быть и гидразин (N_2H_4) — аналог аммиака: $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$. Интересными свойствами обладает $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_2)_2]$, в котором соотношение между кислородом и водородом такое же, как в воде. При нагревании он разлагается с сильным взрывом:



Кристаллогидраты $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SO}_4]$ и др. Часто их выделяют из воды. Соединения, содержащие в составе комплексного иона молекулы воды, называются также *аквакомплексами*.

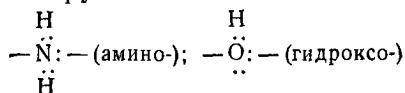
Аммиакаты и кристаллогидраты относятся к соединениям катионного типа.

Широко известны анионные комплексы, или *ацидокомплексы*: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и др.

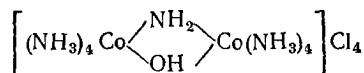
Кроме приведенных примеров *одноядерных комплексов*, внутренняя сфера которых образована одним ионом (атомом) металла-комплексообразователя, получили применение *многоядерные комплексы*. Они содержат несколько комплексообразователей вместе с окружающими лигандами. Группы, которые связывают атомы металла в многоядерных соединениях, называются *мостиковыми*. Например, в двухъядерных комплексах



по одной мостиковой группе:



В комплексе



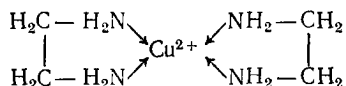
две мостиковые группы ($-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$). Могут быть мостиковыми $-\ddot{\text{Cl}}-$ (хлоро-); $-\ddot{\text{O}}-$ (оксо-).

К многоядерным комплексам относятся *гетерополикислоты*, которые содержат не менее двух различных кислот или оксидов: $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

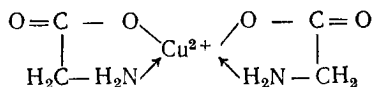
Им соответствуют соли, например кремневольфрамовой кислоте — соль $K_8[Si(W_2O_7)_6]$, которая хорошо растворяется в воде и хорошо кристаллизуется. Комплексы гетерополикислот можно рассматривать как многоядерные ацидокомплексы.

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяется несколько молекул кислотного остатка этой же кислоты, то образуются *изополикислоты*: $H_2Cr_2O_7$ — двухромовая, $H_2Cr_3O_{10}$ — трихромовая и др. Изополисоединения молибдена и вольфрама могут быть получены в результате сплавления нормальных солей с кислотообразующими оксидами ($Na_2WO_4 + WO_3 = Na_2W_2O_6$). Водой они разлагаются с образованием акваполисоединений. Многие изополисоединения тантала и ниобия ведут себя по отношению к воде аналогично производным молибдена и вольфрама.

К важному типу комплексов относятся *циклические соединения*, иначе *хелатные*, или *клешневидные*; они образуются в результате координации ионом металла лигандов с координационной емкостью два и выше. Такие лиганды называются *полидентатными*. Полидентатные лиганды в отличие от *монодентатных* ($:NH_3$ и т. п.) имеют два и более донорных атома и могут занимать два и более координационных мест у центрального иона. Подобно клешням рака, лиганды захватывают комплексобразователь (стрелкой обозначена донорно-акцепторная связь), образуя прочные комплексные соединения, как, например, Cu^{2+} с этилендиамином:



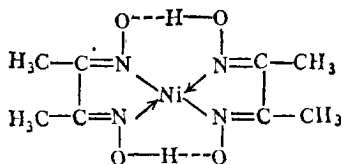
Из общего класса циклических соединений выделяют группу в и у т р и к о м п л е к с н ы х соединений, которые образуются при координации лигандов комплексонов как по донорно-акцепторному механизму, так и с участием неспаренных валентных электронов. К о м п л е к с о н ы — обширный класс соединений, относящихся к аминокислотам, у которых с атомом азота связано несколько алкилкарбокисильных групп. В молекуле комплексона имеется несколько функциональных групп, способных одновременно связывать центральный ион (захватывать его, подобно «клешням») с образованием комплексонатов. К о м п л е к с о н а т ы — это координационные соединения металлов с комплексонами. Простейшим примером может служить соединение меди с аминокислотой — глицинат меди:



Здесь, как и в других подобных случаях, более справедливо все же считать (см. 9.3), что для каждого комплекса характерны свои молекулярные орбитали и комплекс представляет единую электронную систему.

Из комплексонов наиболее широко применяется благодаря удачному сочетанию свойств этилендиаминтетрауксусная кислота

$(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$; динатриевая соль ее хорошо растворима в воде и называется комплексом III или трилоном Б. Первым органическим препаратом (реактив А. А. Чугаева), использованным в неорганическом анализе (1905), был диметилглиоксим $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}(=\text{NOH})-\text{CH}_3$. При взаимодействии солей никеля с диметилглиоксимом образуется ярко-красное труднорастворимое внутримолекулярное соединение — диметилглиоксимат никеля:



Распространены смешанные, или неоднородные, комплексы. Их гораздо больше, чем однородных. Они содержат во внутренней сфере два или более лигандов. Получить неоднородные комплексы можно, например, при замещении одних лигандов другими. Так, последовательно замещая молекулы аммиака в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ на Cl^- , получают $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ — нейтральный комплекс, наконец, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — анионный комплекс. При замещении в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ аммиака на NO_2^- получим серию соединений, в составе которых будет $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]$ — нейтральный комплекс и конечный анионный комплекс $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Координационная формула комплексных соединений может быть определена рядом методов, в том числе рентгеноструктурным — по молярной проводимости, реакциями двойного обмена. В случае использования метода двойного обмена при взаимодействии, например, раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ с раствором AgNO_3 весь содержащийся в нем хлор (4Cl^-) осаждается в виде хлорида серебра; в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ AgNO_3 осаждается только два хлорид-иона (2Cl^-); раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ не дает осадка с AgNO_3 . В анионном комплексе $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ нитрат серебра также не осаждает AgCl , но аналитически можно установить наличие в растворе ионов калия. Из полученных данных легко можно сделать вывод с подтверждением формул приведенных комплексов.

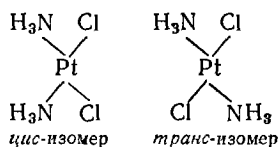
Для комплексов с неоднородной внутренней координационной сферой характерна изомерия.

9.5. Изомерия комплексных соединений. Взаимное влияние лигандов

У комплексных соединений встречается геометрическая изомерия, оптическая, гидратная, ионизационная, координационная и другие виды изомерии.

Геометрическая (цис — транс)изомерия. Этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением лигандов

неоднородного комплекса в одной и той же внутренней координационной сфере. Геометрическая изомерия была установлена Вернером (см. 9.1) в двух изомерных соединениях платины, отвечающих формуле $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Различные свойства было объяснено неодинаковым плоскостным расположением лигандов:

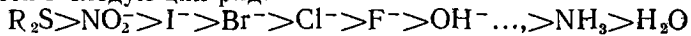


В *цис*-изомере атомы хлора находятся по одну сторону («цис») от комплексообразователя, в *транс*-изомере они разделены центральным атомом платины.

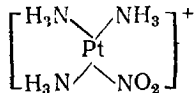
И. И. Черняев в 1926 г., изучая устойчивость комплексных соединений, открыл важную закономерность, названную его именем — *трансвлияние Черняева*: координированные в комплексных сферах лиганды оказывают наиболее эффективное влияние друг на друга при условии их взаимного *транс*-расположения.

Под трансвлиянием той или иной группы (лигандов) Черняев понимал влияние ее на противоположную группу в смысле ослабления или упрочнения связи с центральным атомом. Трансвлияние, открытое первоначально для комплексных соединений Pt(II), впоследствии было установлено для соединений Pt(IV), Ir(III), Ph(I) и некоторых других переходных металлов.

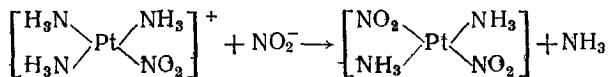
Черняев расположил лиганды в порядке убывающей трансактивности в следующий ряд:



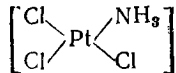
В комплексе



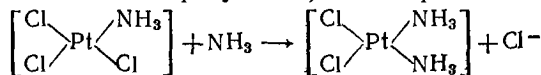
молекула NH_3 , расположенная по одной диагонали с NO_2^- , более подвижна, чем две другие. Поэтому при введении во внутреннюю координационную сферу еще одной группы NO_2^- образуется *транс*-изомер:



В соединении



атом Cl^- , который находится в *транс*-положении к NH_3 , связан с комплексообразователем прочнее, поэтому в реакции замещения ионов хлора аммиаком образуется *цис*-изомер:



Используя закономерность трансвлияния, химики получили возможность сознательно подходить к синтезу комплексных соединений заранее намеченного состава и строения. Трансвлияние является наглядным проявлением взаимного влияния лигандов в комплексах.

В конце 1950-х годов А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным было показано наличие в комплексах и цисвлияния лигандов, но оно оказалось сравнительно более слабой формой взаимного влияния лигандов.

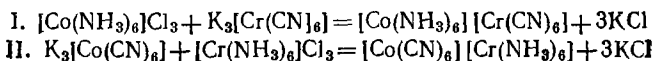
Закономерности транс- и цисвлияния продолжают изучаться. Первое объяснение трансвлияния было предложено А. А. Гринбергом и Б. В. Некрасовым (1932—1935) на основе электростатической теории. Затем Д. Чатт (1955) и Л. Оргел (1956) высказали предположение, что в механизме трансвлияния важное значение имеет π -электронный эффект, а также, как показали К. Лэнгфорд (1957) и Л. Грей (1965), σ -электронный эффект.

Оптическая (зеркальная) изомерия. Оптическими изомерами являются комплексные соединения, способные существовать в виде двух изомеров, один из которых по своей конфигурации является зеркальным повторением другого. Оптические изомеры обладают одинаковой по величине, но противоположной по знаку вращательной способностью плоскости поляризации светового луча, различными скоростями взаимодействия с молекулами оптически активного заместителя. Такие свойства, как молекулярная проводимость, магнитные и кислотно-основные, не зависят от конфигурации оптического изомера. Оптическая изомерия наблюдается у комплексных соединений $M[Ru(C_2O_4)_2PyNO]$, $K_3[Rh(C_2O_4)_2Cl_2]$, $K_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$, $[CoEn_2ClNO_2]X$ и др.

Гидратная (сольватная) изомерия. Эта изомерия обусловлена различным распределением молекул воды (или молекул другого растворителя) между внутренней и внешней координационными сферами. Так, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет три гидратных изомера: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — фиолетовый, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl \cdot H_2O$ — голубовато-зеленый, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ — темно-зеленый.

Ионизационная изомерия. Эта форма изомерии состоит в различном распределении ионов в комплексах между внешней и внутренней сферами. Например: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ — темно-фиолетовый, $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ — красно-фиолетовый. Свежеприготовленный раствор первого комплекса дает осадок с ионами Ba^{2+} ($BaSO_4$), а второго — с ионами Ag^+ ($AgBr$).

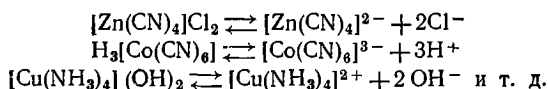
Координационная изомерия. Наблюдается у комплексных соединений, которые содержат в своем составе несколько комплексных ионов. Она связана с различным распределением лигандов во внутренних координационных сферах этих ионов. Так, два координационных изомера $[Co(NH_3)_6]^{3+} \cdot [Cr(CN)_6]^{3-}$ и $[Co(CN)_6]^{3-} \cdot [Cr(NH_3)_6]^{3+}$ могут быть получены следующими способами:



Оба комплекса отличаются спецификой взаимодействия с AgNO_3 ; первый дает труднорастворимый осадок $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, в растворе остается $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$, второй — осадок $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, в растворе — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$.

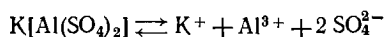
9.6. Константы устойчивости комплексных ионов

Координационные соединения разнообразны не только по составу и структуре, но и по устойчивости внутренней координационной сферы. Подобно всем электролитам, координационные соединения диссоциируют в водных растворах. При их растворении, как указывалось (см. 9.1), внутренняя сфера сохраняет относительную стабильность:



В растворе содержится очень мало ионов Zn^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , CN^- и молекул NH_3 , обнаружить их аналитическими методами чрезвычайно сложно, равновесие при диссоциации практически смещено влево.

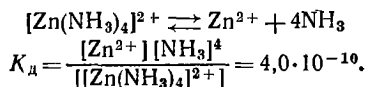
Существуют соединения с малоустойчивой внутренней координационной сферой: $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ и др. В водных растворах они диссоциируют полностью, например:



Ионы K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} легко определяются аналитически. Соли с малоустойчивой внутренней координационной сферой обычно называются *двойными солями*: $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. п.

Количественной характеристикой устойчивости комплексных ионов могут служить значения их констант нестойкости, или констант устойчивости, применение которых облегчает рассмотрение способности элементов к комплексообразованию в зависимости от порядкового номера элемента. Например, устойчивость аммиакатов и способность к комплексообразованию от Co^{2+} к Cu^{2+} повышается, а затем при переходе к Zn^{2+} падает. Аналогичные изменения комплексообразования мы можем проследить и по другим периодам и группам периодической системы.

Диссоциация комплексных ионов подчиняется закону действия масс и выражается константой равновесия:



Действующая масса воды в разбавленных растворах комплексов велика и при вычислении значений констант диссоциации гидратации ионов обычно не учитывают.

Константа диссоциации комплексного иона получила название константы нестойкости, обратная ей величина называется констан-

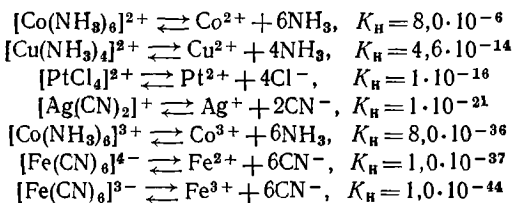
той устойчивости:

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}.$$

В примере диссоциации $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ приведены конечные вещества, но в растворах диссоциация комплексных ионов протекает фактически по стадиям — ступенчато, аналогично диссоциации многоосновных кислот и их солей. Между ступенчатыми константами нестойкости наблюдается соотношение $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$. Может быть и другое число ступеней, если взят комплекс другого состава и структуры. Произведение всех констант ступенчатой диссоциации равно по значению общей константе нестойкости.

Комплексный ион тем устойчивей, чем меньше его константа нестойкости.

Приведем примеры общих констант нестойкости некоторых комплексных ионов при комнатной температуре (значения их приведены в справочниках):



Из приведенных примеров следует, что наименее устойчивым из перечисленных комплексов будет $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, а наиболее устойчивым $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Повышение степени окисления комплексообразователя при одних и тех же лигандах способствует повышению устойчивости комплекса: для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $K_H = 8,0 \cdot 10^{-36}$, а для $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $K_H = 8,0 \cdot 10^{-6}$; для $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $K_H = 1,0 \cdot 10^{-37}$, а для $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $K_H = 1,0 \cdot 10^{-44}$. Влияние роста заряда комплексообразователя на увеличение устойчивости комплексного иона показано К. Б. Яцимирским и В. П. Васильевым.

Величины констант нестойкости комплексов позволяют судить о направлении химического процесса: реакция пойдет в сторону образования комплекса с меньшей константой нестойкости, что равноценно большей константе устойчивости. Этим широко пользуются в аналитической химии при создании условий эффективного разделения ионов M^{n+} и анионов.

Актуально развитие работ по изучению химии комплексных соединений в неводных средах. Неводные (в основном органические) растворители отличаются от воды полярностью и сольватирующей способностью. Поэтому, применяя их, как установлено в последние годы, можно получить устойчивые комплексы, которые в водных растворах легко разрушаются.

Важное значение для изучения процессов комплексообразования имеет термодинамическая характеристика координационных соеди-

нений. Хорошим примером может служить образование циклических соединений. Установлено, что для комплексов хелатного типа изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ характеризуется более отрицательными значениями, чем для нехелатных. Величина ΔG определяет направление процесса и косвенно указывает также на относительную прочность образующегося комплекса, его связей. Протеканию реакции комплексообразования благоприятствует увеличение значения энтропии (ΔS) и понижение значения энтальпии (ΔH). Экспериментальные данные подтверждают, что значительное увеличение термодинамической прочности ($-\Delta G$) комплексов при координации лигандов типа хелатов обусловлено сильным ростом изменения энтропии. В связи с тем, что большая часть реакций протекает в растворах, определяющий вклад в энтропию вносят процессы сольватации — десольватации. Рост энтропии («неупорядоченности») системы связан с преобладанием десольватации (дегидратации — в случае воды) ионов. Когда мы имеем нециклическую систему (с монодентантными лигандами), каждая молекула воды замещается молекулой лиганда, общее число частиц в системе сохраняется. В циклическом комплексе (с полидентантными лигандами) одна молекула лиганда может замещать несколько молекул воды — две, три, четыре и больше, в зависимости от полидентантности лигандов. В итоге — суммарное число частиц (независимых молекул) в системе возрастет, увеличится энтропия. Поэтому координационные соединения с хелатообразующими лигандами более устойчивы. Они, как указывалось, нашли широкое практическое применение.

Энергия Гиббса, взятая для стандартных условий, связана с константами нестойкости и устойчивости комплексов:

$$\Delta G = RT \ln K_n = -RTK_y.$$

Константы устойчивости комплексов, таким образом, позволяют получать важные термодинамические характеристики для координационных соединений.

9.7. Применение комплексных соединений

Нельзя себе представить развитие современной науки, промышленности и сельского хозяйства без применения координационных соединений. Важной областью использования координационных соединений является металлокомплексный катализ. В качестве примера можно привести реакцию полимеризации этилена и его аналогов с участием катализатора Циглера — Натта (координационного соединения алюминия и титана).

Одной из перспектив применения комплексов является каталитическое связывание атмосферного азота в мягких условиях. Приоритет здесь принадлежит советской науке — исследователям М. Е. Вольпину, А. Е. Шилкову и др. Самое разнообразное применение находят комплексы *d*-элементов: селективные катализаторы, производство мощных средств, лаков и красок, борьба с коррозией,

медицина и другие области. Комплексы играют ведущую роль в технологии драгоценных, редких, цветных и радиоактивных металлов.

Велика роль координационных соединений в жизнедеятельности животных и растительных организмов. Достаточно назвать гемоглобин — переносчик кислорода в крови, хлорофилл, с которым связаны процессы фотосинтеза в растениях.

В промышленности используют комплексные биокатализаторы. Развивается новое направление в науке — химическая бионика.

Разнообразное применение нашли комплексоны (см. 9.4). Они используются для отмычки солевых отложений в трубах различных агрегатов, в качестве ингибирующих и противокоррозионных добавок, для смягчения термальных вод, предупреждения преждевременного схватывания бетона, консервирования и дубления шкур и т. д.

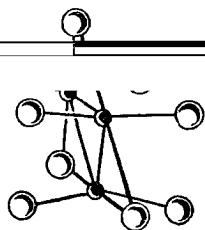
Расширению применения комплексонов способствует приготовление их композиций, не замерзающих при низких температурах.

Зарекомендовали себя комплексоны в сельском хозяйстве и медицине. Так, некоторые микроэлементы не могут проникнуть в клетки живого организма из-за образования малорастворимых соединений и вводятся поэтому с помощью комплексонов. Комплексоны оказались эффективными при выведении из организма токсичных металлов, в том числе радиоактивных изотопов и продуктов их распада.

Важное значение комплексоны имеют для получения особо чистых реактивов и в аналитической химии. Одна из сложнейших задач — разделение редкоземельных элементов — решается с применением комплексонов.

2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ



Элементы и их соединения изучаются по группам периодической системы Д. И. Менделеева — первоначально *s*- и *p*-элементы, затем *d*- и *f*-элементы. Содержание химии элементов раскрывается на основе теоретических представлений, рассмотренных в первой части учебника. Обе части курса взаимосвязаны.

ГЛАВА 10

ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

10.1. Водород

Электронная формула атома водорода $1s^1$.

В отличие от атомов других элементов (кроме гелия $1s^2$) его валентный электрон непосредственно находится под воздействием атомного ядра, так как в атоме водорода нет экранирующего электронного слоя. Поэтому энергия ионизации атома водорода велика (13,6 эВ).

Водород — газ, в 14,5 раза легче воздуха, самый легкий из всех газов. Он бесцветный, не имеет запаха, т. пл. — 295°C , т. кип. — 253°C , плотность твердого водорода $0,08\text{ г/см}^3$ — это самое легкое из твердых веществ.

Водород — распространенный элемент, его содержание в земной коре составляет 1,0 мас. долей, %. В основном он встречается в виде воды H_2O . Входит в состав тканей организмов животных и растений, содержится в природном газе, в связанном состоянии — в нефти.

Водород — сильный восстановитель. В большинстве реакций проявляет степень окисления $+1$. В реакциях с активными металлами (щелочными и щелочно-земельными) водород — окислитель, степень окисления его в этих соединениях -1 , образуются гидриды ионы (H^-).

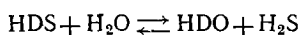
Атомарный водород (водород в «момент выделения») весьма активен: при комнатной температуре реагирует с серой, фосфором, азотом, кислородом, восстанавливает многие оксиды металлов.

Ионы водорода H^+ — это протоны с очень малыми размерами (ядро водорода — протон $1,5 \cdot 10^{-16}\text{ см}$) и огромным поляризующим

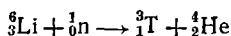
воздействием на атомы партнера, поэтому образование ионных соединений для водорода нехарактерно. Даже у фтороводорода $(\text{HF})_n$ связь ковалентная полярная. Для водорода характерно образование водородной связи (см. 5.9).

Открыты три изотопа водорода: ${}^1_1\text{H}$ — протий, обозначается символом H , ${}^2_1\text{H}$ — дейтерий — символом D , ${}^3_1\text{H}$ — тритий — символом T . Протий и дейтерий встречаются в природе, тритий синтезирован. В природном водороде содержание дейтерия достигает 0,02%. Дейтерий впервые был получен при электролизе природной воды в виде тяжелой воды D_2O . В процессе электролитического разложения большого количества природной воды D_2O концентрируется в остатке, так как при электролизе воды разряжение ионов H^+ происходит значительно быстрее, чем ионов D^+ .

Распространенными методами получения дейтерия являются ректификация жидкого водорода и сероводородный способ изотопного обмена:



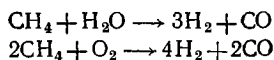
Тритий получают в атомном реакторе при бомбардировке атомов лития нейтронами:



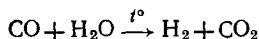
Тритий β -радиоактивен (${}^3_1\text{T} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \bar{e}$), его период полураспада $T_{1/2} = 12,5$ лет.

Свойства тяжелой воды D_2O отличаются от свойств H_2O : т. пл. $3,82^\circ\text{C}$, т. кип. $101,42^\circ\text{C}$, плотность $1,105 \text{ г/см}^3$ (20°C). D_2O заметно отличается от H_2O и по другим свойствам, включая физиологическое воздействие на организм человека.

Для получения технического водорода широко используют природный метан (см. 14.1 и 14.2). Применяется метод пароводяной и кислородной конверсии метана (с участием катализаторов):



Оксид углерода (II) окисляют водяным паром:



В качестве катализатора применяется Fe_2O_3 с промотирующими добавками (Al_2O_3 , K_2O , Cr_2O_3 и др.).

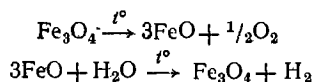
Водород высокой степени чистоты можно получить электролизом растворов гидроксидов щелочных металлов (NaOH , KOH).

В лаборатории водород часто получают в аппарате Киппа при взаимодействии HCl или разбавленной H_2SO_4 с Zn . Образующийся при этом водород обычно загрязнен AsH_3 , SbH_3 (осторожно!) и другими газами.

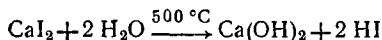
В 1975 г. акад. Л. В. Верещагин с сотр. получил металлический водород при температуре $4,2 \text{ К}$ и давлении 300 ГПа .

Сравнительная дешевизна водорода делает перспективным его использование в качестве топлива будущего. Интересны многие из способов его получения, обсуждаемых в литературе.

1. Двухступенчатый цикл разложения H_2O для получения H_2 :

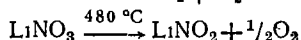
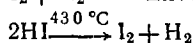


2. При взаимодействии извести и иода образуется соединение, которое при $500\text{--}800^\circ\text{C}$ разлагается на CaI_2 , O_2 и H_2O . Далее

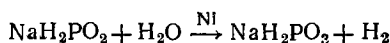


Иодоводород разлагается термически, а полученная смесь H_2 и I_2 легко разделяется при охлаждении.

3. $\text{LiNO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiNO}_3 + 2\text{HI}$



4. Из H_2O и гипофосфита натрия с участием никелевого катализатора:



5. Из воды в мягких условиях с использованием культур водорослей и т. д.

Образование и строение молекул водорода H_2 см. 5.3, 5.4.

У водорода отмечен особый вид аллотропии, отражающий различную ориентацию ядерных спинов в молекуле H_2 : у молекул *пара*-водорода (т. пл. $-259,32^\circ\text{C}$, т. кип. $-252,89^\circ\text{C}$) ядерные спины направлены противоположно друг другу; в молекулах *орто*-водорода (т. пл. $-259,2^\circ\text{C}$, т. кип. $-252,76^\circ\text{C}$) ядерные спины направлены одинаково. Водород при обычных условиях является равновесной смесью *пара*- (25%) и *орто*-формы (75%). *Пара*-водород несколько более устойчив. Разделить эти аллотропные модификации водорода можно методом хроматографии (используют обычно активированный уголь).

Имеются данные (1980) о существовании молекул водорода, состоящих из трех атомов водорода (H_3).

10.2. Соединения водорода

Гидриды. Изучение гидридов позволяет глубже понять специфику свойств атомов водорода. Гидриды подразделяют на ионные (солеобразные), металлические и ковалентные (см. 11.2, 12.2).

При взаимодействии водорода с переходными металлами наблюдается образование фаз внедрения (см. 5.4).

Вода. Вода — интереснейший оксид водорода. Она имеет важнейшее значение в жизни растений, животных и человека, служит средой, в которой протекают физиологические процессы, и является в то же время веществом, активно участвующим в них.

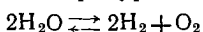
Вода при 4°C имеет максимальную плотность; при переходе из твердого состояния в жидкое и при нагревании от 0 до 4°C плот-

ность воды увеличивается. Это удивительное физическое свойство воды предохраняет водоемы от промерзания на всю глубину. В этом случае многие формы жизни в воде были бы невозможны. Вода обладает аномально высокой по сравнению с другими веществами теплоемкостью [4,18 Дж/(г·К)], что также очень важно в жизни природы.

Осуществление большинства химико-технологических процессов без воды невозможно *.

Диаграмма фазового состояния воды была приведена на рис. 1.1. Тройной точке отвечает равновесие льда, воды и паров воды (см. 1.1). На рис. 8.5 приведена диаграмма повышения температуры кипения и замерзания водных растворов.

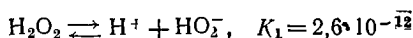
Для воды характерна высокая устойчивость к нагреванию (к термической диссоциации). Водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород при температурах выше 1000 °С:



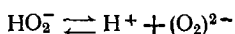
Особые свойства воды являются отражением электронного строения ее молекулы, которая имеет угловую структуру; атом кислорода в ней находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекулы воды ассоциированы главным образом за счет водородных связей (см. 5.9).

Одно из наиболее уникальных свойств воды — способность растворять многие вещества с образованием водных растворов (см. гл. 8).

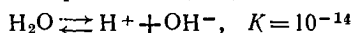
Пероксид водорода H_2O_2 . Пероксид водорода ** относится к числу очень слабых кислот:



Диссоциация по второй ступени



незначительная, она в водном растворе подавляется ионами водорода, образующимися при диссоциации H_2O :

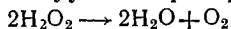


Вода диссоциирует в большей степени, чем H_2O_2 . При введении в раствор щелочи (OH^-) ионы H^+ связываются ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$).

В процессах взаимодействия концентрированного раствора H_2O_2 с гидроксидами металлов образуются пероксиды — Na_2O_2 , MgO_2 , CaO_2 , BaO_2 и др. (см. 11.2 и 12.2).

Широко используют 30%-ный водный раствор H_2O_2 (пергидроль). Безводный пероксид водорода — бесцветная вязкая жидкость, т. пл. $-0,43$ °С, т. кип. 150 °С, плотность $1,45$ г/см³.

Концентрированный пероксид водорода (в лаборатории получается при перегонке под вакуумом пергидроля) легко разлагается:



* Гребенюк В. Д., Мазо А. А. Обессоливание воды нонитами. М., Химия, 1980.

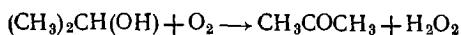
** Шамб У. и др. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958.

Может взрываться при контакте с окисляющимися органическими веществами, а также при попадании примесей — катализаторов. Хранить H_2O_2 необходимо с большой осторожностью.

Пероксид водорода высокой степени чистоты устойчив, даже концентрированный (60—70%) он может храниться в кварцевой посуде (в темноте) месяцами.

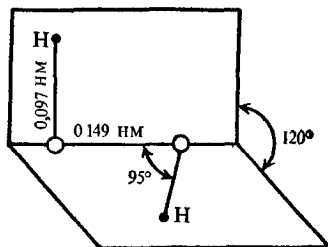
Разбавленные и практически нейтральные растворы пероксида водорода устойчивы. Разложение их катализируется многими оксидами (MnO_2 , Fe_2O_3 и др.) и металлами *d*- и *f*-элементов. Высокой каталитической активностью обладают платиноиды. Интересно, что активность их возрастает от Pd к Rh и Ru, от Pt к Ir и Os; уменьшается активность по мере заполнения электронами *d*-орбиталей.

Пероксид водорода H_2O_2 получают рядом методов, например: электрохимическим окислением серной кислоты (см. 16.2), каталитическим окислением изопропилового спирта:

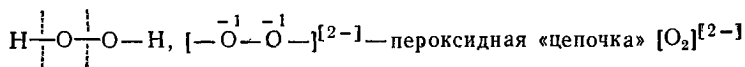


В лаборатории H_2O_2 получают при взаимодействии разбавленной H_2SO_4 с BaO_2 (см. 16.2) и другими способами.

Строение H_2O_2 приведено на схеме:

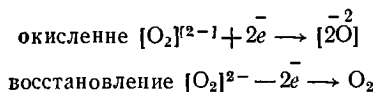


Молекулы H_2O_2 полярны ($\mu=2,13$), частично димеризованы. Для H_2O_2 можно привести следующую графическую формулу:

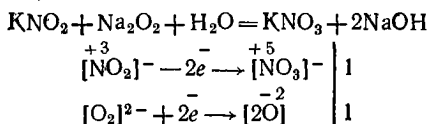


Пероксид водорода и пероксиды проявляют окислительно-восстановительные свойства (см. 11.2 и 12.2). H_2O_2 может окислять вещества, у которых стандартный потенциал (E^0) не превышает 1,776 В, и восстанавливать такие вещества, у которых E^0 больше 0,682 В.

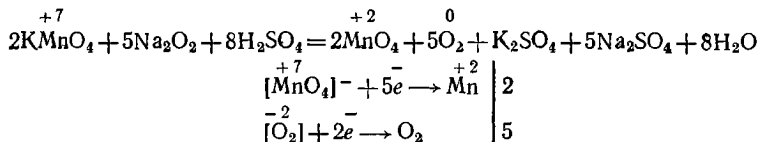
Процессы окисления и восстановления можно схематично представить так:



Например (см. 16.2), окисление:



восстановление:



Из более сложных кислородных соединений водорода установлено существование H_2O_3 — метастабильного промежуточного соединения в реакциях H_2 с O_2 с использованием электрического разряда. Структура H_2O_3 , по-видимому, представляет собой зигзагообразную цепочку трех атомов O с двумя концевыми атомами H . Связи $\text{O}-\text{O}$ в H_2O_3 несколько слабее (\sim на 25%) и на $\sim 5\%$ длиннее, чем у H_2O_2 . При -60°C H_2O_3 разлагается на H_2O и O_2 в течение 4—5 часов.

Л. И. Некрасов и Т. Я. Ягодковская показали, что при низких температурах (-77°C) образование H_2O_4 из двух радикалов HO_2 возможно и соответствует отрицательной величине значения ΔG° . Высший пероксид H_2O_4 , как показали эти авторы, имеет цепочечную неплоскую структуру.

ГЛАВА 11. ЭЛЕМЕНТЫ 1А-ПОДГРУППЫ

11.1. Общая характеристика элементов

От лития и натрия (типичных элементов), калия, рубидия, цезия и франция (электронных аналогов) берут свое начало малые и большие периоды системы элементов Д. И. Менделеева.

Металлы этой подгруппы (ns^1 -элементы) называются щелочными. Некоторые свойства ns^1 -элементов приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомы:						
строение внешнего электронного слоя	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
радиус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
ионизационный потенциал, эВ:						
I	5,39	5,14	4,34	4,17	3,89	3,98
II	75,62	47,29	31,81	27,56	25,1	22,5
Простые вещества:						
плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	
т. пл., °C	180,5	97,8	63,4	38,7	28,6	
т. кип., °C	1327	883	760	703	686	

Из табл. 11.1 следует, что для щелочных металлов характерны невысокие температуры плавления, кипения и небольшие плотности.

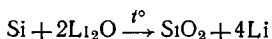
Литий, натрий, калий и рубидий — серебристо-белые металлы, цезий имеет золотисто-желтый цвет. Все они мягкие, легко режутся ножом, кристаллизуются в объемно центрированной кубической решетке.

Пары щелочных металлов окрашены: Na — желтый, Cs — голубой, Li — карминово-красный, K — фиолетовый, Rb — красный. Это позволяет их распознавать с помощью пламенной фотометрии.

Химическая активность от Li к Cs—Fr возрастает (см. 4.5).

В природе щелочные металлы находятся в виде хлоридов, сложных алюмосиликатов, сульфатов и в других соединениях. Наиболее распространенным элементом является натрий. Рубидий и цезий содержатся в минералах калия. Калий и рубидий слабо радиоактивны. Франций — радиоактивный элемент, не имеет долгоживущих изотопов.

Литий получают электролизом расплава эвтектической смеси LiCl—KCl , особо чистый — электролизом эвтектической смеси LiI и LiBr . Используют для получения Li также процесс:

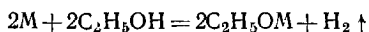


В качестве восстановителя используют и Al . Для восстановления применяют обычно литиевые минералы и ферросилиций. Натрий получают электролизом расплавленных солей или гидроксидов. Калий может быть получен натрийтермическим методом из расплавленного хлорида или гидроксида, электролизом расплава KCl—NaCl , восстановлением KCl при нагревании в вакууме с Al или Si (берут Al+CaO , Si+CaO). Рубидий и цезий в небольших количествах удобно получать нагреванием в вакууме соответствующих гидроксидов с металлическим кальцием. Для очистки Na , K , Rb , Cs используют вакуумную перегонку.

Щелочные металлы — исключительно реакционноспособные вещества. На воздухе Li , Na , K тускнеют, окисляются, образуя рыхлые продукты, а цезий и рубидий воспламеняются. Поэтому в лаборатории их хранят в атмосфере инертного газа или в сухом керосине, или в обезвоженном масле. Литий легок и в керосине всплывает, поэтому применяют парафин. В значительных количествах Li , Na , K хранят в герметичной железной таре, Rb и Cs в запаянных стеклянных ампулах.

При работе со щелочными металлами необходимо строго соблюдать технику безопасности.

В атмосфере хлора и фтора щелочные металлы самовоспламеняются. С жидким бромом литий и натрий реагируют замедленно, остальные металлы — бурно, со взрывом. С иодом взаимодействие протекает менее энергично. Литий с водой взаимодействует спокойно, для натрия наблюдается значительный тепловой эффект, но выделяющийся водород обычно не воспламеняется. У калия взаимодействие с водой сопровождается самовоспламенением водорода, рубидий и цезий реагируют с водой со взрывом, вытесняют водород из воды (льда) даже при -108°C . Щелочные металлы взаимодействуют не только с водой, но и с другими водородсодержащими соединениями, например со спиртами:



Реакция протекает спокойно и может быть использована для утилизации отходов металлов.

Щелочные металлы реагируют с кислотами, образуя соли.

Все щелочные металлы — очень сильные восстановители, их стандартные электродные потенциалы (E°) отрицательные. Наиболее отрицателен E° лития (см. табл. 6.1). Это связано с особенностями электронного строения атома лития ($1s^2 2s^1$), наименьшим его радиусом и более высокой энергией гидратации ионов Li (см. гл. 6).

Химия лития значительно отличается от химии остальных элементов подгруппы IA. По некоторым свойствам литий ближе к магнию. Как и для магния, малорастворимы в воде LiF , Li_2CO_3 ,

Li_3PO_4 . LiOH также растворим менее других гидроксидов щелочных металлов.

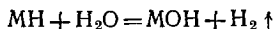
Для щелочных металлов характерны соединения с преимущественно M^+ -ионным типом связи. Однако имеются данные, подтверждающие возможность образования соединений, в которых атомы их элементов находятся и в отрицательной степени окисления (M^-).

В газообразном состоянии в двухатомных молекулах Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2 проявляется ковалентная связь. Способность к образованию ковалентной связи ярче выражена у лития и гораздо слабее у цезия.

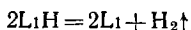
При взаимодействии Li и Na с некоторыми металлами (Al , Sn , Hg) образуются интерметаллические соединения. Имеет широкое применение амальгама натрия — $\text{Na}_n \cdot \text{Hg}_m$. Известны твердые растворы лития с магнием, цинком, алюминием и др. Для щелочных металлов характерны жидкие сплавы, наиболее важный из них сплав $\text{K} \cdot \text{Na}$. Эвтектическая смесь этой системы плавится при $-12,3^\circ$. Этот сплав существует в жидком состоянии в широком интервале температур и имеет высокую удельную теплоемкость.

11.2. Соединения ns^1 -элементов

Гидриды. Гидриды щелочных металлов относятся к солеобразным соединениям с ионным типом связи, реакционноспособны, используются как сильные восстановители. С водой реагируют по уравнению

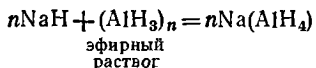


Наиболее устойчивым среди гидридов в ряду от LiH к CsH является гидрид лития. При температуре 450°C в вакууме он разлагается:



Расплавленный LiH проводит электрический ток.

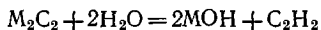
Гидриды лития и натрия используются для получения алюмогидридов:



Карбиды M_2C_2 . Это бесцветные кристаллические вещества. Все они характеризуются высокой химической активностью. Наименее активен Li_2C_2 .

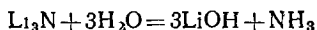
Из карбидов щелочных металлов путем непосредственного взаимодействия элементов при нагревании получают только карбид лития. Карбиды натрия и элементов подгруппы калия (K , Rb , Cs) получают при взаимодействии металлов с ацетиленом.

Карбиды реагируют с водой с образованием ацетилена:



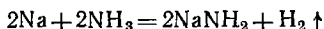
Нитриды. При непосредственном взаимодействии с азотом легко образуется только устойчивый нитрид лития: $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$, при 250°C взаимодействие значительно ускоряется. Реакция нитрида

лития с водой протекает по схеме



Нитриды других щелочных металлов могут быть получены взаимодействием их паров с азотом в поле тихого электрического разряда.

При пропускании над расплавленными щелочными металлами газообразного аммиака образуются амиды. Например:

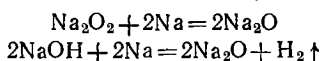


Интересно, что в жидком аммиаке щелочные металлы растворяются, давая темно-синее окрашивание. Эти растворы обладают значительной электрической проводимостью.

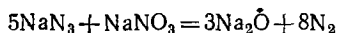
Оксиды, пероксиды, озониды. От лития к цезию возрастает тенденция к образованию пероксидных соединений.

При сгорании при атмосферном давлении литий образует только оксид Li_2O ; натрий дает пероксид натрия Na_2O_2 ; калий, рубидий и цезий образуют надпероксиды MO_2 . Пероксид натрия при повышении давления и температуры может дальше реагировать с кислородом, образуя NaO_2 . Для натрия и элементов подгруппы калия известны также озониды MO_3 . С увеличением размера иона щелочного металла устойчивость надпероксидов и пероксидов повышается.

Оксид натрия Na_2O может быть получен косвенным путем:

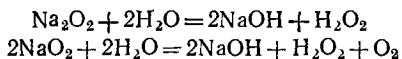


Для получения Na_2O хорошие результаты дает также метод, основанный на взаимодействии азида натрия с нитратом натрия в вакууме:



Пероксид лития Li_2O_2 может быть получен окислением водно-спиртовых растворов гидроксида лития пероксидом водорода. Осушение продукта осуществляется в вакууме над пентаоксидом фосфора.

Пероксиды и надпероксиды — твердые вещества, имеют ионную кристаллическую решетку, но не отличаются большой твердостью и прочностью. При внесении их в воду образуют пероксид водорода. Например:

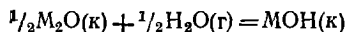


Пероксиды содержат диамагнитный ион $[\text{O}_2]^{2-}$, надпероксиды — парамагнитный ион $[\text{O}_2]^-$.

Пероксиды являются солями пероксида водорода. Пероксиды и надпероксиды — сильные окислители (см. гл. 10). Например, смесь Na_2O_2 с алюминиевым порошком, древесными опилками и другими горючими веществами дает яркую вспышку при добавлении малых количеств H_2O , H_2SO_4 , а также при поджигании.

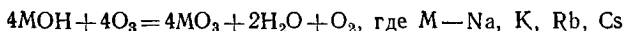
Оксиды щелочных металлов — очень реакционноспособные вещества, энергично взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды. Об усилении химической активности в ряду Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O ,

Cs_2O можно судить по изменению изобарного потенциала для реакций:

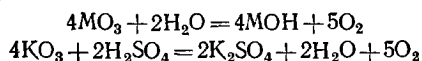


Для LiOH он составляет 46,8 кДж/моль, для NaOH 77,7 кДж/моль, для KOH 102,4 кДж/моль, для RbOH 104,5 кДж/моль.

Более сильными окислителями, чем пероксиды и надпероксиды, являются озониды. Озониды могут быть получены при действии озона на твердые гидроксиды:



Озониды содержат молекулярный ион $[\text{O}_3]^-$, парамагнитны, неустойчивы, постепенно разлагаются уже при обычных условиях. Извлечение их проводится при низких температурах (в интервале $-30 \dots -80^\circ\text{C}$) жидким аммиаком с последующим его удалением. С H_2O и разбавленной H_2SO_4 озониды реагируют бурно с выделением кислорода:



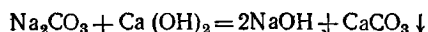
Гидроксиды. Соединения щелочных металлов MOH — твердые бесцветные, очень гигроскопичные вещества, хорошо растворяются в воде, при этом выделяется большое количество теплоты. Растворимость гидроксидов в ряду $\text{LiOH} - \text{CsOH}$ повышается. В водных растворах они диссоциируют почти нацело, являются самыми сильными основаниями и носят название едких щелочей. По подгруппе щелочных металлов сверху вниз основные свойства щелочей увеличиваются.

Едкие щелочи в расплавленном состоянии действуют не только на стеклянную посуду, но при доступе воздуха довольно сильно и на платину, поэтому плавление щелочей нельзя производить в платиновых тиглях. Для этого в лабораториях можно употреблять железные тигли.

Щелочи жадно поглощают из воздуха CO_2 и влагу, образуя карбонаты и кристаллогидраты ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.). Примеси карбонатов можно удалить перекристаллизацией из этилового спирта, в котором карбонаты практически не растворяются. Температуры плавления MOH сильно понижаются даже при небольшом содержании карбонатов, вследствие чего литературные данные могут колебаться (так, для KOH т. пл. $410 \pm 1^\circ\text{C}$). Гидроксиды термически устойчивы, выдерживают нагревание более чем до 1000°C .

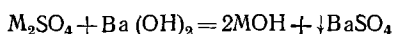
Работать с твердыми щелочами и их концентрированными растворами следует с большой осторожностью (в защитных очках, перчатках). Они весьма разрушительно воздействуют на живые ткани.

Для получения гидроксидов используют электролиз растворов хлоридов. Едкий натр получают преимущественно электролизом раствора NaCl . NaOH можно также получить известковым способом:



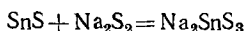
Нагревают раствор соды с известковым молоком [взвесью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде]. Обработанная таким образом сода становится едкой (по-гречески — каустической); каустическая сода (каустик) — техническое название NaOH .

Для получения LiOH , RbOH , CsOH удобно пользоваться реакцией обменного разложения:

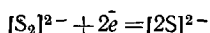


Сульфиды. Для щелочных металлов, кроме сульфидов $\text{Э}_2\text{S}$, характерно образование полисульфидов (персульфидов). Персульфиды калия и его аналоги могут быть получены при кипячении сульфидов с избытком серы. Устойчивость полисульфидов в ряду Li , Na , K , Rb , Cs увеличивается. Для элементов подгруппы калия изучены полисульфиды $\text{Э}_2\text{S}_n$ — до $n=6$, для натрия — до $n=5$, а для Li — до $n=2$.

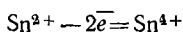
Полисульфиды аналогично пероксидам обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Например, в реакции



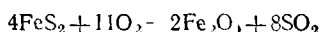
персульфид-ион $[\text{S}_2]^{2-}$ проявляет окислительные свойства:



а ион Sn^{2+} — восстановительные:



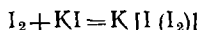
В реакции



персульфид-ион проявляет восстановительные свойства.

Галогениды. Для щелочных металлов характерно образование галогенидов и полигалогенидов. Литий и натрий образуют полигалогениды всегда с молекулой растворителя $\{(\text{ICl}_2)\text{M}(\text{OH})_2\}$, а для калия и его аналогов, кроме того, известны полигалогениды типа $\text{M}(\text{ICl}_4)$, $\text{M}(\text{ICl}_2)$, $\text{M}[\text{I}(\text{BrCl})]$, $\text{M}[\text{I}(\text{Br}_2)]$, $\text{M}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$, $\text{M}[\text{Br}(\text{Cl}_2)]$ и др.

Полииодид калия может быть получен реакцией

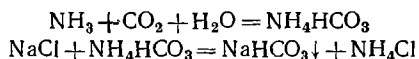


В ряду литий — цезий устойчивость полигалогенидов возрастает.

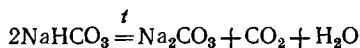
Другие соли щелочных металлов. Щелочные металлы образуют кроме хлоридов карбонаты, сульфаты, фосфаты, сульфиды, персульфиды. Для многоосновных кислот известны кислые соли (MHSO_3 , MHSO_4 , MH_2PO_4 , M_2HPO_4 , MHS и т. п.), образование которых весьма характерно для щелочных металлов.

Большинство солей щелочных металлов растворимо в воде: галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты, фосфаты. Особое положение занимает литий по растворимости солей. Малорастворимы его соли с анионами CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- . В этом отношении литий приближается по свойствам к Mg и Ca . К труднорастворимым солям калия

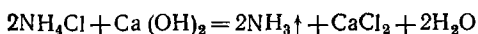
и его аналогов можно отнести соль винной кислоты $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, RbClO_4 , CsClO_4 , FrClO_4 . Из труднорастворимых солей натрия наибольшее практическое значение в аналитической химии имеет гексагидроксоантимонат натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Na_2CO_3 — сода является одним из важнейших веществ химической промышленности. Соду в настоящее время получают по аммиачно-хлоридному способу (способ Сольве, 1863). Раствор хлорида натрия насыщают газообразным аммиаком и углекислым газом. При этом имеют место следующие реакции:



В холодной воде гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (питьевая, или пищевая, сода) малорастворим и его отделяют фильтрованием. Прокаливая NaHCO_3 , получают среднюю соль (кальцинированную соду):



При нагревании раствора, содержащего хлорид аммония с гашеной известью, получают аммиак:



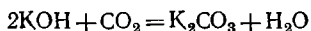
который, как и углекислый газ, вновь возвращается в производство.

Более известным старым способом получения соды является сульфатный (способ Леблана, 1791). Этот способ может быть рентабелен при наличии природных источников Na_2SO_4 .

Третий метод получения соды предложен А. П. Белопольским и С. И. Вольфовичем (1950). Он основан на реакции



Карбонат калия K_2CO_3 — поташ получают насыщением раствора KOH диоксидом углерода:



Карбонат калия можно получить из древесной золы. Этот способ был известен в древности.

Поташ по аммиачно-хлоридному методу, аналогично соде, не получают, так как гидрокарбонат калия (KHCO_3) значительно легче растворим в воде, чем гидрокарбонат натрия (NaHCO_3), и не достигает достаточного смещения равновесия (\rightarrow) с образованием KHCO_3 .

Плохо растворима в воде двойная соль $\text{KHCO}_3 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании гидрокарбонат калия распадается так же, как гидрокарбонат натрия:



11.3. Применение

Литий применяется в производстве сплавов с Al, Mg, Zn, Cd, Pb, Ca, Si. Его добавка придает сплавам ряд ценных физико-химических свойств. Например, у сплавов алюминия с содержанием 1% Li повышается механическая прочность и коррозионная стойкость. Введение 2% Li в техническую медь значительно увеличивает ее электрическую проводимость.

Важнейшей областью применения лития как источника трития (см. гл. 10) является атомная энергетика.

Литий образует металлоорганические соединения, что определяет его значение в органическом синтезе.

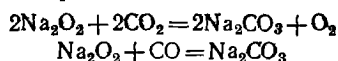
Металлический натрий используется в теплоносителях для атомных реакторов на быстрых нейтронах, а также в химических производствах, где требуется равномерный обогрев в пределах 450—650 °С.

Работы, выполненные в Институте физики твердого тела и Физико-техническом институте им. А. А. Иоффе, позволили заменить ртутные лампы натриевыми, что значительно сокращает расход электроэнергии на массовое освещение.

Натрий применяется в металлотермии для выделения из соединений Ti, Zr, Ta и др. Натрий и сплав Na·K используются в органическом синтезе. В качестве восстановителя часто используют амальгаму натрия $\text{Na}_n \cdot \text{Hg}_m$.

Калий, рубидий и цезий при нагревании и освещении сравнительно легко теряют электроны. Эта способность делает их ценным материалом для изготовления фотоэлементов.

Соединения щелочных металлов имеют разнообразное применение. Около 90% добываемой соли калия потребляется как калийные удобрения (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 и др.). Соединения натрия и элементов подгруппы калия используются в медицине. Пероксид натрия Na_2O_2 применяется для отбеливания тканей, шерсти, шелка. Важное значение имеют реакции:



На первой реакции основано применение Na_2O_2 для регенерации воздуха в изолированных помещениях.

Большое практическое применение имеют каустическая NaOH , кристаллическая $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кальцинированная Na_2CO_3 и питьевая NaHCO_3 сода. Каустическая сода находит широкое применение в текстильной, деревообрабатывающей, нефтехимической, бумажной, мыловаренной и других отраслях промышленности, а также при производстве искусственного волокна.

ГЛАВА 12 ЭЛЕМЕНТЫ IIA-ПОДГРУППЫ

12.1. Общая характеристика элементов

В главную подгруппу второй группы периодической системы входят ns^2 -элементы (см. 4.3). Некоторые свойства ns^2 -элементов приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомы: строение внешнего элект- ронного слоя	$..2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
радиус, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
ионизационный потенци- ал, эВ:						
I	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
II	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
III	153,85	72,2	51,21	43,6	36	~34
Простые вещества:						
плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~6
т. пл., °С	1285	651	850	770	710	960
т. кип., °С	2970	1107	1480	1380	~1640	1140

Из данных табл. 12.1 видно резкое увеличение температур плавления металлов IIA-подгруппы по сравнению со щелочными (см. табл. 11.1), возрастание плотности (в 2—3 раза) и ионизационных потенциалов.

Металлы подгруппы IIA, как и IA,— сильные восстановители (см. табл. 6.1). Проявляется параллелизм в изменении ряда свойств элементов от $Be \rightarrow Ba$ и $Li \rightarrow Cs$. Прослеживаются, например, четкая взаимосвязь между стандартными энтропиями элементарных веществ подгрупп IIA и IA, а также стандартными энтальпиями гидратации ионов M^{2+} и M^+ .

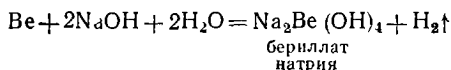
В отличие от щелочных металлов атомы элементов IIA-подгруппы не образуют молекул типа M_2 (см. 5.3). Бериллий и магний существенно отличаются по свойствам от Ca, Sr, Ba, Ra и значительно друг от друга. ns^2 -Элементы в свободном состоянии — серебристо-белые металлы.

Металлы Ca, Sr и Ba получили название щелочно-земельных («землями» в древности называли оксиды, сообщающие воде щелочную реакцию).

Щелочно-земельные металлы легко реагируют с водой. Бериллий с водой практически не взаимодействует, а магний вступает в реакцию очень медленно; скорость реакции увеличивается с повышением температуры. В ряду напряжений (см. табл. 6.1) они расположены значительно выше водорода.

Металлы IIA-подгруппы с кислотами взаимодействуют дифференцированно. На бериллий, как и на алюминий, не действует холодная азотная кислота (особенно концентрированная), происходит покрытие поверхности плотной оксидной пленкой. Магний устойчив к действию концентрированной плавиковой кислоты. На него также слабо действует концентрированная H_2SO_4 , а также смесь концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 .

Щелочи на металлы не действуют, исключая Be:



Наиболее электроотрицательный характер атома бериллия и его малый радиус приводят к тому, что бериллий не образует соединений с ионным типом связи. Для магния соединения с ковалентной связью становятся нетипичными, а у соединений кальция, стронция и бария преобладает ионная связь.

В устойчивых соединениях атом Be находится в состоянии sp^3 -гибридизации за счет образования двух связей по обменному и двух по донорно-акцепторному механизму; бериллий, таким образом, четырехвалентен. Характерное координационное число бериллия 4.

Химические свойства бериллия похожи на свойства алюминия (диагональное сходство, см. 4.5).

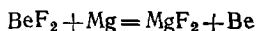
Магний ($\dots 3s^2 3p^0 3d^0$) проявляет более выраженные металлические свойства, чем Be и его сосед по третьему периоду Al.

Ca, Sr, Ba и Ra легко теряют валентные ($\dots ns^2$) электроны и образуют простые ионы.

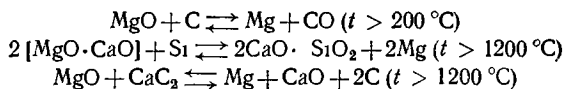
Поскольку ионы E^{2+} имеют прочную электронную конфигурацию $[(n-1)s^2(n-1)p^6]$, большие размеры радиусов и слабо поляризуются, комплексы элементов подгруппы кальция неустойчивы. Например, аммиакаты $[M(NH_3)_6]Cl_2$ водой легко разрушаются, образуются аквакомплексы $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

Металлы IIA-подгруппы в природе встречаются в составе многих силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, хлоридов. Mg и Ca широко распространены в природе, Sr и Ba мало распространены, Be — редкий элемент, Ra в незначительных количествах сопутствует урану.

Be, Mg и элементы подгруппы кальция можно получать электролизом их расплавленных солей. Для получения бериллия используют главным образом смесь $BeCl_2$ с NaCl (для снижения температуры плавления), а также может быть применено магнийтермическое восстановление BeF_2 :



Магний в основном получают электролизом $MgCl_2$ или $KCl \cdot MgCl_2$ (обезвоженный карналлит) в присутствии некоторых хлоридов и фторидов. Применяют также реакции карботермического восстановления:

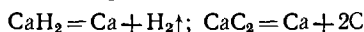


Магний во избежание окисления быстро охлаждают.

Кальций получают электролизом расплавленного хлорида в смеси CaF_2 и KCl , а также алюмотермическим восстановлением:

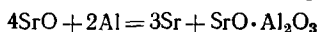


Используются процессы термической диссоциации:



Кальций высокой чистоты получают в технике при нагревании хлорида кальция с металлическим алюминием. Образующийся при этом хлорид алюминия испаряется, а кальций можно подвергнуть дальнейшей очистке перегонкой в вакууме.

Стронций получают в основном алюмотермическим методом:

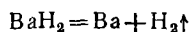


Реже используется электролиз расплава смеси $SrCl_2$ с KCl , а также разложение гидрида и нитрида.

Для получения бария используется алюмотермическое восстановление:



а для получения его в небольших количествах — реакция



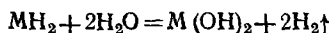
Реакции разложения MH_2 , MC_2 , M_3N_2 являются вакуумтермическими.

12.2. Соединения ns^2 -элементов

Гидриды. Водородные соединения щелочно-земельных металлов представляют собой твердые бесцветные нелетучие вещества с ярко выраженным солеобразным характером, как и гидриды щелочных металлов. Устойчивость гидридов повышается от Be к Ca, а затем падает от Ca к Ba. Гидриды подгруппы кальция могут быть получены прямым синтезом из элементов.

Гидриды бериллия и магния не являются ионными кристаллами, а состоят из высокополимерных молекул $(MH_2)_n$, образуют «переход» между ионными и ковалентными гидридами.

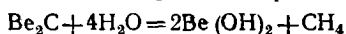
Гидриды ns^2 -элементов — хорошие восстановители, взаимодействуют с водой:



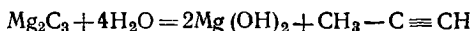
CaH_2 может быть использован для получения водорода в полевых условиях.

Карбиды. Карбиды щелочно-земельных элементов можно получить в электрических печах при накаливании смеси оксидов с углем. Состав образующихся карбидов зависит от природы металла: известны Be_2C , Mg_2C_3 ; для Mg, Ca, Sr, Ba — ЭC_2 . Устойчивость в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ возрастает.

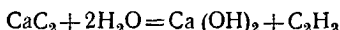
Гидролиз этих соединений протекает различно. Так, в реакции



Be_2C является метанидом; в процессе



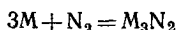
Mg_2C_3 является аллиленидом, а в процессе



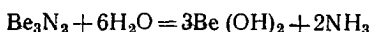
карбиды MC_2 (Mg, Ca, Sr, Ba) — ацетиленидами.

Карбид кальция CaC_2 применяется для получения ацетилена. При сгорании C_2H_2 в кислороде развивается температура до 3000°C (ацетиленовые горелки).

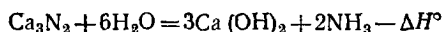
Нитриды. У элементов подгруппы кальция тенденция к образованию нитридов настолько велика, что они взаимодействуют с азотом уже при обычной температуре:



Be_3N_2 — ковалентное полимерное соединение, получается при нагревании Be в атмосфере азота при 900°C . Это бесцветное, очень твердое и тугоплавкое вещество. С холодной водой почти не разлагается. Реагирует с водой лишь при высокой температуре:



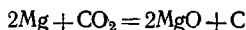
Нитриды Mg, Ca, Sr и Ba легко и с большим выделением теплоты разлагаются водой:



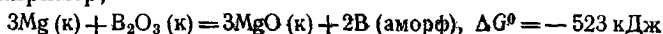
Щелочно-земельные металлы также могут образовывать пероксидные соединения с азотом, пернитриды M_3N_4 , например Ca_3N_4 , Sr_3N_4 .

Оксиды, пероксиды, озониды. ns^2 -Элементы, как и элементы IA-группы, с кислородом образуют оксиды MO , пероксиды MO_2 , надпероксиды $\text{M}(\text{O}_2)_2$, озониды $\text{M}(\text{O}_3)_2$.

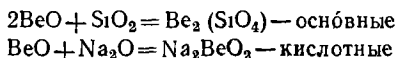
Сродство к кислороду ns^2 -металлов велико, особенно у Mg. Магний горит на воздухе ослепительно ярким пламенем; $\Delta G^\circ(\text{MgO}) = -569$ кДж/моль. Магниевая лента сгорает и в атмосфере диоксида углерода CO_2 :



Благодаря сильной восстановительной активности и доступности магния он применяется для получения многих простых веществ. Так, например,



BeO и MgO — белые, очень тугоплавкие порошки; находят самое разнообразное практическое применение. BeO с водой реагирует чрезвычайно слабо, MgO при взаимодействии с водой медленно превращается в Mg(OH)₂. Оксид бериллия проявляет амфотерные свойства:

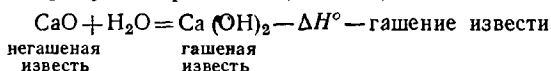


BeO относится к числу наиболее устойчивых полимерных соединений бериллия (т. пл. 2570 °С). Связь в оксиде бериллия — ковалентная полярная, в MgO с преобладанием ионной, с чем связана довольно высокая температура плавления (2850 °С).

Образование более богатых кислородом соединений бериллия и магния, чем MO, нехарактерно, но возможно [MgO₂, Mg(O)₂]₂.

Связь в оксидах металлов подгруппы кальция преимущественно ионная.

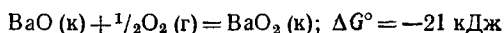
Химическая активность в ряду CaO, SrO, BaO, RaO увеличивается. Все оксиды щелочно-земельных металлов энергично реагируют с водой, образуя гидроксиды (щелочи):



При разложении CaCO₃ в вакууме при температуре 450—750 °С получен оксид кальция с более высокой реакционной способностью. Высокая реакционная способность такого оксида (CaO) обусловлена, как полагают, развитой внутренней поверхностью образцов (пористость > 50%).

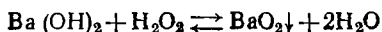
Если при гашении извести заменить воду раствором гидроксида натрия, то получается так называемая натронная известь (смесь Ca(OH)₂ с NaOH), которая применяется для поглощения CO₂. Оксиды MO при взаимодействии с кислотами образуют соответствующие соли.

Пероксиды MO₂ Ca, Sr, Ba, Ra легче всего образуются из оксидов при взаимодействии с кислородом. В случае BaO при нагревании его на воздухе ~ до 600 °С образуется пероксид бария:



При этой температуре реакция протекает вправо, но при ~ 800 °С процесс интенсивно смещается влево с выделением вновь кислорода. Это связано с тем, что для BaO + 1/2 O₂ → BaO₂ ΔS° < 0 [ΔS° = -105 Дж/(моль·К)], поэтому (см. гл. 2) только при более низких температурах реакция протекает в прямом направлении, при ~ 800 °С она уже интенсивно идет в обратном направлении. На этом в прошлом был основан способ получения кислорода из воздуха (способ Брина).

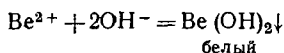
Общим методом получения пероксидов щелочно-земельных металлов является взаимодействие M(OH)₂ с концентрированной H₂O₂:



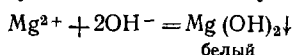
Связь в пероксидах между металлом и кислородом носит преимущественно ионный характер. Наибольшее применение BaO_2 имел для получения пероксида водорода.

Свойства пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочно-земельных металлов имеют много общего со свойствами щелочных металлов (см. гл. 10 и 11).

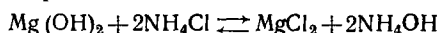
Гидроксиды. Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ элементов IIA-подгруппы отличаются от гидроксидов ns^1 -элементов (MOH) менее ярко выраженными основными свойствами и меньшей растворимостью. $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ практически нерастворимы. $\text{Be}(\text{OH})_2$ можно получить только косвенным путем:



$\text{Be}(\text{OH})_2$ склонен к полимеризации — $[\text{Be}(\text{OH})_2]_n$. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ практически также получают косвенным путем:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется в солях аммония:

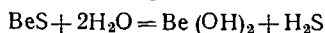


Смещение равновесия вправо связано с тем, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — сравнительно более сильное основание, чем NH_4OH , диссоциацию которого подавляет NH_4Cl ($\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$). Интересно, что Mg бурно реагирует с водой при добавлении NH_4Cl , так как вытесняется H_2 , поскольку NH_4Cl удаляет с поверхности магния защитную пленку из $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

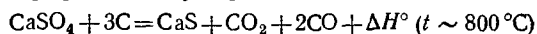
В то время как гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ — типичное амфотерное соединение, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабое основание, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — щелочи.

При взаимодействии гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_2$ с кислотами образуются соответствующие соли.

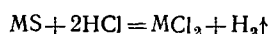
Сульфиды. Сульфиды BeS и MgS могут быть получены только сухим путем, так как водой они разлагаются:



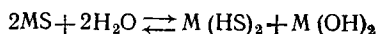
Сульфиды Ca , Sr и Ba представляют собой твердые белые вещества. Образование их является обычно первой стадией при технической переработке природных сульфатов Ca , Sr , Ba :



К нагреванию в отсутствие воздуха сульфиды весьма устойчивы. С кислотами реагируют по схеме



В растворе нейтральные сульфиды практически нацело гидролизуются:



Труднее других растворим CaS .

На сульфидах щелочно-земельных металлов можно наблюдать явление фосфоресценции. Способность продолжать светиться после предварительного освещения присуща не самим сульфидам Ca — Sr — Ba, а твердым растворам в них сульфидов некоторых тяжелых металлов. Например, для получения светло-зеленой фосфоресценции смешивают 40 г SrCO₃, 6 г S, 1 г LiCO₃, 1 г As₂S₃ и 2 мл раствора TiNO₃ (1 : 200) и полученную смесь нагревают в течение $\frac{3}{4}$ ч до 1200 °С.

Кроме нормальных сульфидов известны также полисульфиды Ca, Sr, Ba M(S)_n, которые применяют в качестве сильно действующего средства для снятия волоса со шкур. В ряду Ca — Sr — Ba их устойчивость сильно повышается.

Галогениды и другие соли. Образование галогенидов характерно для всех элементов главной подгруппы второй группы. Они, как правило, хорошо растворимы в воде, кроме фторидов (но не BeF₂). Галогениды бериллия в водном растворе гидролизуются.

Связь в дигалогенидах Ca—Sr—Ba(MГ₂) носит преимущественно ионный характер.

Галогениды склонны к образованию кристаллогидратов, чем и объясняется их гигроскопичность. Так, CaCl₂ применяется в качестве обезвоживающего средства. Прокаленный, он жадно поглощает воду. Безводные хлориды, бромиды и иодиды способны присоединять молекулы NH₃ с образованием аммиаков состава MГ₂·8NH₃. Поэтому нельзя сушить аммиак, используя CaCl₂. В ряду Ca — Sr — Ba устойчивость аммиаков падает.

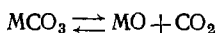
Кроме галогенидов известны многочисленные другие соли. Большинство солей образуется при взаимодействии MO или M(OH)₂ с кислотами или кислотообразующими оксидами. Большинство солей малорастворимы: это сульфаты (кроме BeSO₄ и MgSO₄), карбонаты, фосфаты, арсенаты, оксалаты. Нитраты элементов II А-подгруппы хорошо растворимы в воде. Нитраты Be и Mg растворяются и в спирте. Нитраты Ca и Sr содержат кристаллизационную воду, например Ca(NO₃)₂·4H₂O, Sr(NO₃)₂·4H₂O, тогда как соли Ba и Ra кристаллизуются без воды.

Нитраты используются для устройства фейерверков (приготовления «бенгальских огней»). Сульфаты BeSO₄·4H₂O, MgSO₄·7H₂O (горькая английская соль), MgSO₄·6H₂O легко растворимы в воде, но гидролизуются меньше, чем хлориды и нитраты. Присутствие иона Mg²⁺ сообщает растворам этих солей горький вкус, Be²⁺ — сладкий, слегка вяжущий вкус. Все соединения Be²⁺ и Ba²⁺ ядовиты.

Растворимость в ряду сульфатов Ca — Sr — Ba — Ra уменьшается. Сульфаты Sr и Ba кристаллизуются без воды. Сульфат кальция кристаллизуется с двумя молекулами воды CaSO₄·2H₂O. Это природный гипс. Он служит сырьем для получения гипсовых вяжущих веществ (воздушных вяжущих веществ).

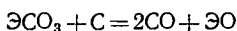
Карбонаты Be—Ra труднорастворимы в воде и кристаллогидратов не образуют. Растворимость в воде от солей Ca к Ra уменьшается.

При нагревании MCO_3 протекает реакция термической диссоциации:



Термическая устойчивость MCO_3 в подгруппе возрастает.

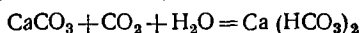
Карбонаты можно использовать для получения оксидов не только за счет разложения, но и в результате реакции



которая требует меньшей температуры.

Наибольшее практическое значение имеет соль CaCO_3 . Из природных соединений (известняки, кальцит), включающих карбонат кальция, получают вяжущие вещества, различные сорта извести (воздушную, гидравлическую, негашеную, гашеную). CaCO_3 является сырьем для производства многих сортов цементов (портланд-цемента, глиноземистого, романцементов и др.). В природе CaCO_3 встречается также в виде мрамора, известняков, которые используются как отделочные строительные материалы.

Карбонаты MCO_3 в избытке диоксида углерода легко переходят в гидрокарбонаты (бикарбонаты):



которые хорошо растворяются в воде и вызывают так называемую временную жесткость воды.

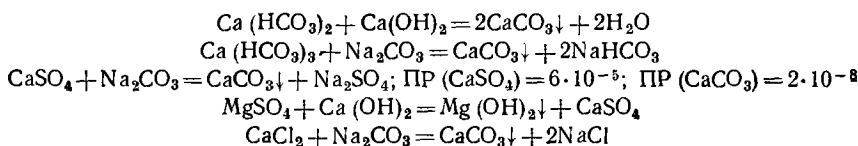
Жесткость воды. Жесткость природных вод и их специфические свойства определяются содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Согласно принятому в СССР стандарту жесткость воды выражают числом эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды.

Временная (карбонатная) жесткость воды создается гидрокарбонатными ионами HCO_3^- . Та часть ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде ионам HCO_3^- , легко удаляется из воды простым кипячением:



Некарбонатная (постоянная) жесткость воды создается анионами SO_4^{2-} и Cl^- и не удаляется при кипячении.

Существуют различные методы умягчения воды. Умягчение воды химическими методами:



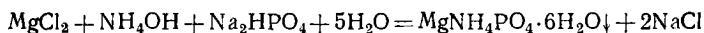
Химические методы умягчения воды громоздки, связаны со значительным расходом реагентов и не устраняют жесткость воды до требуемой степени.

В последние годы широкое распространение при освобождении воды от примесей получили методы ионного обмена. Иониты (аниониты и катиониты) — твердые материалы, способные к ионному

обмену. Методы ионного обмена применяются как для умягчения воды, так и для полного ее обессоливания. Пропуская воду последовательно через катионит и анионит, можно полностью удалить из нее содержащиеся электролиты.

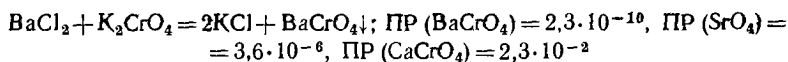
В последние годы начинают применять магнитные, ультразвуковые, электрохимические и другие методы обработки воды.

Фосфаты, арсенаты, хроматы и оксалаты труднорастворимы в воде, и этим часто пользуются в аналитической химии для открытия ионов. Исключение составляют хроматы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Они хорошо растворимы в воде. Для определения ионов Mg^{2+} используют реакцию



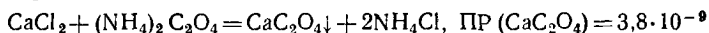
Выпадают белые кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в присутствии хлорида аммония, который препятствует выпаданию $Mg(OH)_2$.

Резкое различие в растворимости хроматов дает возможность отделять Ba^{2+} от Sr^{2+} и Ca^{2+} :



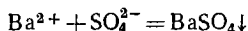
Хроматы кальция и стронция в отличие от хромата бария не осаждаются в присутствии уксусной кислоты. В отличие от хроматов бихроматы щелочно-земельных металлов хорошо растворяются в воде.

Малой растворимостью оксалата кальция пользуются в химии для открытия следов этого элемента:



Оксалат кальция не растворяется в уксусной кислоте. Все оксалаты щелочно-земельных металлов растворяются в соляной и азотной кислотах.

Для аналитических целей (обнаружения ионов Ba^{2+}) используется низкая растворимость $BaSO_4$:



В аналитической практике для открытия Ca, Sr и Ba используют также способность их летучих соединений окрашивать пламя горелки в оранжево-красный (Ca), карминово-красный (Sr) и желтовато-зеленый (Ba) цвета.

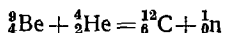
12.3. Применение

Бериллий и магний используются для приготовления сплавов. Большое значение имеют меднобериллиевые сплавы (1—3% Be) — бериллиевые бронзы. Они тверже нержавеющей стали, механически и химически стойки.

Бериллий высокой степени чистоты — лучший замедлитель и отражатель нейтронов, используется в ядерных реакторах. Большая теплопроводность и теплоемкость, жаропрочность, легкость дают

возможность применять его для тепловой защиты космических кораблей.

Бериллий в смеси с препаратом радия служит источником нейтронов, образующихся при бомбардировке ${}^9_4\text{Be}$ альфа-частицами:



Бериллий также используется для изготовления частей рентгеновских трубок, через которые выходит излучение; бериллат бария служит как геттер (газопоглотитель). Магний используется для получения легких сплавов на основе алюминия и самого магния, например сплава электрон.

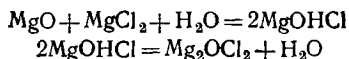
Кальций образует сплав со свинцом (~99% Pb), обладающий хорошим антифрикционным (уменьшающим трение) свойством. Он используется для заливки подшипников.

Mg и Ca применяют для металлотермических методов получения металлов (урана, плутония, редкоземельных элементов и др.).

Большое сродство щелочно-земельных металлов к O_2 и N_2 позволяет использовать их для очистки благородных газов и в вакуумных приборах.

Кальций в сплаве с кремнием (силико-кальций) употребляется как активный раскислитель сплавов на основе железа, никеля, меди. Смеси порошка магния с окислителями употребляются для изготовления осветительных и зажигательных ракет. Оксид магния (MgO) — жженая магнезия — благодаря высокой температуре плавления (~3000 °C) применяется как огнеупорный материал для футеровки печей, изготовления огнеупорных труб, тиглей, кирпичей. Является основой магнезиальных вяжущих веществ (воздушные вяжущие вещества). Специфика магнезиальных вяжущих веществ состоит в том, что они затворяются не водой, а концентрированными растворами солей магния (MgCl_2 , MgSO_4).

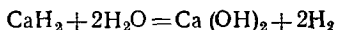
Процесс схватывания:



Соединения магния применяются в текстильной и бумажной промышленности, в медицине ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль). Большое применение находят природные силикаты магния: тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Асбест благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре является хорошим теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольших количествах в почвах и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

Гидрид кальция используется в качестве эффективного осушителя, способного отнимать воду даже у кристаллогидратов:



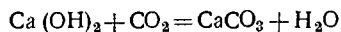
${}^{90}\text{Sr}$ — единственный долгоживущий изотоп щелочно-земельных металлов, используется в качестве β -излучателя. Карбонат этого

металла (SrCO_3) применяется как геттер в электронных и вакуумных приборах. Соединения стронция используются также для получения эмалей, глазурей и др.

Фосфаты кальция являются богатыми фосфорными удобрениями. BaSO_4 применяется в медицине, служит наполнителем в производстве бумаги и как пигмент — в смеси с ZnS (литопон).

BaTiO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами в очень широком интервале температур и большой механической прочностью и влагостойкостью. Он широко применяется в радиотехнике и электротехнике (конденсаторы, генераторы переменной частоты, умножители частот).

Особенно важно применение природных соединений кальция. Известняки служат для получения карбида кальция, хлорной извести, цианида кальция, а главное — извести и цемента. Смесь гашеной извести («пушонки») с песком и водой образует известковый раствор, являющийся вяжущим материалом. Карбонизация (схватывание и твердение) известкового раствора:



Портландцемент — наиболее распространенный цемент, состоит в основном из $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; глиноземистый цемент $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — это гидравлические вяжущие вещества, которые способны схватываться, твердеть и сохранять длительно свою прочность не только на воздухе, но и в воде.

Тонко измельченный цементный клинкер с водой образует тестообразную массу, способную со временем затвердевать. Схватывание цемента обуславливается сложными физико-химическими процессами (в частности, гидролиза и гидратации), приводящими к образованию высокомолекулярных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

ГЛАВА 13 ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ПОДГРУППЫ

13.1. Общая характеристика элементов

К *p*-элементам IIIA-подгруппы периодической системы относятся элементы: бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Строение внешних электронных оболочек их атомов (см. 4.4) ns^2p^1 (в невозбужденном состоянии) и $ns^1p_x^1 p_y^1$ (в возбужденном состоянии). Бор (первый *p*-элемент), галлий, индий, таллий объединяются в подгруппу галлия.

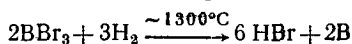
Для бора и алюминия характерна степень окисления +3. В большинстве соединений галлий и индий проявляют степень окисления +3, таллий +3 и +1; для таллия степень окисления +1 более типична. Для алюминия при высокой температуре в газовой фазе известны соединения (оксиды, галогениды и др.), в которых степень окисления его +1.

Содержание в земной коре. Содержание в земной коре алюминия — одного из наиболее распространенных на земле элементов — составляет 8,13 мас. доли в %. А. Е. Ферсман насчитал 250 руд алюминия. К ним относятся: $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ [при $x=1$ — боксит, $(HAlO_2)$ — метаалюминиевая кислота]; Al_2O_3 — корунд — кристаллическая модификация глинозема, встречающаяся в природе; рубин и сапфир — драгоценные камни; $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — нефелин; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — каолин (составляет основу глин); $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ — алунит (квасцовый камень); $Na_3[AlF_6]$ — криолит; $Mg(AlO_2)_2$ — шпинель и метаалюминаты типа шпинели $[Zn(AlO_2)_2$ и др.] — $M(AlO_2)_2$. Неисчерпаемы запасы промышленных глин в СССР.

Содержание бора в земной коре составляет (мас. доли, %) $3 \cdot 10^{-4}$, галлия — $1,5 \cdot 10^{-3}$, индия — $1 \cdot 10^{-5}$, таллия — $3 \cdot 10^{-4}$. Бор в природе находится в основном в виде кальциевых и магниевых солей полиборных кислот $(B_2O_3)_n \cdot (H_2O)_m$, значительно реже — буре и борной кислоты. Элементы подгруппы галлия — рассеянные, галлий сопутствует алюминию и цинку, малые количества индия и таллия можно обнаружить изоморфно распространенными в сульфидных полиметаллических рудах. При переработке руд цветных металлов получают также таллий, а при переработке горючих ископаемых получают галлий.

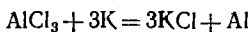
Получение. Бор может быть получен магнийтермическим методом: $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 3B$ (темно-бурый порошок), а также вос-

становлением галогенидов бора водородом

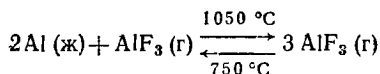


или термическим разложением B_2H_6 и BI_3 и др.

Хотя алюминий и распространен в земной коре, но впервые он был выделен в чистом виде в 1827 г. (Ф. Велер) действием металлического калия на безводный хлорид алюминия при нагревании:



Резкий скачок в промышленном производстве Al произошел в 80-х годах прошлого столетия, когда было технически освоено получение алюминия электролизом расплавленного раствора глинозема в криолите. Теория электрометаллургии была создана П. П. Федотьевым. Отечественные ученые разработали метод получения глинозема из нефелина. Глинозем — тугоплавкий материал, температура плавления чистого Al_2O_3 2072°C , и для ее понижения добавляют преимущественно криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. При этом температура плавления понижается до $\sim 960^\circ\text{C}$. Полученные Al ведут в специальных электрических печах. Продажный металл содержит примерно 99% Al. Главными примесями являются: железо, кремний, титан, натрий, углерод, фториды и др. Для получения алюминия высокой степени чистоты его подвергают электролитическому рафинированию. Используют также процесс нагревания Al в парах AlF_3 (транспортную реакцию):



Алюминий вступает в эту реакцию в сильно нагретой зоне и снова выделяется в высокочистом состоянии ($\sim 99,99999\%$ Al) на охлажденном участке.

Ga, In, Tl могут быть получены электролизом растворов солей или восстановлением оксидов при нагревании водородом и углем.

Физические свойства. Бор — полупроводник, очень твердый, известен в аморфной (коричневой) и кристаллической (черной) формах. С нагреванием электрическая проводимость бора возрастает.

Алюминий — серебристо-белый металл, очень мягок, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в фольгу.

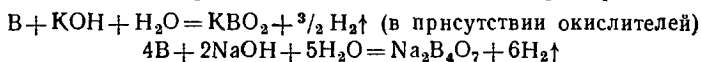
Галлий, индий и таллий — белые мягкие металлы. Ga и In на воздухе устойчивы, Tl во влажной атмосфере покрывается слоем гидроксида и разрушается. Ga по твердости близок к олову, In и Tl легко режутся ножом. У галлия довольно низкая температура плавления ($28,9^\circ\text{C}$), что связано с особенностью его кристаллической решетки, состоящей из атомных пар Ga_2 . Некоторые свойства р-элементов IIIA-подгруппы приведены в табл. 13.1.

Химические свойства. От B к Tl металлические свойства заметно усиливаются, но они выражены слабее, чем у элементов IA- и IIA-подгрупп. В этом же направлении растет устойчивость соединений, в которых эти элементы проявляют более низкие степени окисления,

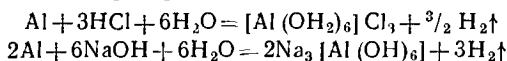
Т а б л и ц а 13.1

Свойства	B	Al	Ga	In	Tl
Атомы:					
строение внешнего элект- ронного слоя	$2s^2p^1$	$3s^2p^1$	$4s^2p^1$	$5s^2p^1$	$6s^2p^1$
радиус, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
радиус иона M^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
ионизационный потенци- ал, эВ:					
I	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
II	25,15	18,8	20,5	18,9	20,4
III	37,9	28,4	30,7	28,0	29,8
Простые вещества:					
плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
т. пл., °C	2300	660	29,8	156,6	303
т. кип., °C	3700	2500	2237	2075	1460

чем +3. ТlOH — щелочь. Можно считать, что бор является в основном кислотообразующим элементом, хотя аналогично Si реагирует со щелочами с образованием солей мета- и тетраборной кислоты:

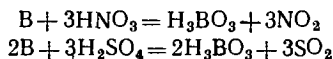


Al — типичный амфотерный элемент:



Ga реагирует со щелочами аналогично Al, взаимодействие In заторможено; Tl не реагирует со щелочами.

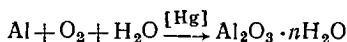
Al, Ga, In, Tl в ряду напряжений расположены до водорода, около железа, реагируют с разбавленными кислотами. Бор не реагирует с разбавленной H_2SO_4 , HCl и практически с HNO_3 , устойчив к плавиковой кислоте, но реагирует с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 :



Al не взаимодействует с холодными концентрированными серной и азотной кислотами — становится «пассивным» (покрывается защитным слоем оксидов).

B, Al, Ga и In в сухом воздухе при обыкновенной температуре устойчивы, особенно бор и алюминий. Tl окисляется, покрываясь серой пленкой оксида. Устойчивость Al к кислороду воздуха и влаге объясняется образованием на поверхности металла очень тонкой и плотной оксидной пленки (толщиной $\sim 10^{-5}$ мм), которая предохраняет поверхность Al от дальнейшего окисления, прекращая доступ кислорода и влаги. Однако сила сцепления оксидов с металлом в местах нахождения примесей (в виде отдельных кристаллов и атомных включений) сильно понижается и эти места уязвимы для

проникновения реагентов. Поэтому чем выше чистота алюминия, тем выше его коррозионная стойкость. В присутствии даже следов ртути на поверхности алюминия оксидная пленка вообще не имеет сцепления с металлом, алюминий быстро окисляется кислородом и влагой воздуха, целиком превращаясь в оксид и гидроксид:

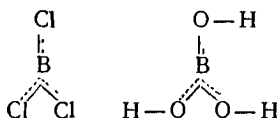


Одинаковое число валентных электронов у атомов В и Al (ns^2p^1) определяет сходство этих элементов. Различие в структуре предвнешнего слоя, наличие у атома Al валентных $3d$ -орбиталей ($1s^22s^22p^63s^23p^13d^0$), а также отличие радиусов атомов, энергий ионизации (табл. 13.1) и сродства к электрону предопределяют существенное различие их свойств.

Бор и алюминий — элементы с дефицитом электронов (см. 5.3).

Бор в соединениях максимально четырехвалентен. Он может образовывать четыре и три σ -связи, что соответствует sp^3 -гибридизации [образует тетраэдры: $(\text{BF}_4)^-$; H_3B_3 ; NH_3 ; BN — боразон и др.] и sp^2 -гибридному состоянию атома бора (плоское треугольное расположение связей: BCl_3 , BF_3 , BO_3 , боразол и др. см. 5.3). При sp^3 -гибридизации из четырех σ -связей три образуются по обменному механизму, а одна по донорно-акцепторному.

При sp^2 -гибридизации и рядом с тремя σ -связями возможно образование делокализованной π -связи за счет свободной p -орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанного с ним атома [BCl_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$ и др.]:



У алюминия кроме sp^3 -гибридизации [$(\text{AlCl}_4)^-$, $\text{Li}(\text{AlH}_4)$, Al_2Cl_6 и др.], аналогично бору, имеет место возникновение дополнительных связей за счет двух вакантных d -орбиталей его атома и неподеленных электронных пар атомов партнеров, например O и N, что обуславливает прочность гетероцепей: >Al-O-Al< ; >Al-N-Al< .

В отличие от цепи >B-O-B< цепь >Al-O-Al< водой не разрушается. Это определяет большую устойчивость и многочисленность кислородных соединений алюминия в природе.

В большинстве соединений атомы алюминия находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации с октаэдрическим расположением связей, например: $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ и др. Для алюминия характерны координационные числа 4 (sp^3 -гибридизация) и 6 (sp^3d^2 -гибридизация).

Элементы подгруппы галлия располагаются в периодической системе непосредственно после d -элементов. Поэтому на Ga, In и Tl должно сказываться d -сжатие. Этот факт во многом определяет специфику свойств галлия и его аналогов. На свойства Tl, кроме того,

влияет f -сжатие. В связи с этим при переходе от In к Tl размеры атома и иона таллия возрастают незначительно, что обуславливает увеличение потенциала ионизации у Tl по сравнению с In (табл. 13.1). У Ga $4s$ - и $4p$ -состояния внешнего уровня энергетически близки, что определяет примерно равное участие в образовании связей как $4s$ -, так и $4p$ -электронов. Отсюда для Ga наиболее характерно трехвалентное состояние. Для Tl в большинстве неорганических соединений сохраняется неизменной конфигурация $6s^2$, валентными становятся, прежде всего, $6p$ -орбитали, при этом характерно одновалентное состояние. Ковалентные таллийорганические соединения стабильны в степени окисления +3. Свойства таллия и его производных уникальны, так как в них сочетаются свойства соединений других металлов — особенно щелочных и серебра (TlCl и AgI трудно растворимы в воде и светочувствительны, TlF и AgF хорошо растворимы в воде).

Tl является первым p -элементом после лантаноидов, его электронное строение... $4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26s$. На свойствах соединений Tl может сказываться участие в химической связи f -орбиталей. Таким образом, место Tl в периодической системе определяет своеобразие его индивидуальных свойств.

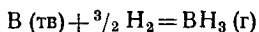
В GaI_3 , $GaBr_3$ и $GaCl_3$ химическая связь характеризуется значительной долей ковалентности, что согласуется с невысокими температурами их плавления и кипения. У соединений Ga^{3+} проявляются координационные числа 6 (sp^3d^2 -гибридизация) и 4 (sp^3 -гибридизация), подобно Al^{3+} .

Соединения In^+ и In^{2+} устойчивее соответствующих соединений галлия.

Ионы Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} (внешняя электронная оболочка... d^{10}) не являются электронными аналогами Al^{3+} ($2s^22p^6$ — конфигурация благородных газов).

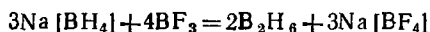
13.2. Соединения элементов IIIA-подгруппы

Гидриды. Для B, Al, Ga, In и Tl не характерно образование солеобразных гидридов, подобно щелочным и щелочно-земельным элементам. Индий и таллий не образуют стабильных гидридов, которые можно было бы идентифицировать. Для элементов этой подгруппы также мало характерно образование гидридов в виде мономеров ЭН_3 . Они могут существовать в свободном состоянии только в исключительных условиях. Так, простейший сравнительно устойчивый бороводород является газообразным димером $(\text{BH}_3)_2$. Взаимодействие бора с водородом протекает в жестких условиях, при 1027°C образуется газообразный BH_3 :

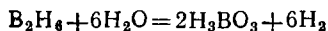


Бороводороды (бораны) получают косвенным путем, некоторые из них жидкости, другие газы, имеют неприятный запах, очень ядовиты, могут самовоспламеняться на воздухе и сгорают с выделением огромного количества теплоты. Для получения боранов широко

используют, например, синтез, протекающий в неводных средах:



Диборан, как и другие бороводороды, водой разлагается:



Бораны можно подразделить на две группы: соединения бора B_nH_n в степени окисления +4 и +6; B_2H_6 и B_4H_{10} — газы, B_5H_9 и B_6H_{10} — жидкости, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ — твердое вещество. Известны и другие бораны. Синтез боранов интенсивно развивается. Химия гидридов бора по числу соединений, обилию реакций и актуальности может со временем приблизиться к органической химии.

Синтезированы вещества типа $\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH})_2$ — барены и необарены; друг от друга они отличаются взаиморасположением составляющих атомов. Эти соединения в отличие от боранов обладают значительной химической стойкостью.

Молекулы боранов содержат «мостиковые атомы» водорода (см. 5.3).

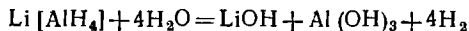
Гидриды Al, In и Tl — твердые вещества, для Ga известны также жидкие водородные соединения. Гидрид алюминия $(\text{AlH}_3)_n$ — полимерное соединение, белый порошок. В этом полимере, как и в бороводородах, атомы Al связаны мостиковыми водородными связями.

Ga, In и Tl, как B и Al, непосредственно в обычных (мягких) условиях с водородом не реагируют. Косвенным путем получены полимеры $(\text{ЭH}_3)_n$: $(\text{GaH}_3)_n$ и $(\text{InH}_3)_n$ — белые твердые вещества, Ga_2H_6 — жидкость.

Для элементов IIIA-подгруппы характерно образование двойных гидридов, например:



Двойные гидриды — это солеподобные соединения, сильные восстановители, с водой взаимодействуют с образованием водорода:



Алюмогидрид лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ широко используется в органических синтезах.

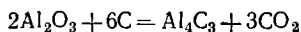
Работать с гидридами элементов IIIA-подгруппы следует с большой осторожностью, соблюдая правила техники безопасности.

Бориды. Бор образует многочисленные соединения с *d*-элементами M_nB_m , которые нашли важное практическое применение. Используются такие ценные свойства боридов, как химическая устойчивость, термостойкость, твердость, образование на их основе сплавов и др.

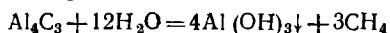
Получены бориды алюминия: AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12} . Изучение системы B—Al продолжается. В связи с малой плотностью, химической стойкостью, прочностью и другими ценными свойствами бориды алюминия находят применение в промышленности, включая ядерную энергетику.

Галлий с другими элементами периодической системы образует различные соединения; среди них имеются как легкоплавкие металлические, так и тугоплавкие неметаллические соединения, свойства которых исключительно ценны.

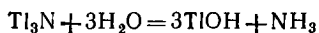
Карбиды. При взаимодействии бора, алюминия и элементов подгруппы галлия с углеродом возможно образование карбидов, которые имеют смешанную химическую связь. Наибольший интерес представляют карбиды бора и алюминия. Карбид бора B_4C может быть получен при накаливании смеси B_2O_3 с углем в электрической печи. B_4C тугоплавок ($t_{пл} = 2550^\circ C$), чрезвычайно тверд (близок по твердости к алмазу) и устойчив к различным химическим воздействиям. Карбид алюминия Al_4C_3 — производное метана CH_4 , метанид — получают при взаимодействии глинозема с углем ($t = \sim 2000^\circ C$):



Al_4C_3 реагирует с горячей водой:



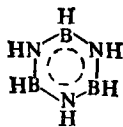
Нитриды. Устойчивость нитридов падает от BN к Tl_3N . Нитрид таллия — очень нестойкое соединение, бурно (со взрывом) реагирует с водой:



При высокой температуре бор с азотом (или B_2O_3 с NH_3) взаимодействует с образованием BN гексагональной формы. Нитрид бора — полимер $(BN)_n$, термостоек, инертен, бесцветен и не проводит электричества. Его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами с чередующимися атомами B и N , поэтому $(BN)_n$ рассматривают как гетероатомный аналог графита (белый графит). Он, подобно графиту, имеет чешуйчатое строение.

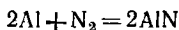
Гексагональный нитрид при воздействии высоких давлений и температур (имеются данные по применению взрыва в качестве источника высокого давления и температуры) приобретает кубическую алмазоподобную модификацию с тетраэдрическим окружением атомов — sp^3 -гибридизация. Это вещество обычно называют боразон. Боразон выдерживает нагревание на воздухе до $2000^\circ C$, устойчив к растворам кислот, щелочей и другим реагентам. Используется в качестве сверхтвердого материала, который мало уступает по твердости алмазу.

Одним из интересных соединений, содержащих связь $B-N$, является боразол $B_3N_3H_6$ — «неорганический бензол». Это жидкость, по температуре кипения, растворяющей способности и запаху близкая к органическому бензолу (C_6H_6). Отличается от C_6H_6 полярностью связей и большей реакционной способностью: окисляется на воздухе; с водой медленно реагирует с образованием H_3BO_3 , NH_3 и H_2 ; уступает C_6H_6 по термической устойчивости. Строение молекулы боразола:

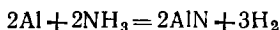


Как и в бензоле, в молекуле возможно образование нелокализованной π -связи.

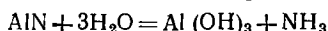
Нитрид алюминия можно получить при взаимодействии ($t \sim 800^\circ\text{C}$) Al с азотом:



а также при нагревании с NH_3 :

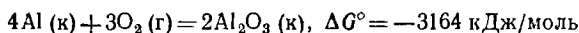


Нитрид алюминия водой медленно разлагается:



Арсенид галлия GaAs и антимонид индия InSb получают сплавлением элементарных веществ. Это полупроводники, имеющие важное практическое значение.

Оксиды и гидроксиды. Соединения E_2O_3 могут быть получены при сгорании металлов в кислороде при нагревании (в случае Tl образуется Tl_2O), а также из соответствующих гидроксидов при прокаливании. Al энергично реагирует с кислородом, выделяется большое количество теплоты:



На этом свойстве Al основан метод восстановления металлов (Cr, Mn, W, V и др.) из их оксидов — метод алюмотермии, открытый Н. Н. Бекетовым (1859).

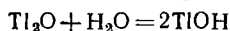
Имеются данные, что AlO (субоксид алюминия) — газ, является активным восстановителем. Так, при взаимодействии AlO с SiO_2 в интервале температуре $1450\text{—}1660^\circ\text{C}$ в вакууме кварц восстанавливается до элементарного Si и SiO. Отмечается также, что AlO восстанавливает металлы из оксидов.

B_2O_3 — оксид бора (III) (т. пл. 450°C , т. кип. 2250°C). При охлаждении расплава образуется стекловидная фаза — полимер $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$. Для кристаллического B_2O_3 $\Delta G^\circ = -1194 \text{ кДж/моль}$, поэтому бор восстанавливает такие оксиды, как SiO_2 и CO_2 . Но B_2O_3 не восстанавливается даже углеродом при температуре белого каления.

B_2O_3 реагирует с водой, образуется в конечном итоге борная кислота:



Оксиды Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 с водой не взаимодействуют; Tl_2O с H_2O реагирует энергично, образуется гидроксид таллия:



Основные свойства оксидов от B_2O_3 к Tl_2O_3 и Tl_2O усиливаются. Оксид $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ — полимер (см. 1.12).

Определим энтальпию и изменение энергии Гиббса (см. гл. 2) перехода полиморфной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в наиболее устойчивую полиморфную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 298 К.

Из таблиц находим энтальпии образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (т) — 1635,6 кДж/(моль·К) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (т) — 1668,2 кДж/(моль·К); $(\Delta H_{298}^\circ)_{\gamma-\alpha} = (\Delta H_{298}^\circ)_\alpha - (\Delta H_{298}^\circ)_\gamma$. Тогда $(\Delta H_{298}^\circ)_{\gamma-\alpha} = 1668,2 - (-1635,6) = -32,6$ кДж/(моль·К). Процесс перехода экзотермический, так как энтальпия перехода $(-\Delta H^\circ)$.

Определяем изменение ΔG_{298}° . Из справочника находим $(\Delta G_{298}^\circ)_\gamma = -1547,2$ кДж/(моль·К) и $(\Delta G_{298}^\circ)_\alpha = -1588,4$ кДж/(моль·К), тогда $(\Delta G_{298}^\circ)_{\gamma-\alpha} = (\Delta G_{298}^\circ)_\alpha - (\Delta G_{298}^\circ)_\gamma$, $(\Delta G_{298}^\circ)_{\gamma-\alpha} = -1588,4 - (-1547,2) = -41,2$ кДж/(моль·К). Термодинамически переход полиморфной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в полиморфную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможен, так как

$$(\Delta G_{298}^\circ)_{\gamma-\alpha} < 0.$$

В природе Al_2O_3 встречается в кристаллическом состоянии в виде корунда.

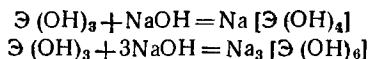
Синтетические корунды — гранатиты — получают из оксида алюминия высокой степени чистоты; процесс осуществляют в пламени гремучего газа при 2000 °С. Гранатиты — химически очень стойкие вещества, не уступают природному корунду и выдерживают воздействие кислот и растворов щелочей. Они имеют почти предельную твердость (по шкале Мооса — 9), высокий показатель преломления, плотность приближается к 4. В ювелирные магазины поступают сверкающие гранатиты разнообразной окраски — цвета рубина (окрашены оксидом хрома), сапфира (с содержанием оксидов титана и железа); для получения других оттенков используется ряд оксидов, включая оксид ванадия.

Освоен и широко применяется метод выращивания монокристаллов высокочистого Al_2O_3 .

Оксидам $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}$ (для Тl) соответствуют гидроксиды: H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Tl}(\text{OH})_3$, $\text{Tl}(\text{OH})$. Основные свойства гидроксидов от H_3BO_3 к $\text{Tl}(\text{OH})$ возрастают: H_3BO_3 — слабая, растворимая в воде кислота, $\text{Tl}(\text{OH})$ растворим в воде, гидроксид щелочного характера.

Гидроксиды, за исключением В и Тl, получают только косвенным путем (см. 1.11).

Гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ — студенистые осадки сложного строения, реагируют с кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) с образованием соответствующих солей. При взаимодействии с растворами щелочей образуются соли:



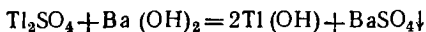
Сплавление со щелочами протекает по уравнению



При специальном синтезе с последующим осторожным прокаливанием при постоянной температуре из $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ получают раз-

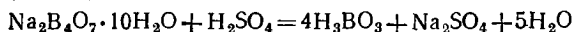
личные марки широко применяемого адсорбента а л ю м о г е л я — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Гидроксид таллия (I) можно легко получить при взаимодействии растворов

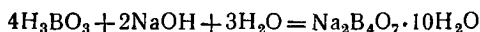


$[Al(OH)_3]_n$ имеет огромную поверхность и может применяться для очистки воды. Образующиеся хлопья гидроксида увлекают в осадок (поглощают) из воды многие солевые и взвешенные примеси.

Борная, или ортоборная, кислота может быть получена при взаимодействии серной кислоты с подогретым раствором тетрабората натрия (бурой):

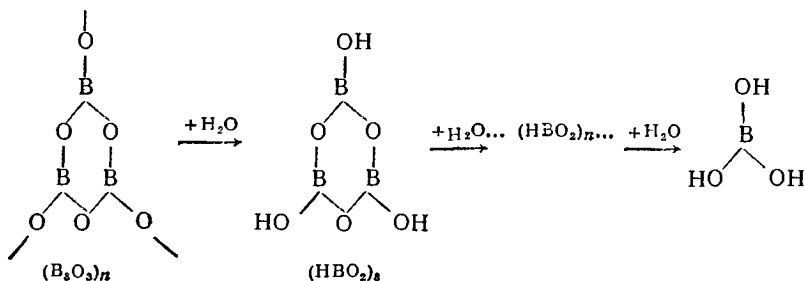


Борная кислота взаимодействует со щелочами с образованием бурь:

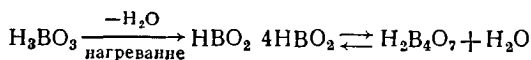


Бура образует бесцветные прозрачные кристаллы $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Формулу ее записывают и как сочетание оксидов $Na_2O \cdot 2B_2O_3$.

При взаимодействии B_2O_3 с водой первоначально образуются метаборные кислоты $(HBO_2)_n$, которые при последующей гидратации дают ортоборную кислоту H_3BO_3 . Некоторые стадии взаимодействия B_2O_3 с водой можно выразить приближенной схемой:

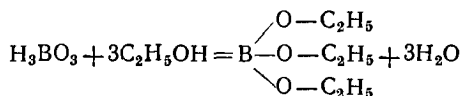


Борная кислота H_3BO_3 является очень слабой кислотой (при $20^\circ C$ $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$), поэтому она не образует ортоборатов. В водном растворе все другие возможные борные кислоты при гидратации превращаются в H_3BO_3 . В растворе (особенно при нагревании) может установиться равновесие:



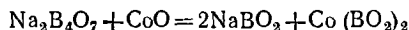
Борная кислота — белое кристаллическое вещество (блестящие чешуйки, т. пл. $171^\circ C$). Молекулы ее объединены в структуры $(H_3BO_3)_n$ водородными связями (см. 5.9). Борная кислота проявляет очень слабые амфотерные свойства. Известен, например, неустойчивый гидросульфат бора $B(HSO_4)_3$.

При взаимодействии борной кислоты с этиловым спиртом образуется эфир:

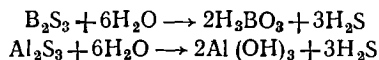


который легко воспламеняется и окрашивает пламя в зеленый цвет, что может служить качественной реакцией на бор.

Характерной реакцией для бора является также образование боратов тяжелых металлов при сплавлении, например получение метабората кобальта синего цвета:

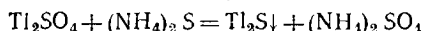


Сульфиды. Общая формула — $\text{Э}_2\text{S}_3$, для таллия Tl_2S . Основные свойства B_2S_3 к In_2S_3 , Tl_2S нарастают, глубина гидролиза уменьшается. Особенно легко подвергаются гидролизу сульфиды бора и алюминия:

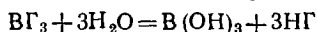


Ga_2S_3 медленно разлагается водой при охлаждении. In_2S_3 не разлагается не только водой, но и разбавленными кислотами.

Tl_2S_3 нерастворим в воде и не взаимодействует с разбавленными кислотами, может быть получен сухим путем ($\text{Tl} + \text{S}$). Сульфид таллия (III) легко восстанавливается до таллия (I). Сульфид таллия (I) получают при воздействии сульфида аммония на соли таллия (I):



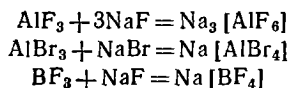
Галогениды (ЭГ_3) и другие соли. Галогениды бора: BF_3 — газ, BCl_3 и BBr_3 — жидкости, BI_3 — твердое вещество. В водном растворе галогениды бора подвергаются гидролизу:



AlF_3 — труднорастворимое вещество, AlF — газ (летучий монофторид, образуется в вакууме). AlCl_3 легко подвергается гидролизу («дымит» на воздухе). Безводный AlCl_3 можно получить при взаимодействии алюминия с хлором. Для химических связей алюминия характерен ковалентный характер, строение $[\text{AlCl}_3]_2$ см. 5.3. Расплав AlCl_3 не проводит электрический ток, поэтому его нельзя использовать для электролитического получения алюминия.

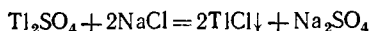
AlBr_3 и AlI_3 реагируют с водой бурно (со взрывом).

Важной особенностью галогенидов IIIA-подгруппы является образование комплексов (см. 9.3), например:



Многие соединения бора и алюминия могут служить примерами кислот Льюиса (см. 5.3).

Соли элементов IIIA-подгруппы многочисленны. В воде растворимы нитраты, сульфаты и другие производные Al, Ga, In, Tl. Фосфат алюминия (AlPO_4) в воде практически нерастворим, не взаимодействует с уксусной кислотой, но реагирует с кислотами и щелочами. Ацетат алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ сильно подвергается гидролизу. Распространены соли таллия (I): Tl_2SO_4 , TlClO_3 , TlClO_4 , TlNO_3 и др. В этом ряду более растворим нитрат таллия (I). Интересны свойства хлорида таллия (I):



TlCl — твердое вещество, трудно растворимое в воде, аналогичен AgCl , разлагается на свету.

Соединения таллия, галлия и индия ядовиты.

13.3. Применение

Наибольшее применение из рассмотренных элементов имеют Al и его сплавы. Этому способствуют ценные качества этого металла: малая плотность (2,7), высокая проводимость (0,6 проводимости меди), механическая прочность и большая коррозионная стойкость к ряду химических реагентов. Вместе с тем алюминий легко поддается обработке давлением — прокатке, резанию, волочению, ковке.

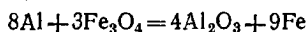
Внедрению алюминия в современную технику в значительной степени способствовали сплавы, характеризующиеся своей легкостью наряду с прекрасными механическими качествами. Из важнейших сплавов назовем дюралюминий (приблизительный состав: 94% Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si), силумин (Al + ~13% Si), магналий (Al с содержанием Mg 9,5—11,5%). Системы Al—Li—Mg и им подобные открыли новый этап в истории легких сплавов. Сплавы на основе алюминия ценны тем, что при равной прочности изделия из них в несколько раз легче стальных. Это важно не только для авиационной промышленности, но также совершенно необходимо для современного машиностроения. Алюминий оправданно называют «крылатым» металлом. Широко используется алюминий для замены медных электропроводов.

Высокая коррозионная стойкость Al делает его в ряде случаев незаменимым материалом при изготовлении аппаратуры для производства и транспортировки HNO_3 (холодной, концентрированной), хранения пищевых продуктов.

Важной областью применения Al является использование его для насыщения (алитирования) поверхности изделий из железа и стали, для придания им жаропрочности и предохранения от коррозии. Наибольшую ценность в этом отношении имеет Al высокой степени чистоты.

Нашло также применение борирование. Тонкий слой диффузионного сплава с бором, образующийся на поверхности деталей машин в процессе борирования, значительно повышает их износостойкость (например, при работе в песке, глине и т. п.).

Значительное количество алюминия расходуется для получения металлов методом алюмотермии. Соединение алюминия с кислородом, как указывалось, сопровождается очень большим выделением теплоты, намного превышающим таковое для других металлов. В связи с этим при накаливании смеси оксида с порошком алюминия происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением свободного металла. Например, при поджигании особым запалом термита (смеси Al и Fe_3O_4):



развивается температура порядка $3000^\circ C$. Алюмотермией поэтому часто пользуются для сварки друг с другом металлических (стальных) частей. Методом алюмотермии удобно сваривать стыки трамвайных рельсов.

Порошок ($Al + NH_4NO_3$) — сильная взрывчатка, взрывает при действии детонатора.

В связи с тем, что Ga склонен к переохлаждению (будучи однажды расплавлен, долго не затвердевает) и имеет высокую температуру кипения, он нашел применение для заполнения высокотемпературных кварцевых термометров. С успехом также может применяться для изготовления кварцевых ламп («горное солнце»), выпрямителей переменного тока. Ga в виде сплава с никелем и кремнием используется в зубоврачебном деле, добавляется в золотые сплавы для пломб.

In может широко применяться для изготовления зеркал, так как он наиболее равномерно отражает все цвета спектра. Покрытие индием цветных металлов создает хорошую защиту последних от атмосферных влияний.

Tl используется главным образом для получения сплавов с оловом и свинцом, обладающих весьма высокой кислотоупорностью. Например, сплав 70% Pb , 20% Sn и 10% Tl хорошо выдерживает действие смесей серной, соляной и азотной кислот. Таллий может применяться для изготовления фотоэлементов. Фотоэлементы с таллием очень чувствительны к невидимым инфракрасным лучам, источником которых является всякий нагретый предмет. Это его свойство имеет важное практическое значение.

Разнообразно применение соединений элементов IIIA-подгруппы.

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ применяется в бумажной промышленности. Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ используются в больших количествах для дубления кожи и в красильном деле наряду с $Al(CH_3COO)_3$ в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. Ацетат алюминия находит применение в медицине (примочки, компрессы и т. п.).

Природный корунд (кристаллический Al_2O_3) вследствие большой твердости применяется для изготовления шлифовальных брусков, кругов и т. п. Выращенные монокристаллы Al_2O_3 наряду с применением в качестве прозрачной корундовой керамики могут использоваться в лазерной технике.

Соединения алюминия применяются в производстве фарфора (об-

жиг смеси глины, кварца, полевого шпата), цемента (алюминат кальция — составная часть цемента) и др.

Двойные гидриды [Li (AlH₄) и др.] применяются в органическом синтезе.

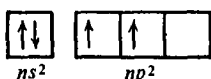
Tl₂O служит для изготовления сильно преломляющих свет таллиевых стекол, применяемых в оптических инструментах. Соли таллия часто добавляются в светящиеся составы как вещества, увеличивающие продолжительность свечения.

Соединения Ga, In, Tl применяются в медицине. Так, препараты Ga по эффективности своего физиологического действия превосходят препараты ртути и мышьяка. Производные индия успешно используются для борьбы с сенной болезнью. Прием внутрь небольших доз солей таллия вызывает выпадение волос, что важно при излечении некоторых кожных заболеваний. Соединения таллия являются эффективным средством для уничтожения грызунов.

ГЛАВА 14 ЭЛЕМЕНТЫ IVA-подгруппы

14.1. Общая характеристика элементов

К IVA-подгруппе периодической системы относятся типические элементы — углерод C, кремний Si и элементы подгруппы германия — германий Ge, олово Sn, свинец Pb. Валентными у их атомов являются s^2p^2 -электроны:



в возбужденном состоянии s^1p^3 -электроны ($sp_xp_y p_z$):



Характерные степени окисления элементов изменяются от +4 до +2.

В изменении свойств атомов элементов и соединений в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb четко проявляется вторичная периодичность (см. 4.5). Уменьшение устойчивой степени окисления от C к Pb связано с возрастанием энергии, необходимой для перевода атомов из s^2p^2 -состояния в sp^2 -состояние. По химическим свойствам элементы IVA-подгруппы весьма разнообразны — от ярко выраженного неметаллического элемента углерода до типичного металла — свинца.

В отличие от всех других элементов в любом гибридном состоянии атом углерода использует все свои валентные электроны и орбитали. У четырехвалентного углерода нет неподеленных электронных пар и свободных орбиталей. Это одна из основных причин большой устойчивости одинарной σ -связи $\left(\begin{array}{c} | \\ -C-C- \\ | \end{array} \right)$ и исключительной склонности углерода образовывать гомоцепные полимерные молекулы.

Кремний — элемент третьего периода. Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^0$, поэтому у кремния в образовании связей могут принимать участие d -орбитали, что определяет своеобразие свойств кремния по сравнению с углеродом.

Германий, олово и свинец являются полными электронными аналогами. В отличие от углерода и кремния предвнешний слой их атомов содержит 18 электронов.

Наибольшее число изотопов имеет олово. В 1976 г. открыт 11-й изотоп олова (атомная масса 106, период полураспада 1,9—0,3 мин).

Некоторые свойства *p*-элементов IVA-подгруппы приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомы:					
строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
радиус, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
ионизационный потенциал, $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Простые вещества:					
т. пл., °C	3800 (графит, 10 мПа)	1423 (к)	937,2	231,9	327,4
т. кип., °C	—	3300	2852	2270	1740
плотность, г/см ³	2,22 (графит) 3,52 (алмаз)	2,4 (к)	5,32	7,30 (белое)	11,34

Содержание в земной коре. По распространенности углерод уступает многим элементам. Из общего числа элементов в земной коре на долю углерода приходится 0,14 мас. доли, %. Но значение углерода огромно благодаря его исключительной роли в живой природе, а также в энергетике и технике. В виде оксида CO_2 он входит в состав воздуха ($\sim 0,03\%$). Углерод является главной составной частью живых организмов, растений, многих минералов, природных углей (антрацита, каменного, бурого), нефти, газа, торфа.

Кремний является основой силикатных и алюмосиликатных пород. На его долю приходится 27,0 мас. долей, %, массы земной коры.

Германий, олово и свинец — малораспространенные элементы, германий — рассеянный элемент. Содержание их в земной коре составляет (мас. доли, %): Ge $\sim 10^{-4}$, Sn $4 \cdot 10^{-3}$, Pb $1,0 \cdot 10^{-4}$. Их важнейшие соединения: GeS_2 (примесь к сульфидам Zn, Cu и Ag, встречается в золе некоторых каменных углей), SnO_2 (оловянный камень), PbS (свинцовый блеск), PbSO_4 (англезит), PbCO_3 (церусит) и др.

Получение. Добыча природных углей, нефти, газа, торфа ведется промышленными способами. Нефть и попутные газы нефтедобычи относятся к важнейшим видам химического сырья. Природный газ — не только химическое сырье, но и дешевое и высококалорийное топливо. Он представляет собой смесь газов — метана и других газообразных предельных углеводородов. Ценным топливом являются также генераторный и коксовый газ.

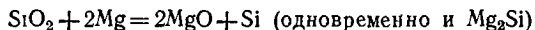
Важное значение приобрела подземная газификация угля, возможность которой предвидел Д. И. Менделеев (1888).

Кроме ископаемых углей важнейшими техническими сортами угля являются: кокс, древесный уголь, сажа, костяной уголь. Различные специальные методы обработки технических углей позволяют получать активные угли, удельная поверхность которых может достигать 1000 м^2 на 1 г . Активные угли — прекрасные гидрофобные адсорбенты; они поглощают углеводороды, газы, примеси солей металлов (M^{n+}). Свойства угля адсорбировать растворенные вещества открыл в конце XVIII в. Т. Е. Ловиц.

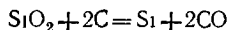
В 1915 г. Н. Д. Зелинский предложил использовать активные угли для поглощения отравляющих веществ; он впервые совместно с Э. Л. Кумантом создал угольный фильтрующий противогаз.

Работы отечественных и зарубежных ученых по активным углям многочисленны. Наибольшие заслуги в создании научных основ современных методов получения активных углей в нашей стране принадлежат М. М. Дубинину и его школе. Получены искусственный графит и алмаз, которые находят широкое применение.

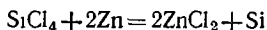
К р е м н и й. Аморфный кремний получают из кремнезема, применяя для этого очень энергичные восстановители, например магний:



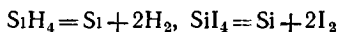
Кристаллический кремний в промышленности получают восстановлением кремнезема коксом в дуговых электрических печах:



Кремний для полупроводниковой техники получают разными методами, в том числе восстановлением SiCl_4 цинком при высокой температуре:

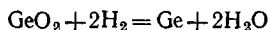


а также термическим разложением его соединений:



Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Г е р м а н и й рудных скоплений не образует, поэтому его получают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, из отходов коксохимического производства, а также из золы некоторых видов угля. Полученный диоксид восстанавливают водородом:



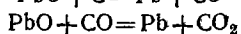
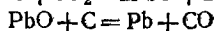
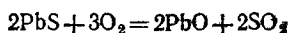
Германий особой чистоты, используемый в полупроводниковых приборах, получают специальными методами, при этом широко применяется зонная плавка.

О л о в о извлекают пирометаллургическим методом из оловянного камня путем восстановления углем:



С в и н е ц получают сначала в виде оксида свинца путем обжига галенита при доступе воздуха с последующим восстановлением уг-

лем:



Для очистки свинца среди других методов применяют электролитическое рафинирование.

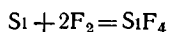
Простые вещества. Углерод образует пять аллотропных модификаций: кубический алмаз (см. рис. 5.22), гексагональный алмаз, графит (см. рис. 5.23) и две формы карбина. Гексагональный алмаз найден в метеоритах (минерал лонсдейлит) и получен искусственно.

При каталитическом окислении ацетилена в 1963 г. В. В. Коршак с соавторами синтетически получили α - и β -карбин (поликумулен) — это твердые черные вещества, которые являются разновидностями углерода, состоящими из линейных полимерных цепей:

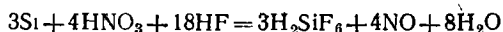


Разная кристаллическая структура алмаза, графита и карбина обуславливает различие их физико-химических свойств. Алмаз химически очень стоек. На него действуют лишь фтор и кислород, в атмосфере которых при температуре выше 800°C он сгорает с образованием тетрафторида и диоксида углерода. Графит менее стоек. В атмосфере кислорода он сравнительно легко горит с образованием диоксида углерода. Сажа и уголь — это разновидности графита, неупорядоченные графитовые структуры.

Кремний существует в двух модификациях — аморфной и кристаллической. Бурый аморфный порошок плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$ растворяется в расплавах металлов. При медленном охлаждении раствора кремния в цинке выпадают кристаллы кремния стального цвета, твердые и хрупкие, плотностью $2,4 \text{ г/см}^3$. Кристаллический кремний — химически мало активное вещество. Высокодисперсный (аморфный) кремний более реакционноспособен. Со фтором он взаимодействует в обычных условиях:



С другими простыми веществами (Cl_2 , O_2 , N_2 , C) кремний реагирует при повышенных температурах с образованием SiCl_2 , SiO_2 , Si_3N_4 (при 1000°C), SiC (при 2000°C). Из кислот кремний взаимодействует лишь со смесью азотной и плавиковой:



Кремний вступает в реакции с водными растворами щелочей. По отношению к металлам он ведет себя по-разному: в некоторых расплавленных металлах (Zn , Al , Sn , Pb) хорошо растворяется, но не реагирует с ними, с другими расплавами металлов (Mg , Cu , Fe) кремний взаимодействует, образуя соединения, называемые силицидами.

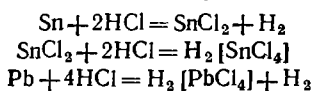
Германий, олово, свинец. В ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ усиливаются металлические свойства простых веществ, хотя типичные

свойства металлов, особенно у германия, выражены слабо. Германий — полупроводник, хрупкое с металлическим блеском вещество. Олово и свинец — мягкие легкоплавкие металлы (табл. 14.1). Олово имеет серебристо-белый оттенок, при сгибании палочек из олова слышится своеобразный треск. Олово легко прокатывается в тонкие листы, которые называют фольгой или станиолем.

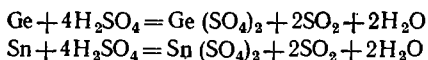
Существуют два видоизменения олова: обычное белое олово (β -Sn), кристаллизуется в тетрагональной системе, устойчиво при температурах выше $13,2^\circ\text{C}$; серое олово (α -Sn) кристаллизуется в кубической системе, имеет меньшую плотность ($5,75\text{ г/см}^3$), устойчиво ниже $13,2^\circ\text{C}$. Превращение белого олова в серое (β -Sn \rightarrow α -Sn), особенно быстро протекающее примерно при -30°C , может иметь угрожающие последствия. Белое олово рассыпается в серый порошок. В старину, когда посуда и предметы из олова были распространены, это явление получило название «оловянной чумы».

В обычных условиях германий и олово устойчивы к воздуху и воде. Свинец на воздухе окисляется и покрывается синевато-серой оксидной пленкой, поэтому он лишен блеска. При нагревании германий и олово взаимодействуют с большинством неметаллов, образуя разнообразные соединения (оксиды, хлориды и т. п.).

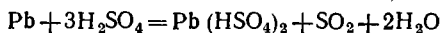
В ряду напряжений металлов германий находится после водорода, а олово и свинец — непосредственно перед водородом. На германий разбавленные кислоты не действуют. Олово реагирует с ними медленно, активнее процесс протекает с соляной кислотой. Свинец способен взаимодействовать с разбавленными кислотами, но их действие ослабляется вследствие образования на его поверхности нерастворимых пленок — сульфатной, хлоридной и др. С концентрированной соляной кислотой олово и свинец реагируют с образованием соединений типа $\text{H}_2[\text{ЭCl}_4]$:



С концентрированной серной кислотой германий и олово взаимодействуют с образованием солей:



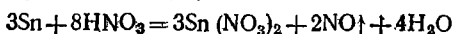
свинец с концентрированной H_2SO_4 (более 80%) дает гидросульфат:



При действии концентрированной азотной кислоты на германий и олово образуются соответственно германиевая и оловянная кислоты:

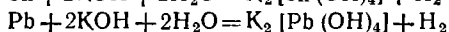
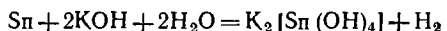


В разбавленной HNO_3 олово ведет себя как типичный металл, т. е. образует соль нитрата олова (II):

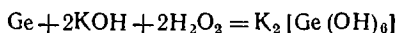


Свинец же, независимо от концентрации HNO_3 , образует соли свинца (II).

При нагревании олово и свинец взаимодействуют со щелочами по уравнениям:



Германий со щелочами взаимодействует только при наличии окислителей:



14.2. Соединения элементов IVA-подгруппы

В качестве простейшего карбида — соединения углерода, в котором он имеет отрицательную степень окисления, можно рассматривать метан CH_4 . Он входит как составная часть в природный газ (~94% CH_4). При нагревании углерод взаимодействует с водородом с образованием метана. В лабораторной практике CH_4 получают при нагревании безводного ацетата со щелочью:

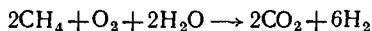


Метан — бесцветный, не имеющий запаха газ, почти нерастворимый в воде, т. кип. — 161,5 °С, т. пл. — 182,5 °С. При температуре ~0 °С и более низких CH_4 образует гидрат со льдом, являющийся клатратом. Если газ содержит влагу, то это при низкой температуре может быть причиной закупорки газопровода.

Метан постоянно скапливается в каменноугольных шахтах, его называют *рудничным газом*. Смесь метана с воздухом крайне взрывоопасна, особенно в соотношении 1 : 10.

Метан горит почти бесцветным пламенем с выделением большого количества теплоты (879 кДж/моль). Со взрывом реагирует с фтором, при обычных условиях медленно с хлором и еще медленней с бромом. Необходимо учитывать, что реакции с хлором и бромом ускоряются под действием света и при нагревании. Происходит последовательное замещение атомов водорода атомами галогена с образованием галогенопроизводных.

Важное значение имеет конверсия метана, которая с участием катализатора ($t \sim 800\text{—}900$ °С) протекает по уравнению



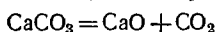
Это один из процессов промышленного получения водорода.

Большой интерес представляют многочисленные карбиды непременных и переходных элементов. Так, B_4C и SiC чрезвычайно тверды, мало уступают по твердости алмазу, SiC имеет алмазоподобную решетку. Карбиды *d*-элементов образуют твердые, тугоплавкие соединения (TiC , ZrC , HfC и др.), имеют высокую проводимость, большинство из них относится к фазам внедрения (см. рис. 5.20).

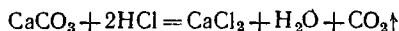
Молекула диоксида углерода [оксида углерода (IV)] имеет две σ -связи, *sp*-гибридизацию и линейную структуру (см.

5.4). На рис. 5.24 приведена элементарная ячейка молекулярной кристаллической гранецентрированной решетки CO_2 .

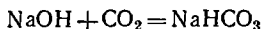
В промышленности CO_2 получают при обжиге известняка:



в лаборатории — по уравнению реакции

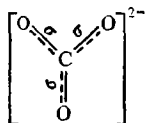


CO_2 взаимодействует с водой и щелочами; при его избытке получается гидрокарбонат:



Диоксид углерода используют в производстве соды, для тушения пожаров, приготовления минеральной воды, в качестве инертной атмосферы.

Т р и о к с о к а р б о н а т-ион $[\text{CO}_3]^{2-}$ имеет sp^2 -гибридизацию, делокализованную π -связь и форму плоского треугольника:



Угольная кислота известна только в разбавленных растворах, относится к слабым кислотам. В воде растворимы карбонаты натрия, калия, аммония. Гидрокарбонаты $[\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{M}^+(\text{HCO}_3)]$ в большинстве также растворимы в воде. Карбонаты щелочных металлов — термически стойкие вещества. Используются в качестве щелочной среды при окислительно-щелочном сплавлении ($\text{Ru} + \text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и т. п.), для получения стекла, в кожевенной промышленности и т. д.

Диоксид углерода взаимодействует с аммиаком. Конечным веществом взаимодействия CO_2 и NH_3 под высоким давлением и при нагревании ($\sim 180^\circ\text{C}$) является карбамид — мочеви́на: $\text{OC}-(\text{NH}_2)_2$. Подобный синтетический (технический) способ получения мочевины предложен отечественным химиком — А. И. Базаровым (1868).

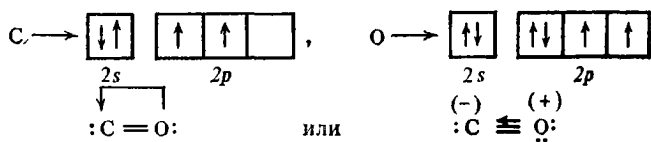
Немецкий химик Ф. Вёлер мочеви́ну получил (1824) при выпаривании водных растворов цианида аммония.

Мочевина — конечный продукт белкового обмена в живом организме. Поэтому ее получение в лаборатории нанесло серьезный удар учению о «жизненной силе» (витализму) — реакционному направлению, долгое время господствовавшему в науке.

Мочевина (белые кристаллы, т. пл. $132,7^\circ\text{C}$, хорошо растворимые в воде) нашла широкое применение в сельском хозяйстве (удобрения, добавка к корму жвачных животных) и промышленности (получение карбамидных пластиков — пластических масс).

Кроме CO_2 известны следующие кислородные соединения углерода: CO , C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_5 и др. Наиболее распространены и практически важны CO_2 и CO .

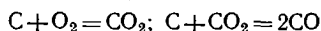
Оксид углерода (II) CO — газ, без цвета и запаха, ядовит (угарный газ), плохо растворим в воде. Молекула оксида CO изоэлектронна молекуле N₂ (см. 5.3). Образование двух связей в CO возможно по обменному механизму, третьей — по донорно-акцепторному, за счет свободной *p*-орбитали атома углерода и не поделенной пары электронов атома кислорода:



Дополнительное упрочнение связи достигается за счет поляризации атомов углерода и кислорода.

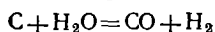
В обычных условиях оксид углерода (II) химически мало активен. При нагревании его активность возрастает; он вступает в реакцию присоединения, проявляя восстановительные свойства. Оксид углерода широко применяется в технике для получения металлов из руд, как газообразное топливо, для производства оксогалогенидов и т. д. CO входит в состав воздушного, паровоздушного (смешанного) и водяного газов.

В генераторе при вдувании воздуха протекают реакции (температура достигает 1400—1600 °C):



Воздушный газ состоит преимущественно из CO и N₂.

Паровоздушный (смешанный) газ образуется при вдувании в генератор смеси воздуха с водяным паром. Тогда одновременно с приведенными выше реакциями протекает взаимодействие



Смешанный газ, следовательно, содержит CO, H₂O и N₂. Он дешевый и самый распространенный из получаемых горючих газов.

Водяной газ образуется при взаимодействии водяных паров с раскаленным углем. Он содержит ~86% CO и H₂. Широко используется для технического синтеза веществ.

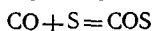
Термодинамика этих процессов рассмотрена в гл. 2 (см. 2.3—2.5).

В лабораторной практике CO получают при взаимодействии муравьиной кислоты с водоотнимающими веществами (обычно с концентрированной H₂SO₄, P₂O₅).

Оксид углерода (II) не является солеобразующим. Для предполагаемого процесса

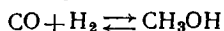


Оксид CO при нагревании реагирует с серой:



Образовавшийся сульфоксид углерода — бесцветный газ.

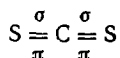
При взаимодействии CO и H₂ (под давлением, при нагревании с участием катализатора) образуется метиловый спирт (метанол):



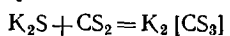
Метанол — бесцветная жидкость, ядовит. Он находит широкое применение для синтеза органических веществ и как растворитель. Метанол может быть получен также при сухой перегонке дерева, поэтому его часто называют древесным спиртом.

Молекула CO является донором электронных пар при образовании различных комплексов. Из последних особый интерес представляют карбонилы металлов: Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆ и др. (см. 5.3). Карбонилы *d*-элементов — жидкости и кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, токсичны. При высокой температуре они разлагаются на металл и оксид углерода (II). Таким путем получают чистейшие металлы. Карбонилы металлов широко применяются как катализаторы при синтезе органических веществ.

Дисульфид углерода CS₂ (сероуглерод) имеет строение

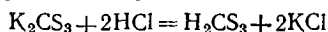


sp-Гибридизация атомов углерода создает линейную форму молекулы. Сероуглерод — хороший растворитель жиров, фосфора, серы, иода. Основная масса его идет на производство вискозы, а также для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Сероуглерод ядовит. Он взаимодействует с основными сульфидами:

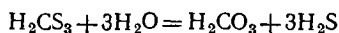


образуя сульфидокарбонаты (тиокарбонаты).

H₂CS₃ — трисульфидокарбонат водорода (тиоугольная кислота), маслянистая жидкость, получается вытеснением ее из солей сильными кислотами по уравнению реакции

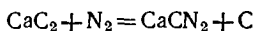


Водный раствор H₂CS₃ — слабая кислота, подвергается гидролизу:

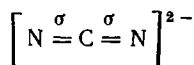


Тиоугольная кислота легко разлагается на H₂S и CS₂.

Из нитридокарбонатов имеет важное значение цианамид кальция CaCN₂. Его получают окислением карбида кальция азотом при нагревании:

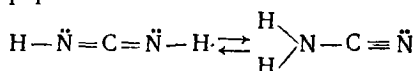


Динитридокарбонат-ион имеет *sp*-гибридизацию:

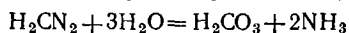


Цианамид кальция применяется как удобрение, для получения азотистых производных углерода и аммиака.

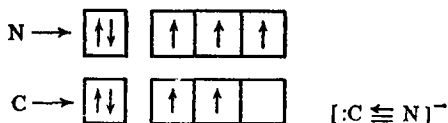
Динитридокарбонат водорода H_2CN_2 (цианамид) — бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде, спирте, эфире, является слабой кислотой. В органических растворителях наблюдается равновесие таутомерных форм:



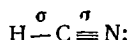
В воде H_2CN_2 разлагается на угольную кислоту и аммиак:



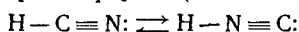
Аналогично молекуле CO построен цианид-ион $(\text{CN})^-$. В нем также предполагается тройная связь, образованная по обменному и донорно-акцепторному механизму:



Цианид водорода HCN (синильная кислота) имеет линейную структуру:

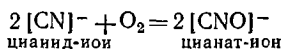


Существует ее таутомерная форма (изоцианид водорода):

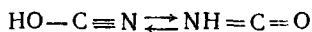


Структура $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$: более стабильна (имеет меньшие значения эффективных зарядов атомов), поэтому равновесие при комнатной температуре смещено влево.

Ион $(\text{CN})^-$ является распространенным лигандом при образовании комплексов *d*-элементов. HCN — бесцветная жидкость с характерным запахом, очень ядовита. Ее водный раствор образует слабую синильную кислоту ($K=7 \cdot 10^{-10}$). Соли цианида проявляют восстановительные свойства:

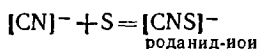


Циановой кислоте таутомерна изоциановая:



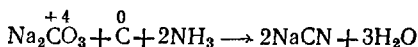
Изомером таутомерных циановой и изоциановой кислот является гремучая кислота $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$, ртутная соль которой (гремучая ртуть) применяется в качестве детонатора.

При кипячении цианидов с серой образуются роданиды:

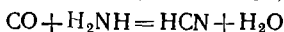


На этой реакции основано получение роданидов.

Цианиды получают восстановлением карбонатов углеродом при нагревании

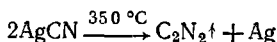


Синильную кислоту в технике получают при нагревании под давлением с участием катализатора (ThO_2 и др.) по реакции

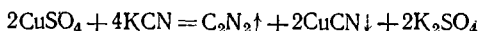


Цианиды чрезвычайно ядовиты. Водные растворы цианидов калия и натрия в присутствии кислорода воздуха способны растворять золото и серебро. На этом основано извлечение золота из руды по реакции Багратиона (см. 9.1).

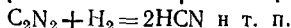
При температуре, превышающей 800°C (электрической дуги), углерод взаимодействует с азотом и образуется C_2N_2 — дициан. Его можно получить и при сравнительно «мягких» условиях из цианидов:



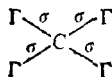
а также по реакции



Дициан — ядовитый газ, т. пл. — 28°C , т. кип. — 21°C . Для молекулы C_2N_2 характерно линейное строение $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$: Дициан химически активен, реагирует по аналогии с галогенами (см. гл. 17):



Широко распространены и находят разнообразное применение г а л о г е н и д ы у г л е р о д а :

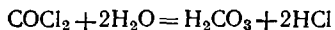


Молекулы с sp^3 -гибридизацией имеют тетраэдрическую структуру. К СГ_4 относятся: CF_4 — газ, CCl_4 — жидкость, нелетучая, негорючая, неядовитая, хороший растворитель; СВг_4 и СI_4 — твердые вещества. Галогениды углерода нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. По мере увеличения длины и ослабления связей $\text{C}-\text{Г}$ в ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{СВг}_4 - \text{СI}_4$ устойчивость падает и возрастает химическая активность. Изучено хлорирование оксидов (NiO , CuO , ZnO , CdO , HgO , MgO , CaO , TiO_2 , Nb_2O_5 и др.) при взаимодействии с CCl_4 .

Тетрафторид углерода CF_4 — малоактивное вещество; при комнатной температуре не реагирует с металлами, CF_4 не ядовит, т. кип. — 128°C , т. пл. — 184°C . Он и некоторые другие фторсодержащие вещества, например дифтордихлорметан CF_2Cl_2 (жидкость, т. кип. $29,8^\circ\text{C}$, не ядовит, как и CF_4 , не подвергает коррозии металлы), находят применение в качестве фреонов — веществ для холодильных машин. Фреоны при испарении поглощают большое количество теплоты.

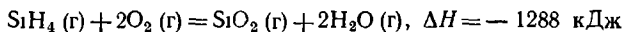
Из оксодигалидов углерода известны COF_2 , COCl_2 , COBr_2 . Их молекулы имеют sp^2 -гибридизацию и форму плоского треугольника.

Широкое применение имеет фосген COCl_2 . Это ядовитый газ, подвергается гидролизу:

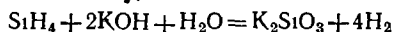


Кремний. Гомоцепные полимеры кремния, в противоположность аналогичным соединениям углерода, легко разлагаются и химически активны.

Г и д р и д ы кремния ряда $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ называют силанами (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 до Si_6H_{14}). В обычных условиях моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 — газы, трисилан Si_3H_8 и тетрасилан Si_4H_{10} — жидкости, остальные силаны — твердые вещества. Многие силаны на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты:

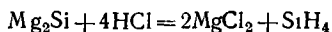


Силаны — кислотные гидриды, об этом свидетельствует их взаимодействие со щелочами:



В нейтральной и кислой среде силаны устойчивы.

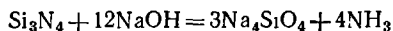
Силаны получают действием кислот на некоторые силициды:



С и л и ц и д ы обычно получают при непосредственном взаимодействии элементарного кремния с металлами или восстановлением диоксида кремния при большом избытке соответствующего металла ($t \sim 700\text{—}1000^\circ\text{C}$). Силициды (Mg_2Si , Mn_5Si_3 , MoSi_2 , WSi_2 и др.) во многом напоминают карбиды. Силициды лития и щелочно-земельных металлов — полупроводники, разлагаются водой и разбавленными кислотами. Большинство силицидов имеют колеблющийся состав и не отвечают характерным степеням окисления элементов; многие из них тверды, тугоплавки и химически весьма устойчивы.

Н и т р и д ы кремния находят широкое практическое применение, хотя они и менее распространены, чем нитриды углерода.

Нитриды кремния можно получить при непосредственном взаимодействии Si и N_2 . Так, Si_3N_4 образуется при температуре выше 1300°C . Это твердый белый порошок, с температурой возгонки 1900°C , устойчивый к химическим воздействиям. Не взаимодействует с плавиковой кислотой, растворами щелочей, с металлами. Только при сплавлении со щелочами медленно реагирует по уравнению



Кристаллы нитрида кремния бесцветны, имеют полупроводниковые свойства.

Важное значение имеют оксид кремния (IV) и вещества, образующиеся на его основе. Получен метастабильный оксид кремния (II) SiO — твердое коричневое вещество.

Весьма распространен в природе диоксид кремния в виде минерала кварца. Известны его многочисленные разновидности. Минералы, состоящие из диоксида кремния (SiO₂), носят общее название кремнезема. Горный хрусталь — прозрачные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах (рис. 14.1).

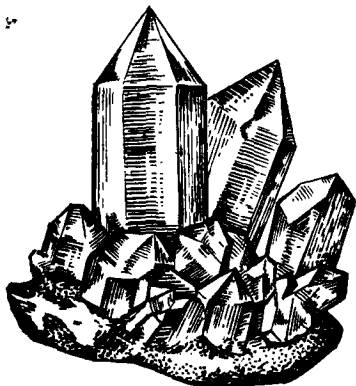


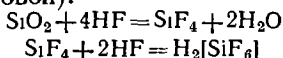
Рис. 14.1. Кристаллы горного хрустала

Диоксид кремния — кислотный оксид, при его сплавлении со щелочами образуются безводные метасиликаты, содержащие цепеобразный анион (SiO₃²⁻)_n, который построен из тетраэдров SiO₄.

Стекловидную массу силикатов натрия и калия называют *растворимым стеклом*, а их водные концентрированные растворы — *жидким стеклом*.

Водном растворе силиката натрия цепеобразный анион (SiO₃²⁻)_n разрушается с образованием мономерного иона (SiO₃·H₂O)²⁻. Растворы силикатов натрия и калия подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию.

Диоксид кремния взаимодействует из всех кислот только с фтороводородной (плавиковой):



Физические и химические свойства диоксида кремния указывают на значительную прочность его кристаллической решетки в отличие от диоксида углерода. Это отличие обусловлено полимерностью диоксида кремния (SiO₂)_n. В узлах решетки находятся не молекулы (как у CO₂), а атомы кремния и кислорода с определенным чередованием, соединенные между собой прочными ковалентными связями.

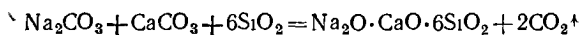
Оксид кремния (IV) легко переходит в стеклообразное состояние. При охлаждении расплава SiO₂ образуется кварцевое стекло (плавленый кварц). При получении кварцевого стекла особой чистоты используют высокотемпературное окисление SiCl₄ или взаимодействие SiCl₄ с H₂O в газовой фазе. Получающиеся при этом частицы SiO₂ сплавляют. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко. Его применяют для изготовления химической аппаратуры и в оптических приборах.

Кремнезем с водой при комнатной температуре не взаимодействует, поэтому кремниевые кислоты общей формулы nSiO₂·mH₂O получают косвенным путем.

Ортокремниевая кислота растворима в воде, но при стоянии полимеризуется. Переход ортокремниевой кислоты в поликислоты сопровождается превращением молекулярного раствора H_4SiO_4 в коллоидные растворы — золи. Золи, в свою очередь, либо застудневают целиком, превращаясь в гель, либо выпадают в виде объемных осадков, увлекая большое количество воды. Состав полученных кислот зависит от исходных веществ и условий протекания реакций.

Кремниевые кислоты многочисленны и разнообразны. При нагревании осадков поликремниевых кислот происходит их обезвоживание. В результате можно получить (используя различные методы синтеза) тонкодисперсные пористые сорта (марки) с и л и к а г е л я $[\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$. Силикагель — прекрасный адсорбент, осушитель, носитель для катализаторов.

Для оксисиликатов (солей кремниевых кислот) характерно стеклообразное состояние. Обычное стекло получают сплавлением смеси соды (или Na_2SO_4), известняка (CaCO_3) и кварцевого песка (SiO_2):



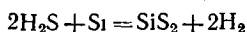
Стекло состоит из полимерных анионов, поэтому оно малорастворимо, химически мало активно. Обыкновенное стекло окрашено в зеленый цвет содержащимися в нем силикатами железа. Для придания стеклу прозрачности, химической, термической и механической прочности и других свойств в него вводят соответствующие добавки, изменяющие состав и структуру стекол. Так, замена в стекле катиона натрия калием приводит к увеличению температуры размягчения. Замена кальция на свинец, а натрия на калий придает стеклу большой коэффициент преломления, большую плотность. Из свинцового стекла (хрусталя) изготовляют вазы, фужеры, различные декоративные изделия и пр. Добавление к стеклу соединений кобальта придает ему синюю окраску, соединений хрома (Cr_2O_3) — изумрудно-зеленую, соединений марганца — фиолетовую и т. п.

Широко известны работы М. В. Ломоносова по получению цветных стекол. Работами И. В. Гребенщикова внесен значительный вклад в область физико-химии силикатных систем и стекол. Качество стекол можно существенно повысить за счет образования мелкокристаллической структуры. В результате управляемой кристаллизации расплавленных стекол удается получать очень мелкокристаллические однородные стекла — *ситаллы* (название происходит от слов «стекло» и «кристалл»), прочность которых в несколько раз больше прочности исходных стекол и приближается к прочности чугуна. Наряду с высокой механической прочностью ситаллы исключительно химически стойки.

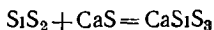
Ситаллургия — новая и очень перспективная отрасль промышленности. Работы П. Л. Будникова с сотрудниками по ситаллам являются крупным вкладом в науку о силикатах.

Из с у л ь ф и д о в кремния рассмотрим дисульфид SiS_2 . Его можно получить сплавлением «аморфного» кремния с серой в ваку-

уме или по реакции

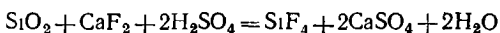


Дисульфид кремния разлагается водой, при сплавлении с основными сульфидами образует сульфидосиликаты (гиосиликаты):

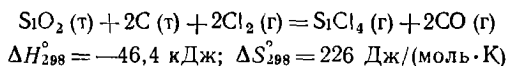


Дисульфид кремния проявляет кислотные свойства.

Галогениды кремния SiF_4 получают, исходя из простых веществ ($\text{Si} + \text{F}$) и соединений. Тетрафторид получают действием концентрированной серной кислоты на смесь SiO_2 и CaF_2 :



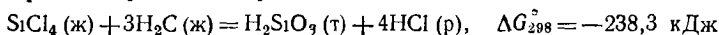
тетрахлорид — при нагревании смеси SiO_2 с углеродом в атмосфере хлора:



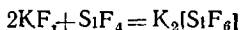
В больших количествах SiF_4 получают как побочный продукт при производстве суперфосфата.

При обычных условиях SiF_4 — газ, SiCl_4 и SiBr_4 — жидкости, SiI_4 — твердое вещество; все они бесцветны. Для них $\Delta G_{298}^\circ \text{обр}$ (кДж/моль) соответственно равен: 1505, 598, 214, 138.

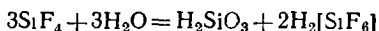
Тетрагалогениды легко гидролизуются, в реакциях с H_2C образуют кремниевую кислоту:



При гидролизе SiCl_4 «дымит» на воздухе. SiF_4 вступает в реакции с основными фторидами:

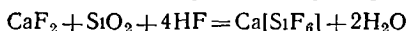


Гексафторосиликат-ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ устойчив, поэтому гидролиз SiF_4 протекает по уравнению



В водном растворе кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ — сильная кислота. Электронное строение $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ см. 5.3. Имеются теоретические данные, что строение аналогичного иона $[\text{CF}_6]^{2-}$ может быть объяснено и без привлечения вакантных атомных d -орбиталей, однако из расчета следует, что система $[\text{CF}_6]^{2-}$ должна быть гораздо менее устойчивой, чем $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Гексафторосиликаты образуются при действии плавиковой кислоты на смесь кремнезема и фторида, например:



Мало растворимы в воде фторосиликаты, производные щелочных металлов и бария, остальные в большинстве растворимы. Широкое применение имеет Na_2SiF_6 . Все фторосиликаты ядовиты.

В 1936 г. советский ученый К. А. Андрианов успешно разрешил задачу получения кремнийорганических соеди-

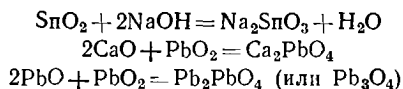
и е н и й. Характер их цепи и природа радикалов создают большие возможности для разнообразия кремнийорганических соединений. Среди них встречаются смолы, каучуки, масла и др. Общее свойство полимерных кремнийорганических соединений — это относительно высокая теплостойкость (до 600°C).

Кремнийорганические соединения являются представителями класса элементарорганических соединений (см. 5.10). Полимерные элементарорганические соединения сочетают термическую стойкость с рядом свойств, присущих органическим соединениям.

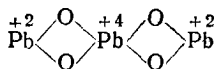
Элементы подгруппы германия. Г и д р и д ы Ge, Sn, Pb малоустойчивы и немногочисленны. Это связано с уменьшением в ряду Ge—Sn—Pb прочности связи Э—Э и Э—Н по сравнению с углеродом и кремнием. От GeH₄ (герман) к SnH₄ (станнан) и PbH₄ (плюмбан) устойчивость падает, ядовитость газов возрастает. Выделить PbH₄ в виде индивидуального вещества сложно. Ge₂H₆ и Ge₃H₈ — жидкости. Известны полимерные гидриды германия [(GeH₂)_n].

Для Ge, Sn и Pb характерны оксиды (ЭО₂, ЭО) и гидроксиды. Все оксиды — твердые вещества; из них наиболее устойчивы GeO₂ и PbO. Оксиды получают накаливанием металлов на воздухе, а GeO и SnO косвенным путем. Оксиды ЭО и диоксиды ЭО₂ с водой не взаимодействуют, проявляют амфотерные свойства с преобладанием кислотных свойств у диоксида германия GeO₂ и основных у оксида свинца PbO.

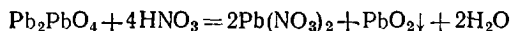
При сплавлении ЭО₂ со щелочами или соответствующими оксидами образуются соли:



Pb₂PbO₄ — ортоплюмбат свинца (сурик, твердое вещество оранжево-красного цвета) можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты:

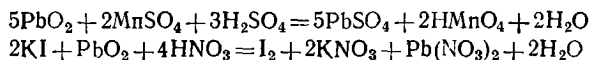


Степень окисления свинца в сурике, таким образом, разная. Ее можно определить по взаимодействию с разбавленной азотной кислотой:



Сурик применяется в производстве красок, для приготовления высокотемпературных замазок и в качестве окислителя.

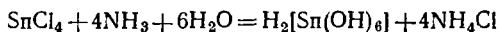
Диоксид свинца в кислой среде проявляет окислительные свойства:



Гидроксиды германия, олова и свинца — Э(ОН)₄ и Э(ОН)₂ или, точнее, ЭО₂·nH₂O и ЭО·nH₂O получают косвенным

путем. Это весьма слабые германиевые, оловянные и свинцовые кислоты ($\overset{+4}{\text{Э}}$ и $\overset{+2}{\text{Э}}$), образующие осадки. Сила кислот от германия к свинцу падает. Гидроксиды $\text{ЭO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ амфотерны. При сплавлении гидроксидов со щелочами можно получить с о л и — германаты, станнаты и плюмбаты — Э(IV) и Э(II) . В воде они легко гидролизуются. У гидроксидов свинца преобладают основные свойства.

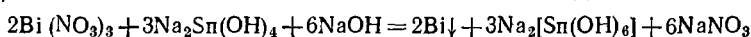
Осадки кислот $\text{ЭO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со временем (при стоянии) изменяют степень гидратации ($n\text{H}_2\text{O}$) и структуры (размеры) образующихся частиц — «стареют». Это весьма характерно для $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так, при взаимодействии водного раствора аммиака с раствором тетрахлорида олова получается гексагидроксооловянная α -кислота:



При стоянии она полимеризуется, образуется плотный осадок β -кислоты $[\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$. β -Оловянная кислота получается также при окислении олова концентрированной азотной кислотой.

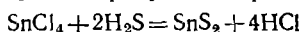
α -Оловянная кислота легко взаимодействует со щелочами и кислотами, β -оловянная кислота вступает в реакцию только со щелочами при сплавлении.

Гидроксостаннит олова ($\overset{+3}{\text{Sn}}$) — сильный восстановитель; например, он способен восстанавливать металлы из соединений:

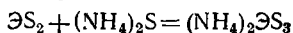


Д и с у л ь ф и д ы ЭS_2 типичны только для германия и олова: GeS_2 — белого цвета, SnS_2 — желтого цвета («сусальное золото»), с водой и разбавленными кислотами не взаимодействует.

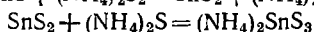
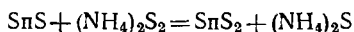
Получаются дисульфиды в результате реакции



Дисульфиды проявляют кислотные свойства, им соответствуют тиокислоты H_2GeS_3 и H_2SnS_3 . Тиокислоты неустойчивы, разлагаются на ЭS_2 и воду. Тиогерманаты (сульфидогерманаты) и тиостаннаты (сульфидостаннаты) устойчивы и получают при взаимодействии дисульфидов с основными сульфидами:



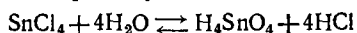
С у л ь ф и д ы ЭС проявляют амфотерные свойства. Для PbS более типичны основные свойства, для GeS и SnS — слабые кислотные. Сульфиды германия и олова окисляются дисульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ до ЭС_2 . Последние в дальнейшем реагируют с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и образуют растворимые в воде тиогерманаты и тиостаннаты:



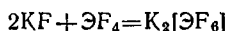
На этих реакциях основано отделение SnS от PbS .

Г а л о г е н и д ы — ЭГ_4 и ЭГ_2 . Для германия и олова устойчивыми являются ЭГ_4 , для свинца — ЭГ_2 . Тетрахлориды (ЭCl_4) представляют собой летучие кислоты, не проводящие электрический ток.

В воде подвергаются гидролизу и «дымят» на воздухе:

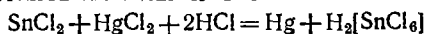


ЭГ_4 взаимодействует с основными галогенидами:



ЭCl_4 с соляной кислотой образует комплексные анионы $[\text{ЭCl}_6]^{2-}$. Тетрагалогениды германия, олова и свинца (ЭГ_4) имеют кислотные свойства, в их молекулах атомы галогена связаны с атомами металлов ковалентной связью.

Дигалогенидам (ЭГ_2) германия, олова и свинца также свойственны реакции, приводящие к образованию комплексных анионов типа $[\text{ЭГ}_4]^{2-}$. Дигалогениды олова и германия обладают энергично выраженными восстановительными свойствами:



14.3. Применение

Нефть, каменный уголь, природный газ, торф используются как химическое сырье (особенно нефть) и топливо.

Разнообразно применение углеграфитовых материалов: графитовые электроды, тигли, облицовка графитом ванн в электролитическом производстве Al. Графитовое волокно совместно с полимером идет для получения композиционного материала (композита), конкурирующего по прочности с высококачественной сталью и имеющего малую плотность (в пределах 2 г/см³). «Композиты» образуются при сочетании (объединении) мелких частиц отдельных разнородных индивидуальных веществ в упорядоченные, качественно новые единые структуры (монолиты). Они широко используются в авиационной и космической технике.

Разнообразно применение, как указывалось, алмаза, активных углей, карборунда SiC, CaC₂, карбидов переходных металлов, карбонатов (см. гл. 11 и 12), сероуглерода (CS₂), тетрахлорида (CCl₄), цианидов для извлечения золота из руд по методу П. Р. Багратиона. Si используют для получения сплавов, полупроводниковых устройств (используется кремний особой чистоты).

Широкий диапазон применения силицидов, включая получение жаропрочных и кислотоупорных сплавов, высокотемпературных материалов и изделий. Из сплава MoSi₂, выдерживающего нагрев до 1600—1700°C в агрессивной среде, изготавливают нагреватели электропечей. Ряд силицидов f-элементов применяется в атомной энергетике.

Нитрид кремния — высокотемпературный полупроводник. Используется он также в качестве химически стойкого и жаропрочного вещества, в создании коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов. В восемь раз прочнее и вдвое легче стальных подшипников из керамических материалов на основе нитрида кремния. Они лучше выдерживают высокие температуры и меньше боятся коррозии.

Разнообразно использование кварца, начиная от кварцевого стекла, кварцевой аппаратуры и кончая оптикой.

Незаменимы ситаллы в машиностроительной и химической промышленности, в строительстве в качестве теплоизоляционного материала. Ситалловые трубы используются для газификации и теплофикации. В сельском хозяйстве ситаллы нашли применение для строительства зернохранилищ, элеваторов, бункеров.

Широко применяются различные по свойствам сорта стекла. Стекловолокно идет для изготовления стеклоткани. Широко применяется *эмаль* — стекло на металле (покрытие из стекла, наплавленное на металл).

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ входит в состав смесей для производства эмалей и цементов. Поверхность известняка, мрамора и подобных материалов, обработанная растворимыми фторсиликатами (Mg , Zn и др.) становится водонепроницаемой, что важно для многих строительных объектов.

Жидкое стекло в больших количествах используется для огнезащитного покрытия древесины, получения негоряемых тканей, приготовления огнезащитных красок для дерева, укрепления слабых грунтов и др.

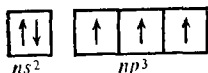
SiCl_4 и SiH_4 применяются для синтеза кремнийорганических соединений. Германий особой чистоты — очень ценный полупроводник. Большое количество олова идет для получения сплавов — бронзы ($\text{Sn} + \text{Cu}$), припоя (сплава олова со свинцом), подшипниковых сплавов. Эти сплавы (на основе Sn , Pb , Zn , Al — баббиты) имеют ценные антифрикционные (снижающие трение, износ) свойства.

Не менее половины добываемого олова потребляется в производстве жести. Соединения олова (II) применяются как восстановители в органических синтезах; препараты олова (IV) служат протравами при крашении тканей; SnO_2 используется как добавка к стеклу и эмалям для улучшения белой окраски. Свинец нашел применение в качестве кислотоупорного покрытия химических аппаратов, в изготовлении оболочек электрических кабелей, свинцовых аккумуляторов, в получении типографского сплава (содержит Pb и добавки Sn и Sb), в рентгентехнике для поглощения излучения и в других отраслях. Значительно применение соединений свинца: в изготовлении красок (пигменты — ярко-красный сурик Pb_3O_4 , желтый PbCrO_4 и др.); PbO — составная часть оптического стекла и хрустала; $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — антидетонатор (повышает октановое число бензина) и т. п.

ГЛАВА 15 ЭЛЕМЕНТЫ VA-ПОДГРУППЫ

15.1. Общая характеристика элементов

К VA-подгруппе элементов таблицы Д. И. Менделеева относятся типические элементы — азот N, фосфор P и элементы подгруппы мышьяка — мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi. Валентными у них являются s^2p^3 -электроны:



Характерные степени окисления элементов изменяются от +5 до -3. В VA-подгруппе, как и в других A-подгруппах, сверху вниз возрастает устойчивость низкой степени окисления +3 (Bi).

В изменении свойств атомов элементов и соединений в ряду N—P—As—Sb—Bi четко проявляется вторичная периодичность (см. 4.5).

Четыре валентные орбитали азота могут находиться в состоянии sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации; координационное число может принимать значения 2,3,4. Не исключается, что у азота за счет промотирования $2s$ -электрона в третий слой ($n=3$) может образоваться пять неспаренных электронов и соответственно пять ковалентных связей (осуществлен синтез NOF_3). Этот процесс промотирования требует меньшей затраты энергии (1570 кДж/моль), чем образование иона азота (IV) (~ 1970 кДж/моль).

У фосфора в образовании связей могут принимать участие d -орбитали, что приводит к существенному различию химии фосфора и азота. Наиболее устойчивые координационные числа фосфора 4 и 6, характерно гибридное sp^3 -состояние и реже sp^3d^2 . Из возможных степеней окисления фосфора (+5, +3, +1 и -3) наиболее характерна +5.

По сравнению с азотом для фосфора отрицательная поляризация менее характерна; наличие свободных валентных орбиталей $3d$ -состояния и неразделенной электронной пары при атоме фосфора создает возможность возникновения между атомами фосфора ковалентной связи по дативному механизму, что повышает прочность связи P—P по сравнению со связью N—N. Это находит отражение, в частности, в образовании различных аллотропических модификаций фосфора: P_4 — белый фосфор и высокомолекулярные модификации красного и черного фосфора.

Мышьяк, сурьма и висмут являются полными электронными аналогами. Второй снаружи электронный слой атомов этих элементов в отличие от азота и фосфора содержит 18 электронов. Степени окисления As, Sb и Bi равны -3 , $+3$ и $+5$.

Некоторые свойства p -элементов V подгруппы приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Атомы:					
строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
радиус, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
ионизационный потенциал $\Delta^0 \rightarrow \Delta^+$, эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,3
Простые вещества;					
т. пл., °C	-209,86	44,2 (белый)	817 (под давл.)	630 (металлич.)	271,3
т. кип., °C	-195,8	280 (белый)	613 (возгоняется)	1637	1529
плотность, г/см ³	1,027 (-253 °C)	1,82 (белый)	5,70 (серый)	6,68 (металлич.)	9,80

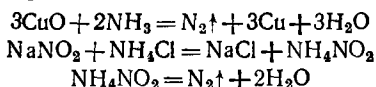
Содержание в земной коре. Содержание азота в земной коре составляет 0,04 мас. долей, %. Основная масса азота (75,5%) находится в атмосфере в виде простого вещества. В связанном виде азот входит в состав солей азотной кислоты (селитры), аммиака и солей аммония, а также в виде органического, белкового, азота.

Фосфор встречается в природе только в виде соединений. Его содержание в земной коре составляет 0,1 мас. доли, %. Основными минералами фосфора являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$). В 1926 г. А. Е. Ферсман и А. П. Лабунцов открыли на Кольском полуострове богатейшие месторождения апатита, являющегося сырьем для производства фосфорных удобрений. Фосфор также входит в состав некоторых растительных и животных белков.

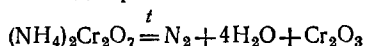
Мышьяк, сурьма и висмут сравнительно мало распространены; их содержание в земной коре составляет (мас. доли, %): As $5 \cdot 10^{-4}$, Sb $4 \cdot 10^{-5}$, Bi $2 \cdot 10^{-4}$. Встречаются очень редко в самородном состоянии и в основном в виде соединений: FeAsS (мышьяковистый колчедан), Sb_2O_3 (сурьмяный блеск, или антимонит), Bi_2S_3 (висмутовый блеск) и др.

Получение. Азот в технике получают из жидкого воздуха путем фракционной перегонки в специальных установках. Температура кипения азота $-195,8$ °C, кислорода -183 °C и аргона $-189,8$ °C. Кrome азота из воздуха можно выделить благородные газы и кисло-

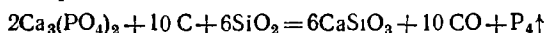
род. Другим источником получения азота в технике служит генераторный газ. Химически чистый азот может быть получен из его соединений, например:



Реакцией внутримолекулярного окисления и восстановления является получение азота из дихромата аммония:

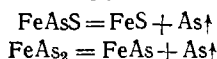


Фосфор получают прокаливанием смеси фосфата кальция с песком и коксом в электропечах при температуре 1500 °С. При этом осуществляется реакция

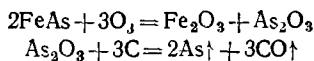


Пары фосфора во избежание их окисления отводят в воду, где происходит их конденсация и получается белый фосфор.

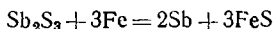
Мышьяк получают из мышьякового колчедана FeAsS и диарсенида железа FeAs_2 путем нагревания без доступа воздуха; мышьяк возгоняется и конденсируется:



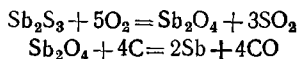
Образующийся арсенид железа FeAs прокаливают:



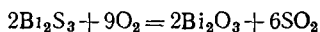
Сурьму получают сплавлением ее сульфида с железом:



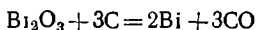
или последовательным проведением процессов прокаливания:



Висмут можно получить обжигом природного сульфида:



с последующим восстановлением его оксида углем:



Простые вещества. Устойчивой модификацией азота является молекулярный азот N_2 , при обычных условиях — трудносжижаемый бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса, критическая температура его — 146 °С. Жидкий азот не магнитен и не проводит электрический ток. Твердый азот — это большие белоснежные кристаллы, которые при соприкосновении с воздухом плавятся, поглощая кислород. Растворимость азота в воде мала (~2 об. доли, %), при возрастании давления растворимость азота увеличивается.

Азот в элементарном состоянии — химически малоактивное вещество, что объясняется большой прочностью его молекул (энер-

гия диссоциации 946 кДж/моль). При высокой температуре активность азота возрастает.

При конденсации паров фосфора образуется белый фосфор с молекулярной кристаллической решеткой, в узлах которой находятся молекулы P_4 . Белый фосфор очень ядовит. В молекуле P_4 связь $P-P$ (200 кДж/моль) легко разрывается и белый фосфор переходит в устойчивые полимерные модификации фиолетового и черного.

Белый (или желтый) фосфор — твердое кристаллическое вещество, в химически чистом виде кристаллы белого фосфора совершенно бесцветны, прозрачны и хорошо преломляют свет. На свету они быстро желтеют и утрачивают прозрачность. Поэтому в обычных условиях белый фосфор внешне похож на воск, но тяжелее его. На холоду белый фосфор хрупок; окисляясь кислородом воздуха, светится в темноте; он легко воспламеняется, его хранят под водой в темноте. Хорошим растворителем белого фосфора является сероуглерод.

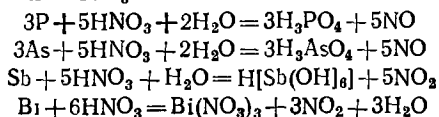
Мышьяк и его соединения ядовиты. Подобно фосфору, мышьяк встречается в нескольких модификациях. Обычная форма — металлический, или серый, мышьяк. Он проводит электрический ток. Мышьяк возгоняется, не плавясь, при 633°C . Плотность пара до 800°C соответствует формуле As_4 , выше 1700° — формуле As_2 . Пары мышьяка бесцветны. При резком охлаждении паров получается желтый мышьяк. По химическим свойствам он подобен белому фосфору, но менее устойчив. При слабом нагревании, а также под влиянием света желтый мышьяк переходит в серый (металлический) мышьяк.

В качестве промежуточного вещества при переходе желтой модификации мышьяка в металлическую образуется черный мышьяк — стекловидное аморфное вещество. При температуре выше 270°C он превращается в металлическую модификацию. В обычных условиях металлическая модификация мышьяка устойчива по отношению к воздуху и воде. Мышьяк растворяется в расплавленных металлах, придавая высокую хрупкость сплаву (1/1000 доля мышьяка делает золото хрупким).

Обычная устойчивая металлическая модификация сурьмы имеет серебристый блеск, проводит электрический ток, хрупка, ее можно растирать в ступке. Желтая аллотропическая форма сурьмы аналогична мышьяку, но менее устойчива и легко превращается в металлическую сурьму.

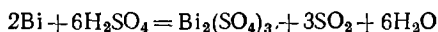
Висмут — металл белого цвета с розовым оттенком, хрупок, легко измельчается, проводит электрический ток.

В ряду напряжений сурьма и висмут расположены после водорода. Поэтому на них разбавленные кислоты не действуют. Однако сурьма и висмут, а также фосфор и мышьяк взаимодействуют с концентрированной HNO_3 :



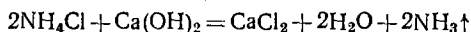
Висмут при взаимодействии с HNO_3 ведет себя как металл и образует соль нитрата висмута (III).

Разбавленная азотная и концентрированная серная кислоты, а также кипящие щелочи окисляют мышьяк в мышьяковистую кислоту H_3AsO_3 . Концентрированная H_2SO_4 окисляет сурьму и висмут при нагревании, например:



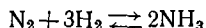
15.2. Соединения элементов VA-подгруппы

Азот. С водородом азот образует несколько соединений: NH_3 — аммиак, NH_2OH — гидроксилламин, N_2H_4 — гидразин, HN_3 — азотистоводородная кислота. Важнейшим из них является а м м и а к. В лабораторной практике пользуются аммиаком из его ~25%-ного водного раствора или жидким аммиаком (в стальных баллонах), а также получают его при нагревании хлорида аммония NH_4Cl с гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

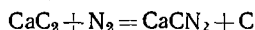


Для осушения газа применяют натронную известь (смесь извести с гидроксидом натрия).

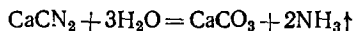
В технике NH_3 синтезируют из азота и водорода в контактных аппаратах при ~30 МПа и температуре 400—500 °С, реакция обратима:



В качестве катализатора применяют губчатое железо с промоторами (Al_2O_3 , K_2O и др.). По цианамидному способу NH_3 получают путем связывания азота карбидом кальция CaC_2 :



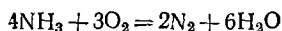
и последующим разложением цианида кальция CaCN_2 водяным паром:



Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворим в воде: 1 объем H_2O растворяет 700 объемов NH_3 (20 °С). Концентрированный раствор содержит 25 мас. долей, %, NH_3 и имеет плотность 0,91 г/см³. Аммиак легко сжижается под обычным давлением при охлаждении до —33,4 °С, затвердевает при —78 °С.

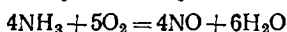
Для молекулы NH_3 характерна sp^3 -гибридизация, угол между связями N—H равен 107,3° и близок к тетраэдру (см. рис. 5.3). Несвязывающее двухэлектронное облако (s^2) вытянуто от ядра атома азота к вершине тетраэдра, поэтому NH_3 обладает высокой полярностью ($\mu = 1,48$). Жидкий аммиак имеет высокую теплоту испарения и используется как рабочее вещество холодильных машин.

В кислороде аммиак горит желтым пламенем:

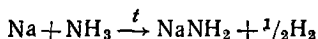


Окисление NH_3 кислородом воздуха возможно при участии катали-

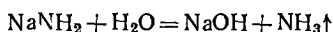
затора (Pt—Rh) и используется в производстве HNO_3 :



При замещении водорода в молекуле NH_3 металлами получают амиды, имиды и нитриды; они содержат соответственно $\overset{-1}{\text{N}}\text{H}_2$, $\overset{-2}{\text{N}}\text{H}$ и $\overset{-3}{\text{N}}$. Амид натрия NaNH_2 или амид калия KNH_2 получают по реакции

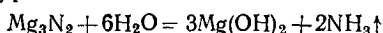


Амиды натрия и калия являются типичными солями с анионом NH_2^- , проявляют сильные восстановительные свойства и применяются в органическом синтезе. При действии воды подвергаются разложению:



По типу химической связи N—Э н и т р и д ы подразделяют на ионные (солеобразные), ковалентные и металлоподобные. Многие нитриды получают непосредственным взаимодействием металла с азотом, например ионные нитриды щелочных и щелочно-земельных металлов. Нитриды подгрупп Cu и Zn имеют преимущественно ионно-ковалентную связь. С увеличением доли ковалентной связи возрастает устойчивость нитридов.

Na_3N , Mg_3N_2 легко разлагаются водой во влажном воздухе при обычной температуре:

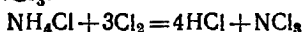


Be_3N_2 гидролизуеться лишь при кипячении. Особенно устойчив Cu_3N .

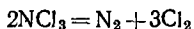
В больших периодах переход от ионных нитридов к ковалентным осуществляется через металлоподобные нитриды d -элементов, у которых наблюдается наложение ионной, ковалентной и металлической связи. Благодаря участию в связях между атомами металлов и азота s -; p - и d -электронов химическая связь в таких нитридах очень прочна. Они имеют сложный состав, не отвечающий обычным валентностям (TiN , Ti_3N , Cr_2N , CrN и др.). Это, как правило, тугоплавкие нитриды. Они обладают высокой твердостью, электро- и теплопроводностью, химической стойкостью к действию воды и кислот при комнатной температуре.

Ковалентные нитриды образуются при взаимодействии с азотом p -элементов (B , Al , Si , Ge и т. п.). Нитриды AlN , BN , Si_3N_4 устойчивы и начинают разлагаться на элементы лишь при $t > 1000^\circ\text{C}$, обладают высокой стойкостью против действия расплавленных металлов, горячих кислот, агрессивных газов. Специфика свойств нитридов p - и d -элементов позволяет использовать их для создания высокопрочных материалов.

Водород в NH_3 может замещаться галогенами. Так, при действии на раствор хлорида аммония газообразным хлором образуется хлорид азота NCl_3 :

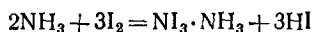


NCl_3 — желтая, маслянистая жидкость плотностью $1,65 \text{ г/см}^3$, т. кип. 71°C . При соприкосновении с органическими веществами, а также при нагревании и ударе NCl_3 с сильным взрывом разлагается:



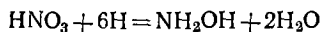
Практическое применение NCl_3 находит при стерилизации муки.

При действии иода на аммиак образуется взрывоопасная черная масса, называемая «иодистым азотом»:

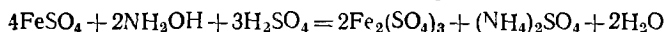


Устойчивость нитридов галогенов в ряду NF_3 — NCl_3 — NI_3 падает.

При замещении в аммиаке одного водородного атома на гидроксильную группу можно получить гидроксиламин $\overset{-1}{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$. Он образуется при электролизе азотной кислоты с ртутным или свинцовым катодом в результате восстановления HNO_3 по схеме



Гидроксиламин представляет собой бесцветную кристаллическую массу с температурой плавления 33°C . С кислотами NH_2OH образует соли, из которых $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ является обычным продажным препаратом. Соли гидроксилamina используются как очень сильные восстановители. Все они ядовиты и хорошо растворимы в воде. NH_2OH в кислой среде может выступать в роли окислителя, восстанавливаясь до NH_3 или NH_4^+ , например:

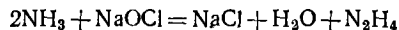


В щелочной среде гидроксиламин разлагается по механизму самоокисления и самовосстановления (диспропорционирования):

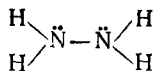


Одна из важных особенностей аммиака, проявляющего электронно-донорные свойства, это его способность соединяться с кислотами с образованием аммонийных солей $[\text{NH}_4^+\text{Cl}^-]$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.), а также образование амминокомплексов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ и др. (см. 9.4).

При осторожном окислении аммиака гипохлоритом натрия NaClO образуется гидразин N_2H_4 :

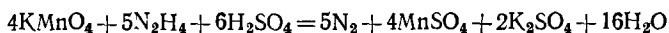


Азот в молекуле гидразина трехвалентен, с отрицательной поляризацией ($\overset{-2}{\text{N}}_2\text{H}_4$):



Гидразин — бесцветная жидкость, дымит на воздухе, смешивается с водой и спиртом в любых отношениях, т. пл. 2°C , т. кип. 114°C . Присоединяя воду, он дает гидрат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это бесцветная жидкость с т. пл. — 44°C и т. кип. 119°C , слабое ос-

нование. При взаимодействии с кислотами гидразин образует соли, например $N_2H_4 \cdot HCl$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$. В продажу он поступает обычно в виде труднорастворимого в холодной воде сульфата $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ — бесцветных кристаллов с температурой плавления $254^\circ C$. Соли гидразина и все его производные ядовиты. Гидразин — хороший восстановитель:

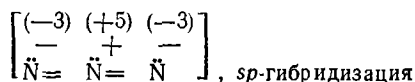


В смеси с воздухом N_2H_4 энергично горит ($\Delta G^\circ = -607$ кДж), что позволяет его использовать в качестве ракетного топлива.

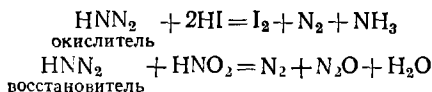
Одним из способов получения азотистоводородной кислоты HNO_2 является взаимодействие гидразина с азотной кислотой HNO_3 :



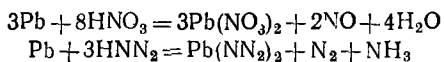
Динитридонитрат-ион NN_2^- имеет строение:



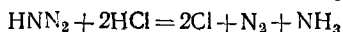
Наличие атомов азота в разных степенях окисления объясняет неустойчивость азотистоводородной кислоты. Ион NN_2^- проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, например:



По окислительным свойствам HNN_2 очень напоминает HNO_3 , например:

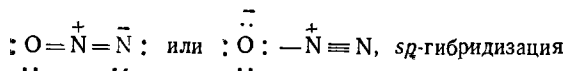
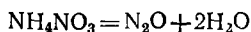


Смесь HNN_2 и HCl аналогична по действию царской водке:

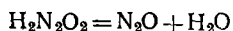


Соли азотистоводородной кислоты — азиды $Pb(NN_2)_2$, $AgNN_2$, как и сама HNN_2 , сильно взрываются при нагревании и при ударе.

Оксиды азота N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 и N_2O_5 . Оксид азота (I) можно получить разложением аммиачной селитры при $250^\circ C$:

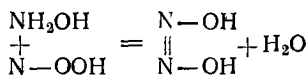


N_2O обладает своеобразным физиологическим действием, за которое его часто называют «веселящий газ». Оксиду N_2O соответствует азотноватистая кислота $H_2N_2O_2$, способная при потере воды образовывать оксид азота (I):



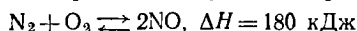
но N_2O при действии воды и щелочей не образует ни азотноватистую кислоту, ни ее соли.

Азотноватистая кислота может быть получена в незначительных количествах при взаимодействии гидроксилamina и азотистой кислоты:



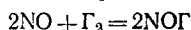
$N_2N_2O_2$ — белое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, спирте и эфирах. Большинство солей азотноватистой кислоты — гипонитратов — трудно растворимо в воде.

Оксид азота (II) — индифферентный бесцветный газ ($:\text{N}\equiv\text{O}\rightarrow$ проявляется трехэлектронная связь). Молекулы NO парамагнитны. При понижении температуры NO димеризуется в N_2O_2 . Образуется NO, как отмечалось, при каталитическом окислении NH_3 , а также температуре электрической дуги по обратимой реакции:



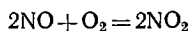
При 3000° равновесие практически устанавливается мгновенно. В лаборатории NO можно получить при взаимодействии разбавленной HNO_3 с Cu.

Для NO весьма характерны реакции присоединения галогенов с образованием газообразных нитрозилгалогенидов:

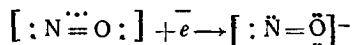
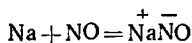


NOF — бесцветный, NOCl — желтый, NOBr — черно-коричневый. Процесс идет при нагревании с участием катализатора (древесный уголь и др.).

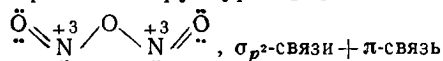
При взаимодействии NO с O_2 образуется бурый газ NO_2 (диоксид азота):



Наличие непарного электрона в молекуле NO ($:\text{N}=\text{O}$) и неподеленных электронных пар при атоме азота предопределяет способность NO быть лигандом в различных нитрозильных комплексах: $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$; $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]$ и др. При взаимодействии с наиболее активными металлами в жидком аммиаке NO присоединяет электрон, т. е. выступает как окислитель:



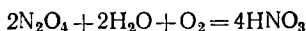
Оксид N_2O_3 — малоустойчивое вещество, содержит азот в степени окисления +3, плотностью электронного облака которого смещена к более электроотрицательному элементу — кислороду. Одну из возможных электронных структур N_2O_3 можно выразить схемой



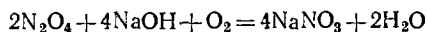
Азотистая кислота HNO_2 в свободном состоянии не получена. Известна в водных растворах. Она относится к слабым кислотам

NO_2 при низких температурах превращается в слегка окрашенную в желто-бурый цвет жидкость (N_2O_4), кипящую при 22°C . При $-11,2^\circ\text{C}$ жидкость превращается в бесцветные кристаллы.

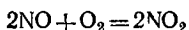
В жидком диоксиде азота наряду с малоустойчивыми молекулами N_2O_4 находятся ионы NO^+ (ионы нитрозония) и NO_2^- . Получены соли нитрозония: NOHSO_4 , $(\text{NO})\text{ClO}_4$, $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$. При взаимодействии жидкого оксида N_2O_4 , воды и кислорода под давлением 5 МПа и 75°C получают концентрированную HNO_3 :



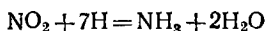
В щелочной среде N_2O_4 окисляется до нитратов:



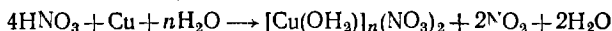
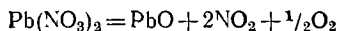
Для ускорения реакции



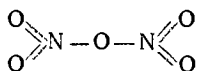
необходим катализатор. В NO_2 уголь, сера, фосфор и т. п. легко сгорают. С парами многих органических веществ NO_2 дает взрывчатые смеси. NO_2 , как и другие оксиды азота, восстанавливается с участием катализатора на оснве Pt до NH_3 :



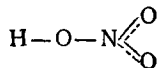
В лаборатории NO_2 обычно получают при термическом разложении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и взаимодействии концентрированной HNO_3 с Cu (см. свойства HNO_3):



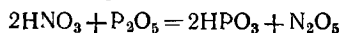
Оксид азота N_2O_5 и азотная кислота содержат азот в степени окисления +5. Оксид азота (V) — малостойкое белое кристаллическое вещество. Его молекулу в изолированном состоянии (пары, газ) можно представить в виде



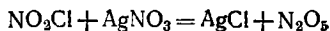
Азотная кислота HNO_3 построена аналогично оксиду азота (V) (см. 5.3):



N_2O_5 получают обычно при действии P_2O_5 на HNO_3 :

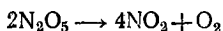


с последующей отгонкой с необходимыми предосторожностями легколетучего оксида азота от нелетучей фосфорной кислоты. N_2O_5 может быть также получен и при действии NO_2Cl на AgNO_3 :



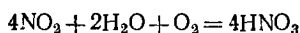
Оксид азота (V) — бесцветное малоустойчивое кристаллическое вещество, плавящееся при 30°C с образованием желтой жидкости,

которая при 45 °С закипает. Кипение частично сопровождается разложением:



Подобный распад может происходить и под действием света. N_2O_5 иногда взрывается при хранении. N_2O_5 — сильный окислитель, бурно реагирует со многими органическими веществами.

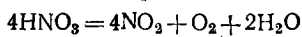
Азотную кислоту HNO_3 получают в промышленности каталитическим окислением NH_3 до NO кислородом воздуха, NO превращается затем в NO_2 и HNO_3 . Реакция протекает по суммарному уравнению:



Получаемая в промышленности «башенная» азотная кислота содержит примерно 50—55% HNO_3 . Из этой кислоты перегонкой с серной кислотой получают кислоту, содержащую более 98% HNO_3 .

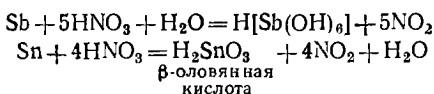
В последнее время разработан прямой метод получения концентрированной HNO_3 взаимодействием жидкого N_2O_4 с водой или разбавленной HNO_3 и кислородом под давлением.

Азотная кислота — бесцветная дымящая на воздухе жидкость, плотность 1,5 г/см³, т.пл. —41 °С, т.кип. 86 °С. При кипении и под влиянием света HNO_3 частично разлагается по реакции

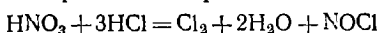


Поэтому при хранении кислота буреет. Ее окраска зависит от количества растворившегося NO_2 . На воздухе HNO_3 , подобно HCl , «дымит», так как пары ее сгущают влагу воздуха. С водой HNO_3 смешивается во всех соотношениях. Процесс растворения HNO_3 в воде сопровождается выделением большого количества теплоты. В практике обычно применяется 65%-ный раствор HNO_3 плотностью 1,4 г/см³.

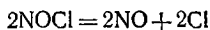
Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей: окисляет серу до H_2SO_4 , фосфор — до H_3PO_4 . Концентрированная HNO_3 пассивирует железо, хром, алюминий и бериллий, практически не действует на золото и платину. При взаимодействии концентрированной HNO_3 с оловом и сурьмой вместо солей образуются нерастворимые кислоты:



Смесь концентрированных HNO_3 и HCl (1 : 3) называется царской водкой. Она растворяет многие металлы, в том числе золото и платину. При этом протекают процессы:

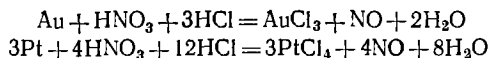


Хлористый нитрозил NOCl является промежуточным продуктом реакции и разлагается:



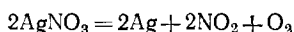
Выделяющийся в момент разложения атомарный хлор активно

взаимодействует с металлами, образуя хлориды металлов. Реакции окисления золота и платины записывают обычно уравнениями:



Тантал, ниобий, осмий, иридий и вольфрам с царской водкой не взаимодействуют.

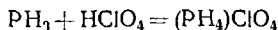
Соли азотной кислоты — нитраты — получают действием HNO_3 на металлы, их оксиды и гидроксиды. Нитраты хорошо растворимы в воде. Образование свободного металла при термическом разложении нитратов связано с нестабильностью его оксида:



При взаимодействии Cu и HNO_3 в водном растворе образуются ионы $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$, где $n=4, 6$. При кристаллизации выделяется кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводный нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ получен в условиях, когда участие воды при синтезе исключалось, например, при взаимодействии CuCl_2 с ClNO_3 , CuCl_2 с N_2O_5 , Cu с NO_2 . Получены также безводные нитраты галлия, алюминия, цинка, железа (III), титана (IV) и др.

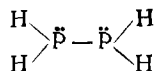
В отличие от гидратированных нитратов, безводные нитраты имеют молекулярную кристаллическую решетку.

Фосфор. С водородом фосфор образует фосфористый водород (ф о с ф и н). PH_3 — очень ядовитый газ с чесночным запахом, т.пл. -133°C , т.кип. -88°C . Мало растворим в воде и в отличие от NH_3 не реагирует с ней. Электронно-донорные свойства PH_3 проявляются только при действии на фосфин наиболее сильных кислот (HClO_4 , HCl , HI)



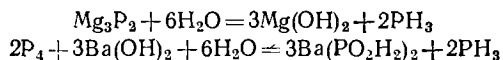
с образованием солей фосфония, содержащих ион $[\text{PH}_4]^+$ с sp^3 -гибридными связями.

Д и ф о с ф и н P_2H_4 является аналогом гидразина:



Это бесцветная жидкость, сильный восстановитель, на воздухе воспламеняется с образованием белого «дыма» P_2O_5 .

Фосфин может быть получен в результате реакций:



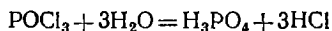
Дифосфин образуется одновременно с PH_3 при гидролизе фосфидов.

Ф о с ф и д ы — соединения фосфора с металлами и неметаллами (B, Si, As). В фосфидах в зависимости от природы металла доля того или иного вида связи может меняться в широких пределах. Фосфиды d -элементов можно рассматривать как ионно-ковалентно-металлические соединения состава ЭP , ЭP_2 , $\text{Э}_3\text{P}$. В химическом отношении они устойчивы.

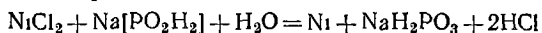
Галогениды фосфора в отличие от взрывоопасных галогенидов азота экзотермичны и прочны. При действии воды легко гидролизуются:



Оксогоалогениды фосфора POG_3 : POCl_3 и POBr_3 (жидкости), POI_3 (твердое вещество) — легко разлагаются водой:

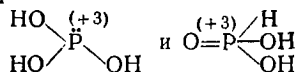


Фосфорноватистая кислота $\text{H}[\text{H}_3\text{PO}_2]$ и ее производные могут служить одним из примеров соединений фосфора в положительной степени окисления (+1). Это твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Соли фосфорноватистой кислоты — гипофосфиты — сильные восстановители, они могут быть применены, например, в качестве восстановителей при химическом никелировании:

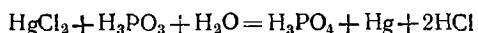


Оксиды фосфора. Оксид фосфора (III) P_2O_3 получается медленным окислением фосфора при ограниченном доступе O_2 . Это белая кристаллическая масса, т.пл. $23,8^\circ\text{C}$, $\Delta H_{298}^\circ = -1118,6$ кДж/моль. С водой P_2O_3 взаимодействует медленно, образуя фосфористую кислоту H_3PO_3 . Оксид фосфора (V) P_2O_5 образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде. Это белая снегоподобная, очень гигроскопичная масса; плотность его пара отвечает формуле P_4O_{10} , $\Delta H_{298}^\circ \text{ромб} = -7850$ кДж/моль. P_2O_5 — эффективное обезвоживающее средство, может удалять и химически связанную воду.

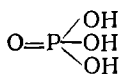
Фосфористая кислота H_3PO_3 и ее производные содержат атом фосфора в степени окисления +3. Существует в виде двух таутомерных форм:



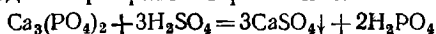
Установлено, что только два атома водорода из трех, входящих в молекулу фосфористой кислоты, могут замещаться на металл; в ней присутствует связь $\text{P}-\text{H}$, обнаруженная спектральными методами. Фосфористая кислота и ее соли — фосфиты — являются довольно сильными восстановителями:



Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (называют ее просто фосфорной) и ее производные содержат атом фосфора в степени окисления +5:



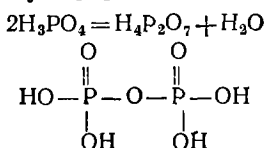
Фосфорная кислота в промышленности может быть получена при обработке природных фосфатов серной кислотой:



Фосфорную кислоту отфильтровывают от CaSO_4 и концентрируют выпариванием.

По второму термическому методу полученный фосфор (восстанавливают природные фосфаты) сжигают, образующийся P_2O_5 при взаимодействии с H_2O дает H_3PO_4 . Термическая фосфорная кислота имеет повышенную концентрацию и более высокую степень чистоты.

Фосфорная кислота при нагревании теряет воду и превращается в пиродифосфорную кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



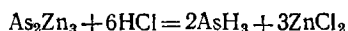
Соли ее называются пиродифосфатами. Существуют более конденсированные метафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$, где $n=3, 4, 6$.

Метафосфорной кислоте соответствуют полимерные структуры: $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ и $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, анионы их имеют кольцеобразное строение. Ион $(\text{PO}_3)^-$ не существует. Метафосфорные кислоты ядовиты, они образуются при нагревании ортофосфорной или пиродифосфорной кислоты.

Соли метафосфорной кислоты — метафосфаты: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$

Элементы подгруппы мышьяка. Гидриды As, Sb, Bi малоустойчивы и немногочисленны. Это связано с уменьшением в ряду As—Sb—Bi прочности связи Э—Э и Э—Н по сравнению с азотом и фосфором. От AsH_3 (арсин) к SbH_3 (стибин) и BiH_3 (висмутин) устойчивость падает, ядовитость газов возрастает.

Получают гидриды разложением металлидов кислотой, например:



Арсин (AsH_3) образуется при восстановлении любых соединений мышьяка водородом в момент выделения. Непосредственно за зоной нагрева стеклянной трубки при прохождении AsH_3 образуется характерное «черное зеркало» ($2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$). Оно показывает (проба на мышьяк Марша) наличие и количество мышьяка в исследуемом объекте (используется в судебной медицине).

Соединения с металлами для As, Sb и Bi менее характерны, чем для азота и фосфора. Однако известны аналогичные нитридам и фосфидам арсениды (Mg_3As_2), антимониды (Mg_3Sb_2) и висмутиды (Mg_3Bi_2). Металлиды щелочных и щелочно-земельных металлов имеют ионную структуру, для переходных металлов — это интерметаллические соединения.

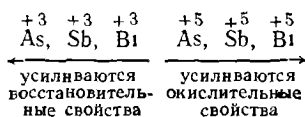
Для As, Sb и Bi характерны оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$ и гидроксиды. Все оксиды — твердые вещества, из них самый неустойчивый Bi_2O_5 . В воде As_2O_3 мало растворим, Sb_2O_3 и Bi_2O_3 практически нерастворимы.

При нагревании на воздухе мышьяк сгорает синеватым пламенем, образуя As_2O_3 (белый мышьяк) с характерным чесночным запахом. Белый мышьяк — сильный яд.

Sb_2O_3 — амфотерный оксид с некоторым преобладанием основных свойств. Он взаимодействует с сильными кислотами (H_2SO_4 , HCl) с образованием солей сурьмы (III) и с щелочами с образованием солей метасурьмянистой $HSbO_2$ или сурьмянистой H_3SbO_3 кислот. As_2O_3 слабо амфотерен, с преобладанием кислотных свойств. При действии щелочей получают соли мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 . Bi_2O_3 имеет основной характер и взаимодействует с кислотами с образованием солей висмута (III).

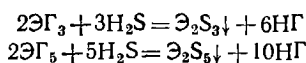
Оксиды элементов подгруппы мышьяка в высшей степени окисления +5 (As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5) являются кислотообразующими оксидами соответствующих кислот. Мышьяковая кислота H_3AsO_4 — твердое вещество, хорошо растворима в воде. По силе приближается к H_3PO_4 . Соли ее — арсенаты — по свойствам сходны с фосфатами. Известны также мета- и пиромышьяковая кислоты. Сурьмяная кислота существует только в водном растворе, однако соли ее — антимонаты M_3SbO_4 , $MSbO_3$ и др. — хорошо известны. Висмутовая кислота также не выделена в свободном состоянии, ее соли — висмутаты, например M_3BiO_4 , $MBiO_3$, известны.

Окислительно-восстановительная активность элементов подгруппы мышьяка в кислородных соединениях может быть выражена схемой

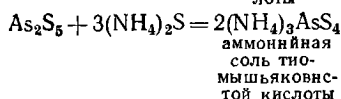
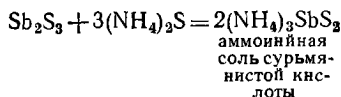
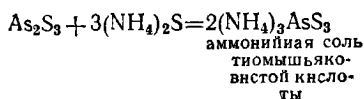


Наиболее сильные восстановительные свойства у H_3AsO_3 в щелочной среде. Окислительные свойства H_3AsO_4 и H_3SbO_4 проявляются лишь в кислой среде. H_3AsO_4 окисляет HI до I_2 , H_3SbO_4 окисляет даже HCl до свободного хлора. Производные висмута со степенью окисления +5 являются окислителями в кислой и щелочной средах и могут быть получены при действии сильных окислителей (Cl_2 , Vg_2 , $NaClO$, $Na_2S_2O_8$) на гидроксид висмута $Bi(OH)_3$ в концентрированном растворе щелочи. При этом образуются нерастворимые в воде $NaBiO_3$ или $KBiO_3$. Подобные висмутаты являются очень сильными окислителями.

Для элементов подгруппы мышьяка характерны с у л ь ф и д ы Э_2S_2 и Э_2S_5 для As и Sb. Все сульфиды — твердые порошки, нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Получают сульфиды из галогенидов:



Bi_2S_3 не взаимодействует с $(NH_4)_2S$, остальные сульфиды реагируют с образованием солей:



Соли тиомышьяковой и тиомышьяковистой кислот и соответствующих кислот сурьмы достаточно устойчивы в свободном состоянии и в растворе. Соли Na^+ , K^+ и NH_4^+ хорошо растворимы в воде. Свободные тиокислоты неустойчивы, поэтому при подкислении соответствующих тиосолей выпадают их сульфиды, например



Образование и распад тиосолей при подкислении с образованием соответствующих сульфидов находит широкое применение в качественном анализе.

15.3. Применение

Исключительно важное значение имеют минеральные удобрения, содержащие азот и фосфор — элементы, необходимые для роста и развития растений. Жидкий аммиак используют для приготовления азотных удобрений; насыщенные им растворы аммонийных солей имеют повышенное содержание азота. Хорошими удобрениями являются нитрат аммония NH_4NO_3 и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Широко применяются также KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Соли фосфорной кислоты — фосфаты — также нашли широкое применение в качестве удобрений. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет основу суперфосфата, а CaHPO_4 — преципитата. К смешанным азотнофосфорным удобрениям относятся аммофос — смесь $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (моноаммонийфосфат) с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (диаммонийфосфат) — и нитрофоска — тройное удобрение из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , хлорида (или сульфата) калия.

Азотная кислота используется для производства азотных удобрений, а также служит окислителем во многих химических процессах, применяется для получения целлюлозных лаков, киноплёнки, органических красителей, в производстве по нитрозному способу H_2SO_4 , а также для получения взрывчатых и других веществ.

Нитрат аммония NH_4NO_3 с горючими веществами образует взрывчатые смеси (аммоналы), которые используются для взрывных работ.

Широко применяется хлорид аммония (нашатырь) NH_4Cl — в красильном деле, в гальванических элементах, в паянии, лужении и т. д. В процессе паяния (при повышенной температуре) оксиды,

покрывающие поверхность металла, взаимодействуют с NH_4Cl ($\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$) и восстанавливаются или превращаются в хлориды, которые легко удаляются с поверхности. Поверхность, освобожденная от оксидных пленок, хорошо связывается с припоем (металлом или сплавом на основе свинца, олова, кадмия, никеля, меди и др.).

Красный фосфор в больших количествах расходуется в производстве спичек и фосфорорганических препаратов. Фосфор входит в состав некоторых полупроводников — GaP, InP, используется для образования дымовых завес (при горении фосфора), для получения термической H_3PO_4 .

Соединения мышьяка применяются в медицине. Микродозы мышьяка благотворно влияют на общий тонус организма. В сельском хозяйстве производные мышьяка используются в качестве инсектицидов (средств для уничтожения вредных насекомых). Мышьяк повышает твердость свинцовых сплавов и находит применение в производстве дроби.

Сурьма эффективней, чем мышьяк, повышает твердость мягких сплавов. Она используется для изготовления аккумуляторных пластин, оболочек кабелей телефонных проводов. «Типографский металл» (сплав сурьмы со свинцом) содержит от 5 до 30% сурьмы.

Некоторые соединения сурьмы — полупроводники. Так, антимонид индия имеет очень малую ширину запрещенной зоны, изменяет свою электрическую проводимость при освещении, чувствителен даже к длинным волнам.

Висмут применяется в производстве легкоплавких сплавов. Так, сплав Вуда содержит 50% висмута, 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd. Он плавится при 68°C (в стакане с горячим чаем).

Соединения висмута (III) нашли применение в медицине и ветеринарии.

ГЛАВА 16 ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ПОДГРУППЫ

16.1. Общая характеристика элементов

К *p*-элементам VIA-подгруппы периодической системы относятся типические элементы — кислород (O), сера (S) и элементы подгруппы селена — селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Характерные степени окисления элементов изменяются от -2 до $+4$ и $+6$. По химическим свойствам элементы VIA-подгруппы, кроме полония, неметаллы. В ряду O—S—Se—Te—Po увеличение радиусов атомов и соответственно уменьшение энергий ионизации (табл. 16.1) приводит к ослаблению неметаллических и появлению металлических свойств (Po).

Таблица 16.1

Свойство	O	S	Se	Te	Po
Атом: строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
радиус, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	—
ионизационный потенциал $\Theta^0 \rightarrow \Theta^+$, эВ	13,61	10,36	9,75	9,01	8,43
Простое вещество: т. пл., °C	$-218,8$	112,8 (ромб.)	220	450	254
т кип., °C	183,0	444,6	685	990	962
плотность, г/см ³	1,27 (тв.)	2,06 (ромб.)	4,80 (гекс.)	6,24 (гекс.)	9,3

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона и две неподеленные электронные пары, что указывает на способность кислорода образовывать четыре ковалентные связи. Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, степень окисления кислорода в подавляющем большинстве соединений принимается равной -2 .

В отличие от кислорода у серы валентными являются и *3d*-орбитали, что соответствует увеличению числа непарных электронов. При возбуждении атома серы возможны переходы *s*- и *p*-электронов на *d*-орбиталь и даже на *4s*-орбиталь. Например, переход $3s^2 3p^4 \rightarrow 3s^2 3p^3 4s$ требует затраты 627 кДж/моль, что на 250,8 кДж/моль меньше, чем у кислорода. Поэтому для серы характерно более

высокое координационное число и более широкий спектр степеней окисления: -2 , $+4$ и $+6$.

По мере увеличения размеров атомов при переходе от S к Se—Te и Po в образовании σ - и π -связей все большую роль начинают играть d - и даже $4f$ -орбитали (для Po).

Содержание в земной коре. Кислород — самый распространенный элемент на Земле (47 мас. долей, %). Он состоит из трех стабильных изотопов: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Вследствие количественного преобладания и большой химической активности кислород предопределяет форму существования на Земле большинства элементов.

Сера также довольно распространена на Земле (0,1 мас. доли, %). Естественные изотопы: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S . Искусственно получены β -радиоактивные изотопы ^{34}S и ^{37}S . Формы нахождения серы в природе многообразны. Сравнительно редко встречаются ее самородные месторождения. Основная масса серы связана с металлами в составе различных минералов, которые могут быть представлены как две большие группы: сульфидные и сульфатные. Наиболее часто встречаются сульфиды.

Кроме того, соединения серы обычно присутствуют в вулканических газах и в воде некоторых минеральных источников. Сера относится к числу элементов, необходимых для органического мира, являясь составной частью белков.

Селен и теллур — рассеянные элементы, а полоний — редкий элемент. Природный селен состоит из 6 устойчивых изотопов, теллур — из семи. Полоний стабильных изотопов не имеет. Для него известно свыше 20 радиоактивных изотопов.

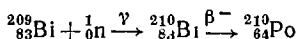
Собственные минералы селена и теллура встречаются крайне редко. Для них наиболее характерно совместное нахождение с такими металлами, как Cu, Pb, Hg, Ag и Au. Следы селена присутствуют во многих природных сульфидах, например в железном колчедане, цинковой обманке.

Получение. В промышленности кислород получают перегонкой жидкого воздуха, а кислород повышенной чистоты — электролизом воды.

Серу главным образом выплавляют из горных пород, в которых она содержится в самородном состоянии. Все большее значение приобретает способ выделения серы из водяного и генераторного газов, а также из дымовых.

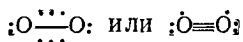
Селен и теллур обычно добывают из отходов (шламов) электролизных ванн при рафинировании черновой меди.

Исходным сырьем для получения полония служит висмут-209. В атомных реакторах его бомбардируют потоком нейтронов:



Простые вещества. Кислород O_2 в обычных условиях — бесцветный газ; жидкий кислород имеет голубую окраску. Растворимость кислорода в воде небольшая: 100 объемов H_2O при 20°C поглощает 3,1 объема O_2 . Молекула O_2 парамагнитна, порядок связи в ней равен двум (см. 5.3). Строение молекулы O_2 можно

передать следующими электронными структурными формулами:



Молекула O_2 весьма устойчива, ее энергия диссоциации равна 494 кДж/моль. По химической активности кислород уступает только галогенам.

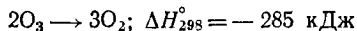
У кислорода в твердом состоянии (ниже -219°C) зафиксированы α -, β - и γ -модификации с температурами перехода -229 и -249°C .

Аллотропическую модификацию кислорода — озон O_3 — можно рассматривать как соединение кислорода в степени окисления $+4$. Озону приписывают следующую структурную формулу:



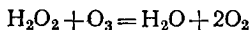
Вследствие делокализации π -связи и зарядов оба концевых атома кислорода в O_3 одинаковы, а также одинаковы длины связей $O-O$ ($0,1278$ нм).

Озон — синий газ, т. пл. $-192,7^\circ\text{C}$, т. кип. $-111,9^\circ\text{C}$, токсичен и взрывчат (жидкий и твердый), растворяется в воде лучше, чем кислород. Молекула O_3 диамагнитна и обладает некоторой полярностью ($\mu = 1,77 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). В химическом отношении O_3 характеризуется нестойкостью, особенно при наличии примесей и при нагревании до 100°C :

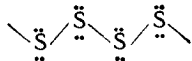


и сильным окислительным действием. O_3 окисляет все металлы, кроме Au и группы Pt.

В реакции с пероксидом водорода H_2O_2 озон выступает как восстановитель:



Сера значительно отличается от кислорода своей способностью образовывать гомоцепи, имеющие зигзагообразную форму, устойчивость которых повышается за счет возможного возникновения дополнительных π -связей



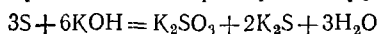
по дативному механизму. Наиболее стабильны циклические молекулы S_8 .

Сера имеет несколько модификаций. При обычных условиях она образует хрупкие желтые ромбические кристаллы (см. табл. 16.1), хорошо растворяющиеся в сероуглероде и бензоле. При температуре выше $94,5^\circ\text{C}$ устойчивы кристаллы моноклинной серы плотностью $1,96$ г/см³, т. пл. $119,3^\circ\text{C}$. Кристаллы ромбической и моноклинной серы отличаются взаимной ориентацией колец S_8

(структурой). В парах серы с повышением температуры число атомов в молекуле уменьшается: S_8 , S_6 , S_4 и S_2 .

Пластическая сера — коричневая липкая растягивающаяся масса — может быть получена при выливании струйкой нагретой примерно до кипения серы в холодную воду. Через час-два она вновь превращается в ромбическую серу.

При нагревании сера довольно легко окисляется кислородом, галогенами, при сплавлении взаимодействует с металлами. Сера с водой и разбавленными кислотами не реагирует. При кипячении в щелочных растворах она диспропорционирует:



Селен, теллур, полоний. В ряду Se—Te—Po уменьшаются неметаллические свойства простых веществ. Po имеет уже явно выраженный вид металла и по физическим свойствам более похож на Bi, Pb, чем на Te.

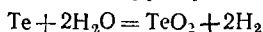
Селен, как и сера, имеет несколько аллотропных модификаций, обладающих различной внутренней структурой. Самой устойчивой из них является серый селен, образованный бесконечными спиральными цепями его атомов, уложенными в кристаллах параллельно друг другу. Две другие модификации по отношению к серому селену метастабильны. Серый селен является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ.

У теллура две основные модификации — порошкообразная темно-коричневая (аморфная) и металлоподобная серебристо-белая — слагаются из бесконечных спиральных цепей атомов. Переход коричневой формы в металлоподобную осуществляется только при нагревании. Работа выхода электрона из металлоподобной формы равна 4,7 эВ.

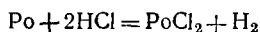
Для полония известны две аллотропические модификации ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), переходящие друг в друга при разных температурах.

В ряду S—Se—Te—Po структурные изменения и ослабление ковалентности связи Э—Э соответствуют изменению электрических свойств: сера — диэлектрик, селен и теллур — полупроводники, а полоний обладает металлической проводимостью.

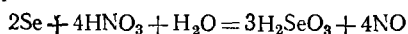
От S к Se, Te и Po уменьшается окислительная и возрастает восстановительная активность. При нагревании Se, Te и Po легко окисляются кислородом, галогенами, при сплавлении взаимодействуют с металлами. Селен с водой и разбавленными кислотами не реагирует, в то время как теллур при 100 °C окисляется водой:



а полоний реагирует с соляной кислотой как типичный металл:



Селен и теллур окисляются азотной кислотой до соответствующих кислот, например

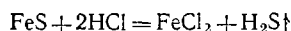


Полоний окисляется до соли $Po(NO_3)_4$.

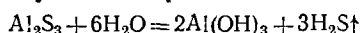
16.2. Соединения элементов VIA-подгруппы

Кислород. Самый распространенный и вместе с тем самый необычный оксид (см. гл. 10) — вода H_2O . Интересны пероксиды, надпероксиды и озониды (см. гл. 10; 11.2 и 12.2). Многочисленны и разнообразны по свойствам оксиды *d*-элементов.

Сер а. Молекула сероводорода H_2S имеет угловую форму, $\angle \text{HSH} = 92^\circ$, $d_{\text{S-H}} = 0,133$ нм, способность образовывать водородные связи выражена слабее, чем в H_2O . В обычных условиях H_2S — газ с неприятным запахом, т. пл. — $85,6^\circ$, т. кип. — $60,75^\circ \text{C}$, ядовит. В лаборатории H_2S получают в аппарате Киппа действием разбавленной HCl на FeS :

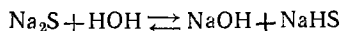


Очищенный H_2S получают гидролизом Al_2S_3 :



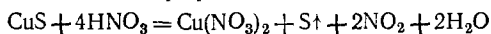
Сероводород обладает восстановительными свойствами, реагирует со многими окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 и др.). H_2S растворяется в воде: 1 объем воды при обычных условиях поглощает около 3 объемов сероводорода. В водном растворе H_2S ведет себя, как весьма слабая кислота ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$). Соли ее называются сульфидами.

Поскольку H_2S — двухосновная кислота, от нее производятся два ряда сульфидов: кислые, или гидросульфиды, и нормальные сульфиды. Сульфиды по своим свойствам весьма разнообразны. Все кислые сульфиды хорошо растворимы в воде. По свойствам нормальные сульфиды можно разделить на три большие группы. Первая — это растворимые в воде сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов. В водных растворах они очень сильно гидролизуются:

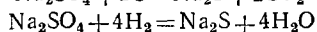
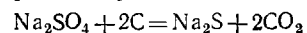


поэтому их растворы имеют сильнощелочную реакцию. Вторая группа сульфидов не растворяется в воде, но взаимодействует с разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4).

Третья группа сульфидов может быть разрушена только при взаимодействии с концентрированной HNO_3 :



Сульфиды, как и сероводород, обладают восстановительными свойствами. Наибольшее практическое значение из сульфидов имеет Na_2S . Его получают из Na_2SO_4 путем восстановления углем при 1000°C или водородом при 600°C :

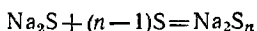


Многие сульфиды растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов, образуя тиосоли, которые можно рассматривать как соли, аналогичные солям кислородных кислот, содержащих вместо

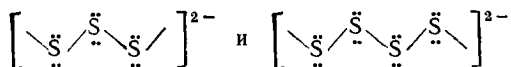
кислорода серу:



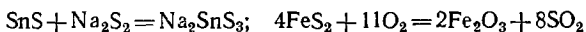
Кроме сульфидов для серы характерно образование многочисленных персульфидов (полисульфидов) типа M_2S_n . Последние получают при взаимодействии серы с концентрированными растворами основного сульфида:



Персульфид-радикалы S_3^{2-} и S_4^{2-} имеют цепочечное строение:



Получены многочисленные персульфиды водорода, называемые сульфанами. Они образуются при вливании концентрированного раствора полисульфида в избыток HCl (разб.) и устойчивы только в кислой среде. Персульфид водорода H_2S_2 — аналог пероксида водорода, BaS_2 — аналог BaO_2 . Персульфиды встречаются в природе. Например, широко распространенный минерал пирит FeS_2 . Персульфиды проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:

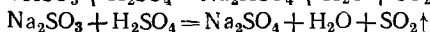
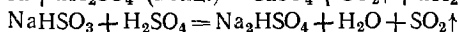
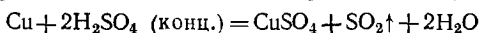


Из полисульфидов наибольшее применение имеют полисульфиды аммония и натрия. Смесь полисульфидов натрия известна под названием серная печень. Ее получают сплавлением с серой.

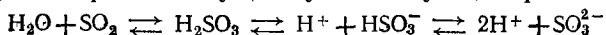
Оксиды серы S_2O , SO , S_2O_7 , SO_2 , SO_3 и др. Важнейшие из них SO_2 и SO_3 . Оксид серы (IV) SO_2 (сернистый газ) имеет электронное строение, аналогичное строению молекул озона. Атом серы имеет sp^2 -гибридное состояние, $d(\text{S}-\text{O})=0,143$ нм, $\angle \text{OSO}=119,5^\circ$. SO_3 — бесцветный газ с резким запахом горячей серы, т. пл. -75°C , т. кип. -10°C , ядовит. Хорошо растворим в воде: 1 объем воды растворяет 40 объемов SO_2 (20°C). При испарении жидкого SO_2 происходит сильное понижение температуры (до -50°C). Жидкий SO_2 — сильно ионизирующий растворитель.

Диоксид серы получают обжигом пирита FeS_2 или при горении элементарной серы. Извлекают его также из отходящих газов металлургических и других предприятий. Это является важной проблемой защиты окружающей среды от вредных выбросов и представляет экономический интерес, так как SO_2 можно переработать в H_2SO_4 .

В лаборатории SO_2 получают по уравнениям реакций:

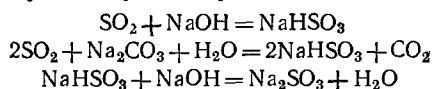


Сернистая кислота H_2SO_3 — неустойчивая, $K_1=2 \cdot 10^{-2}$; $K_2=6 \cdot 10^{-8}$, в свободном состоянии не выделена. В водном растворе SO_2 одновременно существуют следующие равновесия:

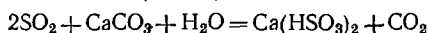


H_2SO_3 в таких растворах содержится в очень небольших количествах.

В соответствии с двухосновностью сернистой кислоты известны кислые сульфиты (гидросульфиты) и нормальные сульфиты. Почти все гидросульфиты устойчивы только в растворах. Соли можно получить, используя следующие реакции:



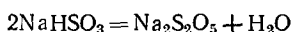
Хорошо растворимы лишь средние сульфиты щелочных металлов. Сульфиты щелочно-земельных металлов труднорастворимы, но легко растворяются их гидросульфиты. Большое практическое значение из солей сернистой кислоты имеет известный только в растворе гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$:



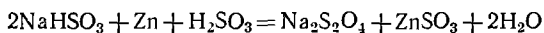
При взаимодействии с сильными восстановителями SO_2 может проявлять окислительные свойства:



Из гидросульфитов при слабом нагревании могут быть получены пиросульфиты:



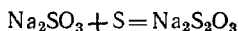
В процессе восстановления гидросульфитов в кислом растворе Zn происходит образование солей неустойчивой дитионистой кислоты:



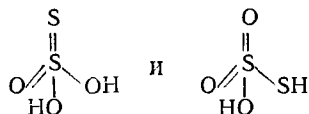
Дитионит натрия — сильный восстановитель, окисляется в сульфит и сульфат, раствор его поглощает кислород.

Наиболее характерны для H_2SO_3 и ее солей сильные восстановительные свойства. В водных растворах H_2SO_3 и ее соли окисляются кислородом воздуха, галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2), KMnO_4 и другими до H_2SO_4 и сульфатов.

При кипячении раствора сульфита натрия с порошкообразной серой образуется соль тиосерной кислоты:

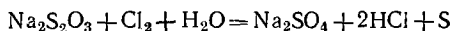


Тиосерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечают структуры:

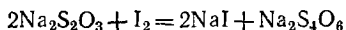


В обеих формах атомы серы имеют степень окисления $+6$ и -2 . $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — непрочная двухосновная кислота, соли ее — тиосульфаты — вполне устойчивы, бесцветны и хорошо растворимы в воде. Наибольшее практическое значение имеет тиосульфат натрия

(гипосульфит) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Будучи энергичными восстановителями тиосульфаты окисляются:

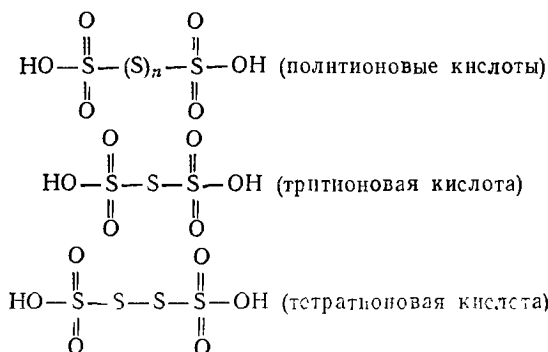


Реакция тиосульфата с иодом, сравнительно слабым окислителем, протекает с образованием соли тетраионовой кислоты — тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:

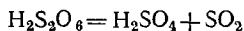


Эта реакция используется в аналитической химии в одном из методов титриметрического анализа — иодометрии.

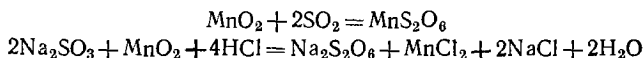
Полиитионовые кислоты имеют общую формулу $\text{H}_2(\text{S})_n\text{O}_6$, где n может достигать 6. Атомы серы в этих кислотах непосредственно связаны друг с другом, образуя цепочку. По своему строению полиитионовые кислоты близки к полисульфидам:



В водных растворах полиитионовые кислоты сильно диссоциированы, но сами по себе они малоустойчивы и гидролитически разлагаются с образованием H_2SO_4 , H_2SO_3 и S. Несколько отличается от всех полиитионовых кислот дитионовая кислота. Она известна лишь в растворе и при высокой концентрации диспропорционирует:



Среди продуктов взаимодействия SO_2 и H_2S она не содержится. Ее получают при воздействии на ее соли серной кислоты. Дитионаты образуются по реакциям типа:

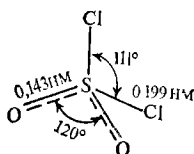


По отношению к окислителям дитионовая кислота значительно устойчивее, чем все остальные члены ряда. Соли ее большей частью хорошо растворимы в воде.

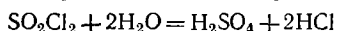
Процессы, связанные с повышением степени окисления серы, в самом SO_2 протекают несколько труднее. Из них наиболее важен процесс взаимодействия с Cl_2 и SO_2 :



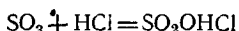
В результате этой реакции, которая протекает на солнечном свете и при участии катализатора, образуется диоксидхлорид серы (сульфурилхлорид):



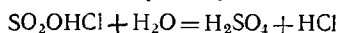
Это бесцветная жидкость с резким неприятным запахом, плотностью 1,7 г/см³, т. кип. +69 °С, т. пл. —54 °С. Горячей водой сульфурилхлорид легко гидролизуется с образованием двух кислот:



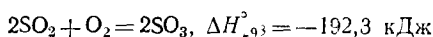
- Его можно рассматривать как H_2SO_4 , в которой оба гидроксила заменены на хлор. Если в серной кислоте только один гидроксил заменен на хлор, то образуется хлорсульфоновая кислота (SO_2OHCl), бесцветная, сильно дымящая на воздухе и резко пахнущая жидкость и плотностью 1,7 г/см³, т. кип. 155 °С. Ее можно получить по реакции



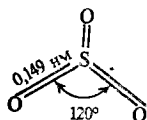
Хлорсульфоновая кислота гидролизуется:



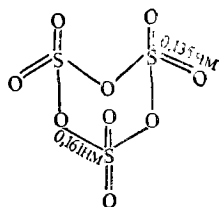
SO_2 с кислородом взаимодействует труднее, чем с хлором; реакция протекает с заметной скоростью при достаточно высоких температурах и при участии катализатора:



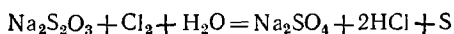
Молекула триоксида серы SO_3 в газообразном состоянии имеет строение плоского треугольника, в котором атомы серы связаны с атомами кислорода при помощи $p\pi-p\pi$ - и $p\pi-d\pi$ -связей:



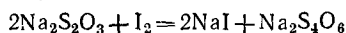
При конденсации паров SO_3 образуется летучая жидкость (т. кип. 44,8 °С), состоящая преимущественно из циклических тримерных молекул (SO_3)₃:



(гипосульфит) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Будучи энергичными восстановителями тиосульфаты окисляются:

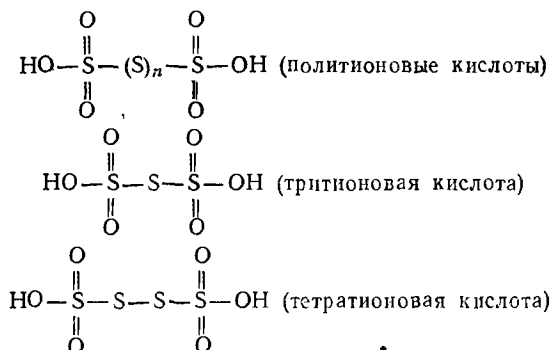


Реакция тиосульфата с иодом, сравнительно слабым окислителем, протекает с образованием соли тетраионовой кислоты — тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:

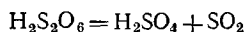


Эта реакция используется в аналитической химии в одном из методов титриметрического анализа — иодометрии.

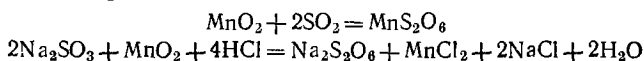
Полиитионовые кислоты имеют общую формулу $\text{H}_2(\text{S})_n\text{O}_6$, где n может достигать 6. Атомы серы в этих кислотах непосредственно связаны друг с другом, образуя цепочку. По своему строению полиитионовые кислоты близки к полисульфидам:



В водных растворах полиитионовые кислоты сильно диссоциированы, но сами по себе они малоустойчивы и гидролитически разлагаются с образованием H_2SO_4 , H_2SO_3 и S . Несколько отличается от всех полиитионовых кислот дитионовая кислота. Она известна лишь в растворе и при высокой концентрации диспропорционирует:

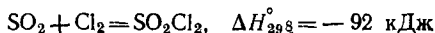


Среди продуктов взаимодействия SO_2 и H_2S она не содержится. Ее получают при воздействии на ее соли серной кислоты. Дитионаты образуются по реакциям типа:

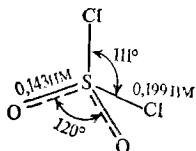


По отношению к окислителям дитионовая кислота значительно устойчивее, чем все остальные члены ряда. Соли ее большей частью хорошо растворимы в воде.

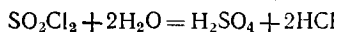
Процессы, связанные с повышением степени окисления серы, в самом SO_2 протекают несколько труднее. Из них наиболее важен процесс взаимодействия с Cl_2 и SO_2 :



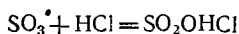
В результате этой реакции, которая протекает на солнечном свете и при участии катализатора, образуется диоксидхлорид серы (сульфурилхлорид):



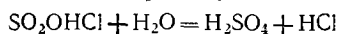
Это бесцветная жидкость с резким неприятным запахом, плотностью $1,7 \text{ г/см}^3$, т. кип. $+69^\circ\text{C}$, т. пл. -54°C . Горячей водой сульфурилхлорид легко гидролизуется с образованием двух кислот:



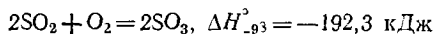
Его можно рассматривать как H_2SO_4 , в которой оба гидроксила заменены на хлор. Если в серной кислоте только один гидроксил замещен на хлор, то образуется хлорсульфоновая кислота (SO_2OHCl), бесцветная, сильно дымящая на воздухе и резко пахнущая жидкость плотностью $1,7 \text{ г/см}^3$, т. кип. 155°C . Ее можно получить по реакции



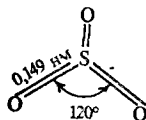
Хлорсульфоновая кислота гидролизуется:



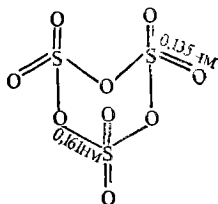
SO_2 с кислородом взаимодействует труднее, чем с хлором; реакция протекает с заметной скоростью при достаточно высоких температурах и при участии катализатора:



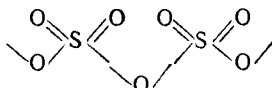
Молекула триоксида серы SO_3 в газообразном состоянии имеет строение плоского треугольника, в котором атомы серы связаны с атомами кислорода при помощи pp - pp - и pp - dp -связей:



При конденсации паров SO_3 образуется летучая жидкость (т. кип. $44,8^\circ\text{C}$), состоящая преимущественно из циклических тримерных молекул (SO_3)₃:



При охлаждении она затвердевает в прозрачную массу (льдовидная модификация $\gamma\text{-SO}_3$). Если SO_3 долго хранить при температуре ниже 25°C , то она переходит в другую модификацию ($\beta\text{-SO}_3$), состоящую из белых шелковистых сплетающихся в виде войлока игл. Эта асбестообразная модификация имеет более высокую температуру плавления, чем льдообразная. Она состоит из зигзагообразных цепей $(\text{SO}_3)_\infty$:



Существует и третья, еще более тугоплавкая модификация ($\alpha\text{-SO}_3$), которая получается в чистом состоянии только в особых условиях. Обычно приходится иметь дело со смесью различных модификаций SO_3 .

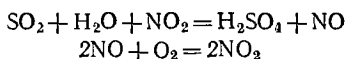
Триоксид серы координационно ненасыщен, склонен к реакциям присоединения. Бурно реагирует с водой, образуя H_2SO_4 :



Эта реакция лежит в основе промышленных методов производства серной кислоты.

По контактному методу H_2SO_4 получают окислением кислородом воздуха SO_2 в SO_3 и поглощением последнего концентрированной серной кислотой, а не водой, так как при поглощении водой значительная часть H_2SO_4 образуется в виде тумана. Большинство контактных заводов в настоящее время работает не с платиновыми, а со значительно более дешевыми ванадиевыми катализаторами Г. К. Борескова (V_2O_5 , Ag_3VO_4 , см. 7.2), активность которых при реакции образования SO_3 также весьма велика. Концентрированную 98%-ную серную кислоту получают почти исключительно контактным методом.

Нитрозный метод получения H_2SO_4 был впервые применен в середине XVIII в. Его химическая сущность выражается следующими уравнениями:



Как видно из первого уравнения, NO_2 окисляет SO_2 , восстанавливаясь при этом до NO , который при взаимодействии с кислородом воздуха согласно второму уравнению вновь превращается в NO_2 . Таким образом, NO играет роль переносчика кислорода, т. е. является по существу катализатором реакции окисления SO_2 кислородом воздуха. Получаемая 76%-ная нитрозная H_2SO_4 обычно загрязнена различными примесями. Основным потребителем этой кислоты является производство минеральных удобрений.

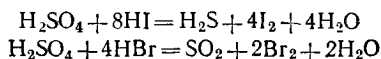
Серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллическую массу при $+10,6^\circ\text{C}$. Чистая 100%-ная серная кислота (моногидрат) плотностью $1,836 \text{ г/см}^3$ почти не проводит электрический ток. Максимальной электрической про-

годимостью обладает 30%-ный раствор H_2SO_4 . Серная кислота — двухосновная сильная кислота. Поступающая в продажу концентрированная серная кислота имеет плотность $1,87 \text{ г/см}^3$ и содержит около 98% моногидрата. Такая кислота кипит без изменения состава при 338°C .

В холодной серной кислоте Fe, Al, Cr устойчивы; они пассивируются за счет образования оксидной пленки.

Концентрированная холодная H_2SO_4 на легкие металлы (плотностью $<5 \text{ г/см}^3$) действует с образованием соли, сероводорода и воды; тяжелые металлы реагируют с нею медленно или совсем не реагируют, как, например, Fe, Cr и др. Горячая концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами, за исключением платиновых. В зависимости от активности металла она может восстанавливаться до SO_2 , S или H_2S , металлы при этом переходят в высшую степень окисления.

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами водород не выделяется — окислителем здесь является $+6$ [S]. H_2SO_4 при этом восстанавливается обычно до SO_2 . Наиболее сильными восстановителями она может быть восстановлена до 0 S или $^{-2}$ [S]. H_2SO_4 окисляет HI и HBr, но практически не окисляет HCl:



Разбавленная $+1$ H_2SO_4 (окислитель $+1$ H) взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода. Свинец практически с нею не реагирует (поверхность металла экранирует образующийся мало растворимый $PbSO_4$).

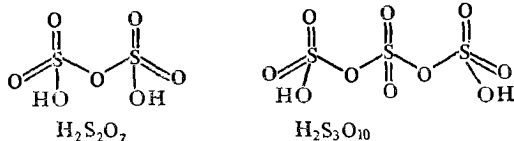
H_2SO_4 как двухосновная кислота дает два ряда солей: нормальные (сульфаты) и кислые (гидросульфаты), причем последние в твердом состоянии выделены лишь для немногих самых активных металлов (Na, K и др.).

Многие сульфаты бесцветны, хорошо кристаллизуются и легко растворимы в воде. Малорастворим $CaSO_4$, еще менее растворимы $SrSO_4$, $PbSO_4$ и $BaSO_4$. Многие сульфаты содержат кристаллизационную воду: глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, алебастр $2CaSO_4 \cdot H_2O$, медный купорос $CuSO_4 \cdot 2H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Серная кислота образует двойные соли типа $\text{Э}_1\text{Э}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Э_1 —Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ и Tl; Э_2 — Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V); они называются квасцами: $KAl(\text{SO}_4)_2 \cdot 12H_2O$; $KCr(\text{SO}_4)_2 \cdot 12H_2O$.

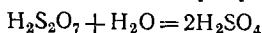
По отношению к нагреванию сульфаты можно подразделить на две группы. Одни из них (соли K, Na, Ba) не разлагаются даже при 1000°C , другие (соли Cu, Al, Fe) распадаются на оксид металла и SO_3 при гораздо более низких температурах.

Серная кислота очень легко растворяет оксид серы (VI) в любых соотношениях. При этом образуется целая гамма полисерных кислот общей формулы $H_2SO_4 \cdot xSO_3$. При $x=1$ образуются бесцветные

кристаллы пиросерной кислоты ($H_2S_2O_7$), соли которой называются пирсульфатами ($K_2S_2O_7$). Строение полисерных кислот:

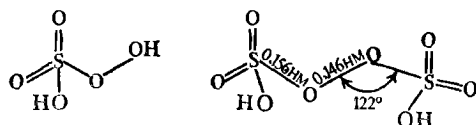


аналогично $H_2S_4O_{13}$. При взаимодействии с водой связи S—O—S разрываются и полисерные кислоты превращаются в H_2SO_4 :



Смесь полисерных кислот с серной кислотой — густая маслянистая жидкость, дымящая на воздухе, имеет техническое название *олсум*.

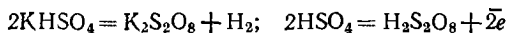
К пероксокислотам серы относятся H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$:



Пероксосерная
кислота
(кислота Каро)

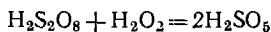
Пероксодисерная
кислота

Обе кислоты являются производными пероксида водорода. Пероксодисерная кислота получается, если концентрированный раствор гидросульфата калия или H_2SO_4 подвергнуть электролизу. Суммарно процесс можно записать:



$K_2S_2O_8$ — пероксосульфат калия, малорастворим в воде и легко из раствора осаждается.

При взаимодействии $H_2S_2O_8$ с концентрированным H_2O_2 может быть получена пероксосерная кислота:

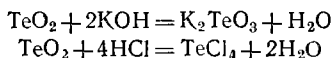


Кислота $H_2S_2O_8$ — бесцветные кристаллы, плавящиеся с разложением при $65^\circ C$. Она обладает сильными окислительными свойствами: обугливает бумагу, сахар и даже парафин. Кислота H_2SO_5 — твердое гигроскопичное вещество с т. пл. $45^\circ C$, является более сильным окислителем, чем $H_2S_2O_8$; например, взаимодействие H_2SO_5 с бензолом протекает со взрывом. Соли H_2SO_5 малоустойчивы. Соли $H_2S_2O_8$ называются пероксосульфатами (персульфатами), они обладают сильными окислительными свойствами. Под действием пероксосульфатов из растворов солей марганца (II), свинца (II), никеля (II) и кобальта (II) осаждаются высшие оксиды этих металлов, соли хрома (III) переходят в хроматы. В сухом состоянии пероксосульфаты совершенно устойчивы, все они хорошо растворимы в воде.

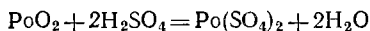
Селен, теллур, полоний. Водородные соединения (гидриды) — селеноводород H_2Se , теллуrowодород H_2Te и полонийводород H_2Po — сходны по строению молекул с H_2S . Это бесцветные газы с неприятным запахом, ядовиты, растворимость их в воде близка к растворимости H_2S . В отличие от H_2O и H_2S гидриды Se, Te и Po эндотермичны. В ряду $H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te—H_2Po$ возрастают ионные радиусы Ξ^{2-} . Вследствие этого увеличивается длина и уменьшается энергия связи $\Xi—H$, что приводит к падению устойчивости гидридов. H_2Se устойчив к нагреванию, тогда как H_2Te и H_2Po легко разлагаются на элементы. Водные растворы $H_2\Xi$ — слабые кислоты. В ряду $H_2S—H_2Se—H_2Te—H_2Po$ сила кислот несколько увеличивается, в этом же ряду возрастает их восстановительная активность.

Соли водородных соединений $H_2\Xi$ — селениды, теллуриды, полонииды — сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде и взаимодействия с кислотами. Получены аналогичные полисульфидам полиселениды и полителлуриды. Селен, теллур и полоний, подобно сере, образуют оксиды ΞO_2 и ΞO_3 . Диоксиды SeO_2 , TeO_2 и PoO_2 в отличие от SO_2 , — твердые вещества.

В ряду $SO_2—SeO_2—TeO_2—PoO_2$ отчетливо наблюдается ослабление кислотных свойств. Это проявляется, в частности, в резком падении растворимости в воде при переходе от SO_2 к TeO_2 . Растворимость SeO_2 в воде та же, что и SO_2 (40 : 1), TeO_2 в воде растворяется очень плохо (1 : 150 000). Если SeO_2 — кислотный оксид, то TeO_2 — амфотерен, PoO_2 — слабо амфотерен, TeO_2 взаимодействует со щелочами и кислотами:



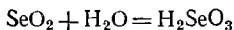
Диоксид полония со щелочами реагирует только при сплавлении, а с кислотами взаимодействует как основной оксид:



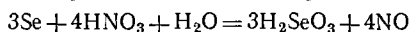
Указанным оксидам соответствуют кислоты: H_2SeO_3 — селенистая, H_2TeO_3 — теллуристая и $PoO(OH)_2$ — оксогидроксид полония.

В ряду $H_2SO_3—H_2SeO_3—H_2TeO_3$ сила кислот падает.

Селенистая кислота может быть получена при взаимодействии оксида с H_2O :



Свободная селенистая кислота также может быть получена растворением порошкообразного селена в разбавленной HNO_3 :



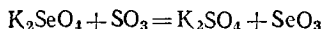
При упаривании раствора она выделяется в виде бесцветного кристаллогидрата, расплывающегося во влажном воздухе и постепенно выветривающегося в сухом. H_2SeO_3 устойчива ниже $70^\circ C$, а выше этой температуры распадается на SeO_2 и H_2O даже в растворе. Теллуристая кислота получена в виде кристаллогидрата с переменным содержанием воды $H_2TeO_3 \cdot xH_2O$. Она обладает амфотерными

свойствами, но кислотная функция ее выражена значительно сильнее основной. Теллуристая кислота склонна к полимеризации.

Соли указанных кислот называются селенитами, теллуритами. Они могут быть получены при взаимодействии растворов кислот со щелочами (селениты) или при сплавлении соответствующих оксидов со щелочами (особенно теллуриды). Селениты и теллуриды, как правило, бесцветны. По растворимости в воде селениты сходны с сульфитами. Из теллуридов в воде хорошо растворимы лишь соли натрия и калия и некоторых других активных одновалентных металлов.

Если для соединения серы со степенью окисления +4 более характерны восстановительные свойства, то для Se (+4) и Te (+4) преобладают окислительные свойства. Они довольно легко восстанавливаются до элементарных селена и теллура. Селенистая кислота окисляет SO_2 и ион I^- , но не способна окислить ион Br^- . Окислительные свойства теллуристой кислоты выражены несколько слабее, чем селенистой. Перевод соединений селена и теллура со степенью окисления +4 в +6 может быть осуществлен лишь действием сильных окислителей.

Высшие кислородные соединения SeO_3 и TeO_3 , подобно SO_3 , представляют собой солеобразующие оксиды селеновой H_2SeO_4 и теллуровой H_2TeO_4 кислот. PoO_3 получить не удалось. SeO_3 хорошо растворим в воде, TeO_3 в воде практически не растворяется. SeO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 121°C , его можно получить при кипячении раствора K_2SeO_4 с жидким SO_3 по уравнению



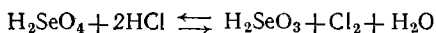
Получить SeO_3 обезвоживанием H_2SeO_4 не удалось. Желтый TeO_3 может быть получен обезвоживанием H_2TeO_4 при $300\text{—}350^\circ\text{C}$.

Все указанные оксиды — сильные окислители. SeO_3 обладает настолько сильными окислительными свойствами, что окисляет HCl до свободного хлора даже при охлаждении, а TeO_3 — при нагревании.

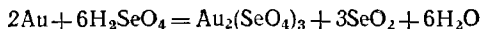
Селеновая кислота по силе ($K_1=1\cdot 10^{-2}$) и гигроскопичности близка к серной, а теллуровая значительно слабее ($K_1=2\cdot 10^{-6}$). Селеновую кислоту получают при взаимодействии оксида SeO_3 с H_2O , а теллутовую — лишь при взаимодействии элементарного теллура с 30%-ным H_2O_2 при нагревании. Для теллура более характерна ортотеллуровая кислота $\text{H}_2\text{TeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_6TeO_6), которая выделяется из раствора при температуре 10°C . Она сходна с соответствующей сурьмяной кислотой. Соли указанных кислот называются селенатами и теллуратами. Селенаты по свойствам похожи на соответствующие сульфаты, но теллураты значительно отличаются от них. Например, BaTeO_4 легко растворяется в соляной кислоте и выделяется из раствора с кристаллизационной водой. В воде растворяются лишь теллураты наиболее активных металлов. Для теллура известны соли состава M_2TeO_4 и M_6TeO_6 .

H_2SeO_4 и H_6TeO_6 — сильные окислители, причем H_2SeO_4 , как окислитель, сильнее, чем H_6TeO_6 . Кислота H_2SeO_4 окисляет концент-

рированную HCl:



Смесь H_2SeO_4 с концентрированной HCl — сильнейший окислитель (за счет образования атомарного хлора), растворяет золото и платину. Селеновая кислота с платиной не реагирует, но при нагревании растворяет золото:



16.3. Применение

Кислород находит очень широкое применение. Его используют в газовых горелках (водородно-кислородной — температура пламени $>2000^\circ$ — и ацетилено-кислородной). Пламенем этих горелок пользуются для сварки и резки металлов, плавления платины, кварца и других тугоплавких материалов. Жидкий кислород используют для приготовления взрывчатых веществ, для создания низких температур, для очистки трудносжижающихся газов. В медицине вдыхание чистого кислорода иногда назначают при отравлениях и некоторых тяжелых заболеваниях. Очень большое практическое значение имеет использование кислорода (чаще обогащенного им воздуха) для интенсификации ряда важнейших производственных процессов металлургической и химической промышленности. Огромна роль кислорода в природе.

Практическое применение озона основано на его сильном окисляющем и стерилизующем действии. Под действием озона погибают не только бактерии, но и грибковые образования и вирусы. Озонированным воздухом пользуются для дезинфекции помещений, стерилизации питьевой воды, кондиционирования воздуха. Озон представляет большой интерес для реактивной техники.

Водные растворы пероксида водорода широко используют для отбеливания различных материалов. Пероксид водорода применяют как окислитель ракетного топлива.

Сульфид натрия используют как восстановитель для органических нитросоединений, например при производстве серных красителей, а также при дублении кож.

Полисульфиды аммония применяют для воронения стали, а серную печень — в кожевенной промышленности для дубления кож.

Хлорид серы (S_2Cl_2) используется в резиновой промышленности как растворитель серы при холодной вулканизации каучука для различных мелких изделий. Гораздо большее значение имеет горячая вулканизация, осуществляемая при 143°C с помощью элементарной серы.

Промышленными потребителями серы являются самые различные производства: сернокислотное, бумажное, резиновое, спичечное и др. Сера широко используется для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в пиротехнике и отчасти в медицине. Большое применение имеют и соединения серы.

SO_2 применяется для беления соломы, шерсти, шелка, получения $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфитный щелок, применяется в целлюлозной промышленности для извлечения лигнина).

Сульфурилхлорид и хлорсульфоновая кислота применяются в качестве дегазаторов стойких отравляющих веществ и дымообразователей, а также при синтезе органических веществ, главным образом красок.

Особенно велико техническое применение серной кислоты. Можно сказать, что H_2SO_4 — хлеб химии. Она применяется в производстве удобрений, в военной промышленности, для получения других кислот (H_3PO_4 , HCl , HNO_3), в нефтяной и металлургической промышленности, в органическом синтезе. Широко используются и соли серной кислоты.

Из тиосульфатов наибольшее применение имеет $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гипосульфит натрия). Эта соль используется в фотографии и медицине.

Селен применяется главным образом в полупроводниковой технике (изготовление выпрямителей переменного тока и др.). Он используется в стекольной промышленности для получения стекла рубинового цвета, при вулканизации каучука, в фотографии и при изготовлении некоторых оптических и сигнальных приборов. Последнее применение основано на том, что проводимость селена сильно возрастает с увеличением интенсивности его освещения. По своей электронной характеристике селеновый фотоэлемент довольно близок к человеческому глазу, но гораздо чувствительнее. Этим свойством в некоторой степени обладает и теллур, проводимость которого резко возрастает при высоких давлениях.

Потребляется теллур главным образом в производстве свинцовых кабелей: добавка теллура (до 0,1%) к свинцу резко повышает его твердость и эластичность. Кроме того, теллур находит применение при изготовлении полупроводников и при вулканизации каучука. Соединения теллура используются для окраски стекла, в фотографии и микробиологии (для окрашивания микробов). Соединения селена применяют в тонирующих фотографирующих составах, а органические соединения селена в последнее время пытались использовать для борьбы с раком. Следует отметить, что все соединения селена, подобно соединениям мышьяка, сильно ядовиты.

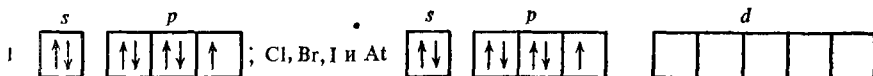
Полоний считают элементом сегодняшнего и завтрашнего дня. Прежде всего это относится к изотопу полония — ^{210}Po . Он применяется как источник α -частиц.

ГЛАВА 17 / ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ПОДГРУППЫ

17.1. Общая характеристика элементов

К главной подгруппе седьмой группы периодической системы относятся элементы F, Cl, Br, I и At, которые образуют семейство *галогенов*, что означает «солерождающие». Эти элементы при взаимодействии с металлами способны образовывать типичные соли (KF, NaCl и др.).

Электроны внешнего уровня ns^2np^5 у атомов этих элементов распределены так:



Атомы всех элементов имеют по одному неспаренному электрону, что определяет их свойства типичных неметаллов. Будучи самым электроотрицательным элементом, фтор в соединениях всегда имеет степень окисления -1 . Остальные галогены также имеют степень окисления -1 , но для них возможны и положительные степени окисления: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Этим они существенно отличаются от фтора. Астат может существовать во всех указанных степенях окисления — от -1 до $+7$, являясь типичным аналогом иода. В ряду F—Cl—Br—I—At значение сродства к электрону уменьшается. У фтора, как элемента второго периода, в электронной структуре атома нет *d*-орбиталей. Некоторые свойства галогенов представлены в табл. 17.1.

Как видно из таблицы, с повышением порядкового номера элемента в ряду F—At увеличиваются радиусы атомов, уменьшается ионизационный потенциал, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность элементов, закономерно изменяются и другие физико-химические свойства элементов.

Содержание в земной коре. В земной коре эти элементы содержатся главным образом в виде солей — галидов (мас. доли, %): F $6,5 \cdot 10^{-2}$; Cl $4,5 \cdot 10^{-2}$; Br $3 \cdot 10^{-5}$; I $1 \cdot 10^{-4}$. Астат — радиоактивный элемент. Основные минералы фтора — плавиновый шпат (флуорит) CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 и фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Природные соединения хлора: поваренная соль NaCl растворена в воде морей, океанов и соленых озер, на суше образует пласты каменной соли; карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сильвин KCl. Бром в природе в виде солей калия, натрия и магния содержится в мор-

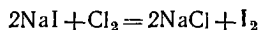
Таблица 17.1

Свойства	F	Cl	Br	I	At
Атомы:					
строение внешнего слоя	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5 3d^0$	$4s^2 4p^5 4d^0$	$5s^2 5p^5 5d^0$	$6s^2 6p^5 6d^0$
радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	—
ионизационный потенциал, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
Простые вещества:					
плотность в твердом состоянии, г/см ³	1,3	1,9	3,4	4,4	—
т. пл., °С	-21,96	-101,0	-7,3	113,6	227
т. кип., °С	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317
стандартные энтальпии диссоциации молекул Γ_2 , кДж/моль	159	243	192	151	109

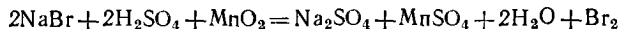
ской воде и в подземных буровых рассолах, иод в небольших концентрациях — в морской воде. Зола морских водорослей, аккумулирующих этот элемент, содержит около 0,4 % иода. В грунтовых водах нефтеносных районов растворены иодиты и свободный иод.

Получение. Фтор в промышленности получают электролизом (см. 6.3) расплава бифторидов $KF \cdot 2HF$ (т. пл. 56 °С). Основной способ получения хлора — электролиз концентрированного раствора $NaCl$ (KCl) или расплавленных хлоридов. Осушают Cl_2 концентрированной H_2SO_4 , с которой он не реагирует. Сжижают хлор под давлением при обычной температуре и хранят в стальных баллонах. В лаборатории хлор получают окислением соляной кислоты MnO_2 или $KMnO_4$.

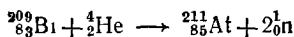
Бром и иод в промышленности извлекают из воды соленых озер и морей. После отделения $NaCl$ воду обрабатывают хлором, вытесняющим Br и I из солей:



Иод получают также из золы морских растений и из буровых вод нефтеносных скважин. В лаборатории бром и иод часто получают по реакции



Астат получен искусственно в 1940 г. действием α -частиц на атомы висмута:



«Астат» в переводе означает «нестойкий», период полураспада долгоживущего изотопа ${}^{210}At$ равен 8,3 ч.

Простые вещества. Фтор — светло-зеленый, а хлор — зеленовато-желтый газы с резким удушающим запахом, токсичны. Бром — красно-бурая тяжелая жидкость, его пары очень ядовиты. Иод — черно-фиолетовые блестящие кристаллы, легко возгоняются, обра-

ую красно-фиолетовые пары, разрушающе действующие на дыхательные пути.

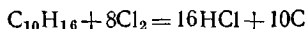
В ряду Cl—Br—I—At с ростом радиуса атома усиливается поляризуемость молекул, ослабевает прочность связи Г—Г. Это приводит к уменьшению энтальпии диссоциации молекул G_2 (табл. 17.1), их устойчивость к нагреванию падает. Прочность молекулы F_2 ($E_{F-F}=151$ кДж/моль) меньше, чем Cl_2 ($E_{Cl-Cl}=-238$ кДж/моль). Вместе с тем прочность связи фтора с другими элементами (H, Cl, Si и др.) обычно более 400 кДж/моль и является следствием небольшого размера его атома и значительной электроотрицательности. Этим объясняется исключительно высокая реакционная способность F_2 как сильнейшего окислителя.

При нагревании фтор реагирует с тяжелыми благородными газами (Kr, Xe и Rn), например

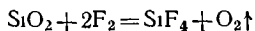


Все галогены весьма активны в реакциях с металлами. Большинство металлов сгорает в атмосфере фтора на холоде или при нагревании. При достаточно высокой температуре золото и платина реагируют с фтором с образованием, как правило, высших фторидов. На Fe, Cu, Ni, Al и Zn фтор при обычной температуре практически не действует, так как на поверхности металлов образуются защитные слои фторидов. Хлор, подобно фтору, непосредственно соединяется почти со всеми металлами (иногда в присутствии воды или при нагревании) и с большинством неметаллов, кроме O_2 , N_2 , C и благородных газов. Бром и йод также реагируют со многими элементарными веществами, однако менее энергично.

Галогены в связи с большой энергией связи Г—H отнимают водород от целого ряда его соединений (NH_3 , B_2H_6 , SiH_4 и др.). Скипидар горит в атмосфере хлора коптящим пламенем:



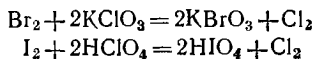
Такое устойчивое соединение, как SiO_2 (α -кварц), сгорает в атмосфере F_2 с выделением кислорода:



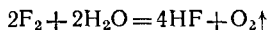
В ряду $F_2—Cl_2—Br_2—I_2—At_2$ окислительная активность галогенов падает и нарастает восстановительная активность ионов G^- : $F^-—Cl^-—Br^-—I^-—At^-$. Более активный галоген способен вытеснить (окислить) галогенид-ион (G^-) менее активного из его соединений с водородом или металлом, например



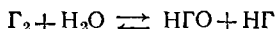
Наоборот, менее активный галоген способен вытеснить (восстанавливать) более активный галоген (окислитель) из его кислородсодержащих соединений, например:



В зависимости от активности галогенов их отношение к воде специфично. Так, фтор энергично разлагает ее:



Кроме O_2 образуются озон O_3 , оксид фтора OF_2 и H_2O_2 . Растворимость хлора в воде сравнительно мала: при $20^\circ C$ 1 объем H_2O поглощает 2,5 объема хлора. Этот раствор называется хлорной водой. Растворимость брома составляет 3,5 г (бромная вода), а иода — всего 0,02 г на 100 г воды (иодная вода). Cl_2 , Br_2 и I_2 реагируют с водой по схеме

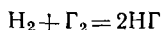


Гидролиз галогенов изучен Н. А. Яковкиным (реакция Яковкина, 1899). Образованием в воде хлорноватистой кислоты $HClO$ — очень сильного окислителя — объясняется белящее действие хлора.

Иод хорошо растворяется в водном растворе иодида калия с образованием комплекса $K[I_3]$: $I_2 + KI = K[I_3]$. Значительно лучше, чем в воде, бром, иод и астат растворяются в органических растворителях: сероуглероде, этаноле, хлороформе, бензоле и др. Фтор со многими растворителями интенсивно реагирует.

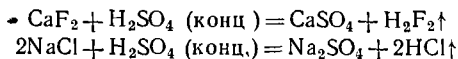
17.2. Соединения галогенов

Водородные соединения. HF , HCl , HBr , HI , HAt образуются при непосредственном соединении галогенов с водородом:

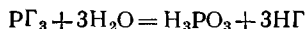


Реакции с F_2 протекают со взрывом (даже в темноте и при низких температурах), с Cl_2 на свету. Сравнительно медленно с H_2 реагирует Br_2 и лишь при нагревании I_2 и At_2 . От HF к HI уменьшаются изобарные потенциалы образования HX (ΔG_{298}° — соответственно -273 , -94 , -51 , $+1,8$ кДж/моль) и стандартные энтальпии диссоциации на атомы (ΔH_{298}° — 568 , 430 , 354 , 298). В отличие от остальных HX молекулы HF в жидком и газообразном состояниях ассоциированы $(HF)_n$ вследствие образования водородных связей (см. 5 9), причем чем ниже температура, тем больше n . При комнатной температуре образуются в основном димеры $(HF)_2$.

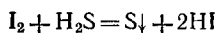
Кроме прямого синтеза HF и HCl получают при нагревании по обменным реакциям:



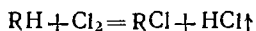
Получать HBr и HI по аналогии с HCl действием H_2SO_4 нельзя, так как эти галогеноводороды проявляют сильные восстановительные свойства в этой реакции и окисляются до свободного состояния (Br_2 , I_2 , см. 16.2). HBr и HI можно получить при гидролизе PH_3 :



HI образуется также при пропускании H_2S в водную суспензию иода:

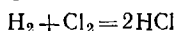


Техническую соляную кислоту в больших количествах получают как продукт хлорирования органических соединений:



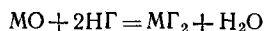
где R — органический радикал.

Распространенным способом промышленного получения хлороводорода является также прямой синтез из водорода и хлора:



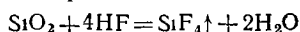
Все HГ при обычных условиях — бесцветные газы, хорошо растворимы в воде, токсичны. HF очень ядовит, имеет сравнительно слабый запах, HCl — резкий запах. Галогеноводороды можно перевести в жидкости после предварительного их осушения от влаги. Сухой HCl сжижают при высоких давлениях.

Газообразные HГ, не содержащие следы влаги, не действуют на большинство металлов и их оксиды. Однако если реакция хотя бы в ничтожной степени начинается:

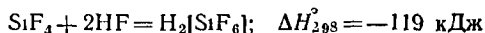


то дальше идет самопроизвольно, так как получаемая при реакции влага с HГ образует кислоту.

Интересной особенностью HF является его способность, подобно $Г_2$, взаимодействовать со стеклом и кварцем с образованием ядовитого газа тетрафторида кремния SiF_4 :

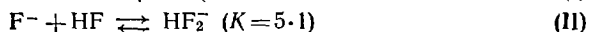
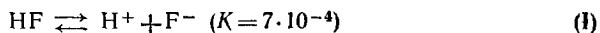


В водном растворе HF связывается в хорошо растворимую кремнефтористоводородную кислоту:



Это свойство HF используют для «травления» стекла — нанесения на его поверхность рисунков, меток и т. п.

Водный раствор фтороводорода (плавиковая кислота) содержит ~38% HF. В растворе HF диссоциирует по схемам:

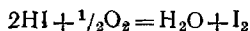


Ввиду димеризации молекул (H_2F_2) кислота является слабой. По величине константы равновесия (II) можно судить о том, что в растворе HF содержится больше ионов HF_2^- , чем ионов F^- . При нейтрализации водного раствора кислоты сначала образуется кислая соль, например гидродифторид калия KHF_2 , затем нормальный фторид KF. Для HF характерно образование кристаллических соединений, которые хорошо плавятся и кристаллизуются без разложения, например $KF \cdot HF$, $KF \cdot 2HF$, $KF \cdot 3HF$ и $KF \cdot 4HF$ с водородными связями между фторид-ионом F^- и HF. Соли плавиковой кислоты — фториды — ядовиты.

Водный раствор HCl называется соляной кислотой. Концентрированная кислота содержит 37% HCl, имеет плотность 1,19 г/см³.

По растворимости в воде HBr и HI приближаются к HCl. Водные растворы HCl, HBr, HI — сильные кислоты, их соли — хлориды, бромиды, иодиды — обычно хорошо растворимы в воде; малорастворимы BiI_3 , AgI , PbI_2 .

В ряду HCl—HBr—HI термическая устойчивость HCl падает, напротив, восстановительная активность I^- от Cl^- к I^- ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$) растет с ростом радиуса иона. HI уже сильный восстановитель. Газообразный HI способен даже гореть в O_2 :

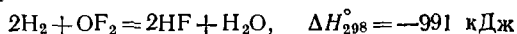


Кислородные соединения. Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют. Это объясняется слабой связью и положительными значениями стандартных изобарных потенциалов образования таких соединений. В кислородных соединениях галогены, кроме фтора, проявляют степени окисления от +1 до +7.

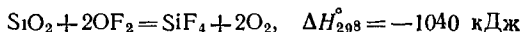
О к с и д ы. Фторид кислорода OF_2 — светло-желтый газ, очень ядовит. Это единственное соединение, где кислород имеет степень окисления +2. Молекула OF_2 имеет угловое строение. Связь O—F ковалентная, полярная, длина связи равна 0,141 нм, $\angle\text{FOF} = 103^\circ$. Получить OF_2 можно при взаимодействии F_2 с 2%-ным раствором NaOH:



Кроме OF_2 при окислении кислорода фтором образуются O_2 , O_3 и H_2O_2 . В отличие от Cl_2O оксид фтора кислородсодержащих кислот не образует. Как энергичный окислитель (за счет O^{+2}) взаимодействует с водородом:



В атмосфере OF_2 может гореть кварцевое волокно:

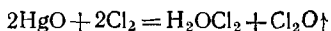


Действием электрического разряда на смесь газообразных F_2 и O_2 при температурах ниже -100°C могут образоваться пероксидные производные фтора F_2O_2 , F_2O_3 , F_2O_4 — весьма неустойчивые соединения, чрезвычайно сильные окислители. Молекула диоксифторида O_2F_2 полярна. Радикал $[\text{O}_2]$ ковалентно связан с атомами фтора (F— $[\text{O}_2]$ —F).

Cl_2O — буровато-желтый газ с запахом, напоминающим хлор, ядовит. Молекула Cl_2O полярна, имеет угловое строение, $\angle\text{Cl—O—Cl} = 111^\circ$. Cl_2O хорошо растворяется в воде (при 20°C в 1 объеме H_2O 200 объемов Cl_2O) с образованием хлорноватистой кислоты HClO :

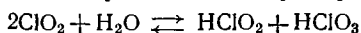


Cl_2O получают по реакции



Диоксид хлора ClO_2 — бурый газ с резким запахом, ядовит, легко взрывает, образуя Cl_2 и O_2 . Молекула ClO_2 полярна. При

взаимодействии ClO_2 с H_2O образуются хлористая HClO_2 и хлорноватая HClO_3 кислоты по реакции диспропорционирования:



Со щелочами ClO_2 образует соли хлориты (NaClO_2) и хлораты (NaClO_3):

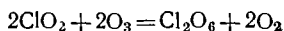


ClO_2 получают осторожным восстановлением хлоратов, например

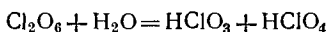


При охлаждении ниже $+10^\circ\text{C}$ ClO_2 сгущается в красно-коричневую жидкость.

Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 получают при окислении ClO_2 :



Это вязкая темно-коричневая жидкость, т. пл. $3,5^\circ\text{C}$, менее летуча и взрывчата, чем остальные оксиды хлора. В газовой фазе равновесие $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$ сильно смещено вправо. ClO_3 постепенно разлагается на ClO_2 и O_2 . Cl_2O_6 диспропорционирует в воде с образованием HClO_3 и HClO_4 :

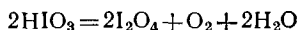


В растворах щелочей Cl_2O_6 образует соли хлораты (KClO_3) и перхлораты (KClO_4):

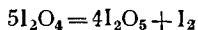


Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 — маслянистая жидкость, т. пл. -90°C , т. кип. $+83^\circ\text{C}$, взрывается при ударе или нагреве, молекула полярна, имеет структуру двух тетраэдров (два радикала ClO_3), объединенных с помощью атома кислорода. При растворении в H_2O образуется хлорная кислота HClO_4 .

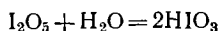
Оксиды брома Br_2O , Br_2O_2 , Br_2O_6 , Br_2O_7 и иода I_2O_4 и I_2O_5 неустойчивы и поэтому их свойства недостаточно изучены. Br_2O получается при электрическом разряде смеси Br_2 и O_2 при температуре $\sim -190^\circ\text{C}$. I_2O_4 получают по реакции



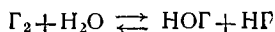
Это кристаллическое вещество при нагревании распадается:



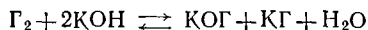
I_2O_5 — белый кристаллический порошок, из всех оксидов галогенов наиболее устойчивый оксид, лишь при $\sim 300^\circ\text{C}$ разлагается на I_2 и O_2 . В реакции с водой образует иодноватую кислоту:



Кислородсодержащие кислоты и соли. Кислоты НОГ: хлорноватистая HOCl , бромноватистая HOBr и иодноватистая HOI образуются при взаимодействии галогенов с водой (реакция Ш. А. Яковкина):

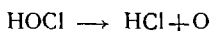


В ряду $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$ данные равновесия все в большей степени сдвинуты влево. Равновесие для иода почти полностью смещено влево. Константы равновесия данных реакций для Cl_2 , Br_2 и I_2 соответственно равны $4 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-13}$. При добавлении щелочи равновесия смещаются вправо:

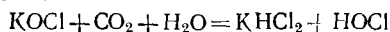


так как в реакции образуется слабодиссоциирующая вода.

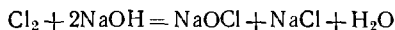
HOI — слабые кислоты, существуют только в водных растворах. В ряду $\text{HOCl} \rightarrow \text{HOBr} \rightarrow \text{HOI}$ сила кислот [$K_d(\text{HOCl}) = 5 \cdot 10^{-8}$, $K_d(\text{HOBr}) = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_d(\text{HOI}) = 1 \cdot 10^{-11}$] и их устойчивость падают. HOCl под действием света в разбавленном растворе медленно разлагается, образуя атомарный кислород:



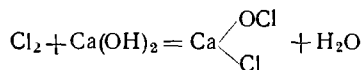
Соли данных кислот — *гипохлориты* (KOCl), *гипобромиты* (KOBBr) и *гипоiodиты* (KOI) — более устойчивы, особенно сухие. В этом же ряду снижается и окислительная активность HOI и их солей. Образованием HOCl как сильного окислителя в хлорной воде объясняются белящие свойства хлора (сухой Cl_2 не отбеливает). Наибольшее практическое значение имеют гипохлориты. Их окислительные свойства обусловлены тем, что под действием CO_2 и влажного воздуха образуется HOCl :



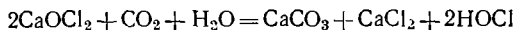
При пропускании Cl_2 через раствор NaOH или KOH получают *железную воду*:



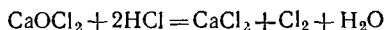
При взаимодействии хлора с сухим $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получают смесь хлорида и гипохлорита кальция — *белильную (хлорную) известь*. Ее формулу CaOCl_2 часто записывают:



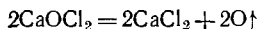
Хлорная известь представляет собой белый порошок с резким запахом хлора; является сильным окислителем. Во влажном воздухе под действием CO_2 CaOCl_2 постепенно разлагается:



При взаимодействии CaOCl_2 с соляной кислотой образуется хлор:



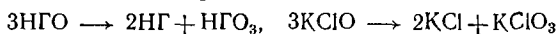
Концентрированный раствор CaOCl_2 при катализе солями Co^{2+} выделяет атомарный кислород:



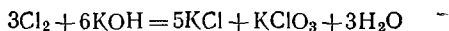
Окислительные свойства CaOCl_2 используют для отбели растительного волокна, для дегазации отравляющих веществ и дезинфекции.

Интересно отметить, что удалось обнаружить весьма неустойчивую фторноватистую кислоту НFO (аналог НГО).

При нагревании водных растворов НГО и ее солей МГО происходит их диспропорционирование:

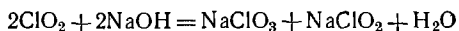


Поэтому если пропускать Cl_2 в горячий раствор КОН, то образуется KClO_3 :

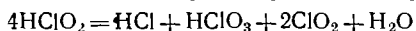


Аналогично идут реакции с Br_2 и I_2 при значительно меньшем нагревании. Получение KIO_3 протекает уже почти при комнатной температуре.

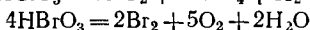
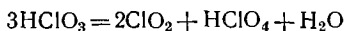
Для хлора известна неустойчивая в свободном виде *хлористая* кислота HClO_2 , известен и образующий ее оксид. В растворе эту кислоту получают из ее солей — *хлоритов* (NaClO_2), образующихся из ClO_2 по реакции диспропорционирования:



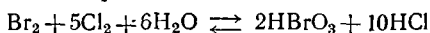
HClO_2 — кислота слабая, в растворе быстро разлагается:



Кислоты HGO_3 : *хлорноватая* HClO_3 , *бромноватая* HBrO_3 и *иодноватая* HIO_3 . Соли данных кислот — соответственно *хлораты* (KClO_3), *броматы* (KBrO_3) и *иодаты* (KIO_3). Устойчивость кислот в ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 возрастает, HClO_3 и HBrO_3 в свободном состоянии неустойчивы:



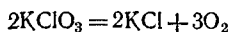
Для HClO_3 может быть получен более устойчивый 40—50%-ный водный раствор. Оксиды — кислотообразователи Cl_2O_5 и Br_2O_5 для этих кислот неизвестны. HIO_3 — бесцветные кристаллы, кислота устойчива при обычной температуре, при 200 °С она разлагается с образованием I_2O_5 . В ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 сила кислот падает. Получают эти кислоты действием на их соли разбавленной серной кислоты. HBrO_3 и HIO_3 образуются также окислением бромной и иодной воды хлором:



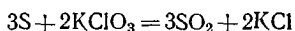
Для получения HIO_3 можно воспользоваться реакцией окисления I_2 азотной кислотой:



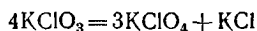
Окислительная активность HGO_3 в ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 падает. Концентрированные растворы HClO_3 воспламеняют дерево. Хлораты, броматы и иодаты при сплавлении являются сильными окислителями. При нагревании сухие соли разлагаются, например, KClO_3 (бертолетова соль) с участием катализатора (обычно MnO_2) разлагается с выделением кислорода:



и реагирует как сильный окислитель:

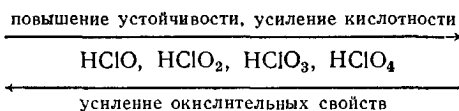


Бертолетова соль применяется в производстве спичек, взрывчатых веществ, в пиротехнике. При осторожном нагревании без катализатора $KClO_3$ диспропорционирует:

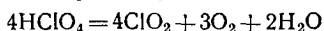


Образующийся $KClO_4$ малорастворим в воде и легко может быть отделен от растворимого KCl .

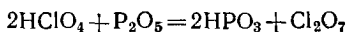
Хлорная кислота $HClO_4$ — бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость, затвердевающая при $-112^\circ C$. Ее перегоняют под уменьшенным давлением без разложения. Безводная $HClO_4$ малоустойчива и взрывоопасна, ее водные растворы вполне стабильны. Хлорная кислота — самая сильная из минеральных кислот, однако в отличие от других кислородных кислот хлора, брома и иода она обладает при обычных температурах значительно меньшей окислительной способностью. В водных растворах $HClO_4$ не является окислителем. В ряду кислородных кислот хлора наблюдается



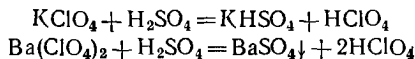
Таким образом, на примере кислородных кислот хлора подтверждается закономерность, что с ростом степени окисления одного и того же элемента (хлора) и уменьшением при этом радиуса его иона (Z^{n+}) усиливаются кислотные свойства образуемого этим элементом гидроксида, повышается его устойчивость и ослабляется окислительная способность. При нагревании $HClO_4$ легко разлагается:



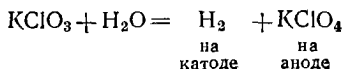
При обезвоживании $HClO_4$ действием P_2O_5 и слабом нагревании образуется оксид Cl_2O_7 :



Взаимодействие Cl_2O_7 с водой вновь дает $HClO_4$. Хлорную кислоту можно получить также при взаимодействии перхлоратов с H_2SO_4 и при пониженном давлении:

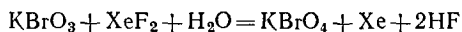


Соли $HClO_4$ *перхлораты* — бесцветные кристаллические вещества, многие из них хорошо растворимы в воде ($KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$ мало растворимы) и органических растворителях. В технике перхлораты получают электролизом хлоратов:



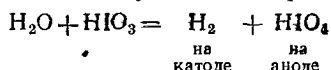
Перхлораты — более прочные соединения, чем хлораты. При осторожном нагревании (без катализатора) хлораты могут быть переведены в перхлораты.

В 1968 г. были получены пербромат KBrO_4 и бромная кислота HBrO_4 . Эффективным окислителем KBrO_3 оказался XeF_2 :

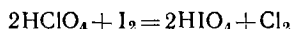


Получены перброматы и других щелочных и щелочно-земельных металлов. Перброматы менее реакционноспособны, чем перхлораты. Бромная кислота HBrO_4 — сильная одноосновная кислота. В водных растворах HBrO_4 устойчива до 55%-ной концентрации (6M). Летучесть ее меньше, чем летучесть хлорной кислоты. Бромная разбавленная кислота является медленно действующим окислителем.

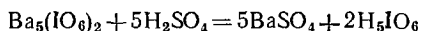
Соединения иода в степени окисления +7 хорошо изучены. Иодная кислота HIO_4 — бесцветное кристаллическое вещество, на воздухе легко расплывается, поглощая влагу. Оксид иода I_2O_7 не получен. HIO_4 можно получить электролизом раствора HIO_3 :



или окислением иода хлорной кислотой:

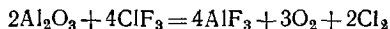


Из раствора при выпаривании выпадают бесцветные кристаллы состава $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или H_5IO_6) — ортоидная пятиосновная кислота — кристаллическое гигроскопичное вещество, т. пл. $\sim 130^\circ\text{C}$, хорошо растворимо в воде. Водный раствор H_5IO_6 — слабая кислота. Соли H_5IO_6 — периодаты: Ag_5IO_6 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ и др. H_5IO_6 можно получить из солей разложением их серной кислотой:



Иодная кислота H_5IO_6 оказалась более сильным окислителем, чем HClO_4 . В зависимости от pH среды в растворах периодатов образуются соли орто-, мезо-, мета- и дипериодаты соответственно IO_6^{5-} , IO_5^{3-} , IO_4^- и $\text{I}_2\text{O}_4^{2-}$.

Межгалогенные соединения. При непосредственном соединении одного галогена с другим образуются межгалогенные соединения. Можно назвать три основные группы межгалогенных соединений: фториды ClF , ClF_3 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF , IF_5 , IF_7 ; хлориды BrCl , ICl , ICl_3 ; бромиды IBr . Эти соединения весьма реакционноспособны и сравнительно малоустойчивы. Трифторид хлора ClF_3 является сильным окислителем, в его парах горят такие устойчивые соединения, как стекловата, Al_2O_3 , MgO , CaO и другие тугоплавкие соединения:



Интересным соединением является перхлорилфторид FClO_3 . Это устойчивое вещество, оно резко отличается от других неустойчивых оксифторидов хлора. Для FClO_3 характерна высокая сим-

метрия молекулы и близкая величина электроотрицательностей (F)- и (ClO₃)-группы. FClO₃ — превосходный реагент для перхлорирования веществ (введения ClO₃-группы).

17.3. Применение

Без соединений фтора трудно представить современную технику, освоение космических скоростей и сверхнизких температур. Такими соединениями являются смазочные масла, не окисляющиеся в дымящей азотной кислоте и выдерживающие 50-градусные морозы, пластические массы (тефлон, фторопласт-3 и др.), фторокаучуки, высокотермостойкие стекла, ракетное топливо и т. д. Фтор зарекомендовал себя при получении ценных фторпроизводных углеводородов, которые нашли применение в медицине (в качестве материала для заменителей кровеносных сосудов и сердечных клапанов). Широко используется фтор для получения тефлона. Тефлон очень устойчив к химическим реагентам — кислотам, щелочам, царской водке. Он незаменим в производстве веществ особой чистоты, для изготовления аппаратуры и химической посуды.

Изделия из фторопластов применяются не только в химической промышленности, но и в электротехнической, авиационной, атомной и других отраслях. Химия фтора прочно вошла в народное хозяйство, в научную практику и быт.

Хлор нашел разнообразное применение для получения ценных неорганических и органических соединений. Области применения хлорорганических продуктов быстро расширяются. К ним относятся: пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кож, препараты для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и т. д.

Огромное количество хлора расходуется для получения соляной кислоты, хлорной извести, хлорсодержащих органических растворителей (дихлорэтана, тетрахлорида углерода), стерилизации воды и в других областях.

В наибольших количествах бром применяется для получения лекарственных препаратов, фотоматериалов.

Всем известно применение иода в виде иодной тинктуры (раствор иода в этиловом спирте — 10%-ной и других концентраций).

Разнообразно применение кислородных соединений хлора, брома и иода (см. 17.2). Основной потребитель хлората калия (KClO₃) — спичечная промышленность. Применяется KClO₃ в артиллерийском деле — для изготовления запалов, так как с горючими веществами (углем, фосфором, серой) бертолетова соль (KClO₃) образует смеси, которые взрываются при ударе.

Разнообразно применение хлоридов (см. химию *s*-, *p*- и *d*-элементов). Так, хлорид натрия — сырье для получения хлора, едкого натра, соды, применяется в мыловарении, пищевой промышленности и других областях. Хлорид кальция CaCl₂·6H₂O используется для приготовления охлаждающих смесей; CaCl₂ (безводный) применяется для осушения газов (см. 12.1).

ГЛАВА 18 ЭЛЕМЕНТЫ VIIIA-ПОДГРУППЫ

18.1. Общая характеристика элементов

VIIIA-подгруппой мы завершаем рассмотрение химии *s*- и *p*-элементов. В главную подгруппу восьмой группы входят шесть элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn. Их называют благородными газами. Электронная конфигурация атомов He $1s^2$, остальных ns^2np^6 . Валентные электроны в их атомах распределены следующим образом:



Степень окисления ксенона достигает +8 Ba_2XeO_6 .

Завершенность внешнего слоя до восьми (у He до двух) электронов обуславливает особенности не только химических, но и многих физических свойств благородных газов. Некоторые их свойства представлены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомы:						
строение внешнего электронного слоя	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
радиус, нм	0,125	0,162	0,192	0,197	0,218	0,220
ионизационный потенциал, эВ	24,58	21,56	15,76	13,99	12,13	10,75
Простые вещества						
плотность, г/л	0,18	0,90	1,78	3,74	5,85	9,96
т. пл., °С	-272,1	-249,6	-189,4	-156,6	-111,5	-71
т. кип., °С	-268,98	-246,03	-185,87	-152,9	-107,1	-62

Переход атомов в возбужденное состояние требует значительной затраты энергии. Гелий и неон имеют самые высокие ионизационные потенциалы и низкие температуры кипения и плавления среди благородных газов. При изучении химии благородных газов, как установлено в результате экспериментальных исследований и теоретического обсуждения полученных фактов и данных, приме-

нимы методы молекулярных орбиталей (МО) и валентных связей (ВС) (см. 5.3).

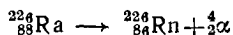
У атомов благородных газов вероятен переход отдельных электронов октета в неспаренное активное состояние. Орбитали октета могут «разрыхляться» («размываться»), приобретая при этом способность образовывать химическую связь. Например, атомы Хе, Кг, Rn при взаимодействии с активными партнерами могут использовать в химической связи образующиеся гибридные *pd*-орбитали.

Метод молекулярных орбиталей (МО) позволяет получать согласующиеся с экспериментом данные. Для молекулы ХеF₂, например, делокализованные молекулярные орбитали конструируются из атомных *5p*-орбиталей ксенона и *2p*-орбиталей фтора — получается три МО: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Первые две заняты парами электронов. Для ХеF₄ получают два набора таких орбиталей, а для ХеF₆ — три.

Содержание в земной коре. На Земле содержание благородных газов составляет (мас. доли, %): Не 7,2 · 10⁻⁵; Не 1,3 · 10⁻³; Ar 1,29; Кг 2,9 · 10⁻⁴; Хе 3,6 · 10⁻⁶ и Rn 4,6 · 10⁻¹². Радон — радиоактивный элемент. Встречаются благородные газы только в свободном виде и относятся к редким и рассеянным элементам. В небольшом количестве они содержатся в воздухе, значительно больше их в космосе, особенно гелия. Они растворены также в вулканических и рудничных газах, грунтовых водах и минералах.

Получение. Основным источником получения благородных газов служит воздух. Широко используется для этого комплексное разделение компонентов воздуха: применяются многократная фракционная перегонка (ректификация) и метод избирательной адсорбции благородных газов активированным углем, синтетическими цеолитами и другими адсорбентами. Большая адсорбционная способность наблюдается у тяжелых газов.

Радиоактивный радон выделяют из растворов солей радия. Для этого раствор соли оставляют в закрытом сосуде примерно на месяц. За это время в процессе радиоактивного распада радия накапливается радон:



Радон удаляют из раствора откачиванием в вакууме.

Простые вещества. При обычных условиях благородные газы — бесцветные, без вкуса и запаха вещества с малой растворимостью в воде и органических растворителях. На живые существа они оказывают, подобно алкоголю, наркотическое действие, которое ослабляется из-за их малой растворимости. Практически безвреден только гелий, заметно активен ксенон. Благородным газам свойственна более высокая электрическая проводимость, чем другим газам; они ярко светятся при прохождении через них электрического разряда. Подвергнув высокому давлению замороженный ксенон, удалось превратить его в металл, проявляющий свойства сверхпроводника.

Гелий обладает уникальными свойствами. Глубокая индивиду-

альность свойств гелия дает основание для дискуссии о месте его в периодической системе.

Образующийся при 4,18 К жидкий He-I имеет свойства нормальной жидкости. При дальнейшем охлаждении до 2,178 К и атмосферном давлении образуется жидкая модификация He-II, вязкость которой практически равна нулю. He-II находится в сверхтекучем состоянии. Одновременно резко возрастает теплопроводность (в $3 \cdot 10^9$ раз больше обычного He). Сверхтекучесть He-II была открыта П. Л. Капицей (1938).

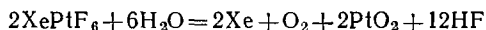
По мере увеличения атомного радиуса и снижения ионизационного потенциала в ряду He—Rn возрастает склонность к образованию клатратных соединений благородных газов, в которых их атомы внедрены в пустоты кристаллических решеток других веществ. Гелий в неон не образуют клатратов.

Известны гидраты клатратного типа состава: Ag·6H₂O, Kr·6H₂O, Xe·6H₂O, Rn·6H₂O. Существуют клатратные соединения инертных газов с фенолом Э·3C₆H₅OH; стабильны клатраты криптона и ксенона с гидрохиноном C₆H₄OH₂.

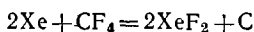
18.2. Соединения благородных газов

Впервые возможность образования соединений благородных газов была предсказана в 1933 г. Л. Полингом (США). В 1962 г. Н. Бартлетом (Канада) синтезирован из Xe и PtF₆ гексафтороплатинат ксенона Xe⁺[PtF₆]⁻. Вскоре были синтезированы и другие фторидные соединения ксенона: Xe[RuF₆], Xe[RhF₆] и Xe[PuF₆]. В. Ф. Легасовым с сотр. (СССР) синтезированы, например, XeF₂·2SbF₅ и др. В настоящее время известны соединения криптона, ксенона и радона. Синтезировано органическое соединение ксенона: F₃—C—Xe—C—F₃.

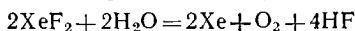
Из всех элементов периодической системы ксенон непосредственно реагирует только со фтором и некоторыми фторидами, например PtF₆. Уже при комнатной температуре из газообразных PtF₆ и ксенона образуется твердое оранжево-желтое вещество гексафтороплатинат ксенона (I). При нагревании в вакууме оно возгоняется без разложения, не растворяется в обычных растворителях. При соприкосновении с водой происходит его разложение:



Фториды ксенона — XeF₂, XeF₄, XeF₆ и XeF₈ — являются исходными веществами для получения других его соединений. Дифторид ксенона XeF₂ получают из смеси Xe и фтора (1 : 1); смесь под давлением 3,535 МПа циркулирует по спирали из никелевой трубки (никель не реагирует с F₂), нагретой до 400 °С, и поступает в V-образные трубки, выдерживаемые при —50 °С, где и происходит конденсация XeF₂. Кроме того, дифторид может быть получен действием электрического разряда на смесь ксенона и тетрафторида углерода CF₄:

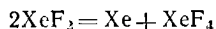


XeF_2 при обычных условиях — устойчивое бесцветное кристаллическое вещество с резким запахом, т. пл. 140°C . Термически устойчиво, при 500°C лишь 3% XeF_2 диссоциирует на Xe и F_2 . Молекула XeF_2 имеет линейное строение. Растворимость в воде составляет 25 г/л при 0°C . В кислых и нейтральных растворах медленно, а в щелочах быстро подвергается гидролизу:



В водном растворе XeF_2 , как очень сильный окислитель, восстанавливается до Xe .

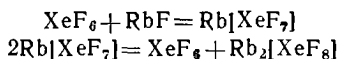
Тетрафторид ксенона XeF_4 — наиболее легко получаемое соединение ксенона. Его получают на равнении смеси Xe и F_2 (1 : 5) при 400°C и давлении 0,606 МПа. Также его получают при нагревании дифторида, который диспропорционирует:



XeF_4 — бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое при обычных условиях, плавится без заметного разложения. Молекула XeF_4 имеет плоское квадратное строение и является очень сильным окислителем — окисляет даже платину:



Гексафторид ксенона XeF_6 получается в более жестких условиях. Смесь Xe и F_2 (1 : 20) нагревают до 700°C при давлении более 20,2 МПа. XeF_6 до 43°C представляет собой бесцветное твердое вещество. При этой температуре он начинает желтеть, а при $46,7^\circ\text{C}$ плавится с образованием желтой жидкости. XeF_6 проявляет высокую химическую активность, поэтому его хранят в никелевых или пластмассовых контейнерах. XeF_6 является акцептором по отношению к фтор-иону. Он реагирует с фторидами щелочных металлов (кроме LiF) с образованием гексафтороксенатов (VI) или октафтороксенатов (VI):

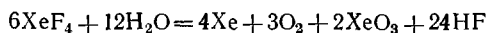


Известны также вещества типа присоединения, такие, как $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$, $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{NbF}_5$ и др.

Имеются сообщения о синтезе высшего фторида ксенона — оксафторида XeF_8 , который был выделен в качестве побочного продукта при синтезе гексафторида ксенона. Он устойчив при очень низких температурах и уже при 77 К разлагается на XeF_6 и F_2 .

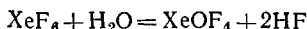
Кислородсодержащие соединения. Получены триоксид ксенона XeO_3 , тетраоксид XeO_4 , соответствующие кислоты H_6XeO_6 и H_4XeO_6 и их некоторые соли — ксенаты, например Ba_3XeO_6 , и перксенаты Ba_2XeO_6 . Получены также оксофториды XeOF_2 , XeOF_4 и диоксофторид XeO_2F_2 . Эти соединения можно получить только из фторидов ксенона путем их гидролиза. Наиболее подробно исследован гидролиз тетрафторида. Растворение XeF_4 в воде сопровождается выделением газа и образованием бесцветного раствора. При его осторожном выпаривании в вакууме получают белый нелетучий

триоксид ксенона:



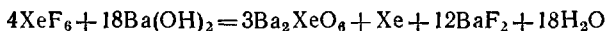
Это вещество крайне неустойчиво.

В зависимости от условий проведения гидролиза гексафторида ксенона (XeF_6) удалось выделить два его оксофторида — оксатетрафторид XeOF_4 и диоксифторид XeO_2F_2 . Первый из них получается, когда реагенты рассчитаны по уравнению:

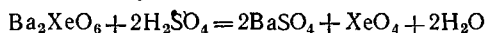


Образующийся оксофторид XeOF_4 — бесцветная жидкость, застывающая при -28°C . Более глубокий гидролиз приводит к появлению диоксифторида XeO_2F_2 . Полный гидролиз завершается образованием триоксида XeO_3 .

При действии гексафторида ксенона на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ наблюдается диспропорционирование и образование бариевой соли ксеноновой кислоты:



При обработке перкксенатов натрия или бария безводной серной кислотой при -5°C получен высший оксид ксенона:



Молекула тетраоксида имеет форму тетраэдра с атомом Xe в центре. В обычных условиях XeO_4 — газ, медленно разлагающийся на Xe , XeO_3 и O_2 . В твердом состоянии взрывается даже при -40°C .

Криптон проявляет значительно меньшую химическую активность, чем ксенон. Это видно из сопоставления их потенциалов ионизации. Тем не менее криптон реагирует со фтором при ультрафиолетовом облучении смеси газов при низком давлении или при пропускании электрического разряда. Установлено, что в этих условиях образуются фториды KrF_2 и KrF_4 — бесцветные кристаллы, довольно устойчивые при -78°C ; при обычной температуре они самопроизвольно разлагаются на Kr и F_2 . Комплекс $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ более устойчив, чем KrF_2 . Известны также криптоновая кислота $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ее соль BaKrO_4 .

Отсутствие у радона долгоживущих изотопов и возможности получения только в малых количествах являются причиной того, что химия радона развита относительно слабо. Установлено существование фторидов.

18.3. Применение

Применение благородных газов в различных областях науки и техники все возрастает. Ими наполняют электрические лампы накаливания, рекламные трубки, дающие различные свечения (неон — ярко-красное, аргон — синее и т. д.). Известно применение гелия в воздухоплавании. Около 75% добываемого гелия и аргона используется при выплавке и получении чистых металлов. Они применяются при сварке металлических конструкций.

Гелиево-кислородная смесь применяется в водолазном деле, в медицине для лечения болезней гортани, астмы и других заболеваний дыхательных путей. Жидкий гелий применяется для получения сверхнизких температур. Предполагается также использовать полученный метастабильный молекулярный гелий ($\text{He}_2 \rightarrow 2\text{He}$) в качестве реактивного топлива. При слабом воздействии молекулярный гелий распадается на атомы с выделением огромной энергии 6,688 кДж/моль.

Фториды ксенона (XeF_4 и др.) могут служить своеобразным концентрированным «хранилищем» и генераторами свободных ксенона и фтора. Ксенон и фтор легко вновь по потребности получить из твердых фторидов.

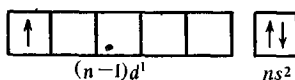
Действие радона на организм разносторонне: при больших дозах губительно, при микродозах благотворно (клиническое использование радоновых вод).

ГЛАВА 19 ЭЛЕМЕНТЫ IIIВ-ПОДГРУППЫ

19.1. Элементы подгруппы скандия

С IIIВ-подгруппы периодической системы начинается изучение химии *переходных элементов* — d и f -элементов. К этой подгруппе относятся: скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac, а также два семейства f -элементов: лантаноиды ($Z=58-71$) и актиноиды ($Z=90-103$). Таким образом, IIIВ-подгруппа является самой большой и включает 32 элемента. Ввиду ряда специфических особенностей лантаноидов и актиноидов их свойства рассмотрены отдельно.

Скандий и его аналоги, каждый в своем периоде, являются первыми d -элементами. Валентные электроны атомов этих элементов $(n-1)d^1ns^2$ распределены так:



Наличие только одного электрона в d -состоянии делает конфигурацию валентных электронов нестабильной, а расположение в наружном слое двух s -электронов обуславливает металлическую природу элементов и близость их по свойствам к щелочно-земельным металлам. Для них характерна постоянная степень окисления +3. Некоторые свойства элементов приведены в табл. 19.1.

Таблица 19.1

Свойства	Sc	Y	La	Ac
Атомы:				
строение внешних электронных слоев	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
радиус, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
потенциал ионизации, эВ	6,54	6,38	5,61	—
Простые вещества:				
плотность, г/см ³	3,0	4,47	6,16	10,1
т. пл., °С	1539	1525	920	1040
т. кип., °С	2700	3025	3470	—
стандартный электрод- ный потенциал E° , В	-2,08	-2,37	-2,55	-2,6

По активности элементы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочно-земельным металлам.

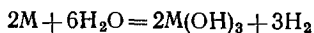
Sc, Y и La имеют по одному устойчивому изотопу; для Ac известно 10 радиоактивных изотопов.

Содержание в земной коре. Содержание в земной коре этих элементов составляет (мас. доли, %): Sc $2 \cdot 10^{-4}$, Y $5 \cdot 10^{-4}$, La $2 \cdot 10^{-4}$ и Ac $5 \cdot 10^{-15}$. Эти элементы, особенно Ac, относятся к редким и рассеянным, собственных минералов не образуют. Первые три элемента встречаются в рудах семейства лантаноидов, циркония, гафния, тория и некоторых других. Известны очень редкие минералы торвейтит (Sc, Y) Si_2O_7 и $\text{ScPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — стереттит, в которых преобладающим компонентом является скандий. Актиний встречается только в урановых рудах, и содержание его составляет всего 0,06 мг на 1 т руды.

Получение. Элементы подгруппы скандия получить в свободном состоянии очень сложно технологически ввиду большого химического сходства с элементами, в руды которых они входят. Конечным продуктом комплексной переработки руд являются фториды ЭF_3 и хлориды ЭCl_3 , из расплавов которых путем электролиза выделяют металлы Sc, Y, La; в свободном виде они получают также металлотермическим восстановлением ЭCl_3 и $\text{Э}_2\text{C}_3$ магнием, кальцием, щелочными металлами.

Простые вещества. Sc и Y — серовато-белые, а La и Ac — серебристо-белые металлы. Sc и Y относятся к легким, а La — к тяжелым металлам (см. табл. 19.1) с гексагональной кристаллической решеткой. Sc очень хрупок и не поддается механической обработке, Y, напротив, легко обрабатывается ковкой или протягиванием, как и La. Последний пирофорен, на воздухе самовозгорается. В ряду Sc—Y—La—Ac восстановительная активность значительно возрастает в направлении к Ac.

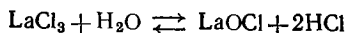
При нагревании все они взаимодействуют с большинством неметаллов, а при сплавлении — с металлами. В обычных условиях только La и Ac разлагают воду, но в нагретом состоянии все четыре металла активно взаимодействуют с водой по уравнению



Легко взаимодействуют с разбавленными кислотами HCl, H_2SO_4 , HNO_3 .

Соединения элементов подгруппы скандия. Во всех соединениях скандий и его аналоги имеют степень окисления +3.

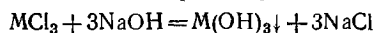
Г а л и д ы ЭГ_3 получают непосредственным взаимодействием скандия и его аналогов с галогенами или взаимодействием металлов, оксидов или гидроксидов с соответствующими галогеноводородными кислотами. Фториды резко отличаются от остальных галидов: они тугоплавки, не гигроскопичны, в воде не растворяются. Хлориды, бромиды и иодиды, напротив, гигроскопичны, легко растворимы в воде и довольно значительно гидролизуются с образованием оксогалогенидов ЭОГ, например:



Оксиды и гидроксиды. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ получают окислением на воздухе, разложением гидроксидов, карбонатов, нитратов, оксалатов.

Все оксиды белого цвета, тугоплавки. Оксиды скандия и иттрия трудно растворимы в воде и разбавленных кислотах. Оксиды лантана и актиния тоже трудно растворимы в воде, но легко растворимы в минеральных кислотах с образованием солей. Оксиды лантана и актиния энергично взаимодействуют с водой, образуя нерастворимые гидроксиды. Все оксиды этих металлов обладают основным характером, усиливающимся к Ac_2O_3 ; только у оксида скандия обнаруживаются слабо выраженные амфотерные свойства.

Общим способом получения гидроксидов всех четырех металлов является действие щелочей на растворы солей:

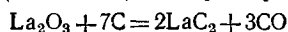


Гидроксиды выпадают в виде белых студнеобразных осадков. В ряду $\text{Sc(OH)}_3 - \text{Ac(OH)}_3$ растворимость гидроксидов несколько увеличивается. В этом же направлении растет и сила их как оснований.

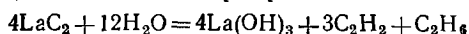
Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ получают непосредственным взаимодействием элементов при нагревании, действием сероводорода на растворы солей и другими методами. Все сульфиды — кристаллические вещества желтого цвета, трудно растворимые в воде, но легко взаимодействуют с минеральными кислотами.

Нитриды типа ЭN получают нагреванием металлов в атмосфере азота или аммиака при температуре порядка 900°C . Они серого или светло-серого цвета, устойчивы на воздухе, нерастворимы в холодной воде, но при кипячении подвергаются гидролизу с образованием гидроксида и аммиака. Нитриды также легко взаимодействуют с минеральными кислотами.

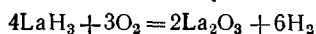
Карбиды получают нагреванием оксидов с углем при высоких температурах ($\sim 2000^\circ\text{C}$), например:



Карбиды устойчивы только в сухой атмосфере. Во влажной атмосфере медленно, а в воде быстро разлагаются:



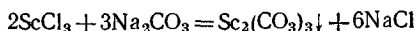
Гидриды данных металлов получают нагреванием простых веществ в атмосфере водорода. Так, для скандия и иттрия известны гидриды ScH_2 и YH_2 , для лантана — LaH_2 и LaH_3 . Известны и другие гидриды элементов подгруппы скандия, которые относятся к фазам внедрения. Гидриды — твердые вещества серого или черного цвета, электропроводны. При нагревании на воздухе разлагаются с образованием оксидов и водорода, например:



Из солей минеральных кислот в воде хорошо растворимы сульфаты и нитраты. Их получают обычно действием соответствующих

кислот на металлы, оксиды, гидроксиды и соли слабых летучих кислот. Водные растворы солей бесцветны, гидролизуются с образованием основных труднорастворимых солей.

Фосфаты и карбонаты трудно растворимы в воде и выпадают в осадок:



19.2. Лантаноиды

Общая характеристика. Внешняя электронная конфигурация атомов лантаноидов может быть представлена формулой $4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$, где n изменяется от 0 до 14, а m может принимать только два значения: 0 и 1. Для описания электронной конфигурации лантаноида достаточно указать лишь число $4f$ - и $5d$ -электронов, число же остальных электронов остается без изменения. Электронные подуровни $4f$ и $5d$ довольно близки по энергии и при известных условиях может происходить взаимный переход электронов. Основная степень окисления $+3$ в редкоземельном ряду осуществляется за счет двух электронов $6s$, одного $5d$ для Gd и Lu и одного $4f$ -электрона для остальных лантаноидов. Значительно реже некоторые из них могут проявлять степени окисления $+2$ и $+4$. При этом наблюдается внутренняя периодичность в изменении степеней окисления (см. 4.4). В целом у атомов лантаноидов с увеличением порядкового номера проявляется общая тенденция, состоящая в замене конфигураций типа $4f^n - 1 5d^1$ конфигурациями типа $4f^n 5d^2$. Для последних членов ряда лантаноидов большая прочность связи $4f$ - по сравнению с $5d$ -электронами проявляется особенно отчетливо. У ионизированных атомов тенденция эта проявляется сильнее, чем у нейтральных атомов. Все лантаноиды образуют устойчивые ионы Э^{3+} , однако шесть из них могут проявлять и другие степени окисления: $+4$ (Ce, Pr, Tb) и $+2$ (Sm, Eu, Yb). Электронные конфигурации ионов Ln^{3+} можно представить общей формулой $4f^n 5s^2 5p^6$. Электроны $5s^2 5p^6$ экранируют $4f$ -электроны от влияния внешних полей, поэтому поведение ионов лантаноидов во многих отношениях напоминает поведение других ионов с внешней оболочкой благородных газов.

В ряду лантаноидов имеет место уменьшение радиусов ионов Э^{3+} от 0,104 для La до 0,084 нм для Lu. Это явление — лантаноидное сжатие (см. 4.4) — оказывает сильное влияние на физико-химические свойства элементов. Вследствие лантаноидного сжатия от La к Lu постепенно усиливается прочность связи валентных электронов и уменьшается основность. Постепенное изменение основности в ряду лантаноидов экспериментально подтверждается способностью их солей к гидролизу. Из значений электродных потенциалов для реакции $\text{Ln} \rightleftharpoons \text{Ln}^{3+} + 3e^-$ следует, что лантаноиды являются очень сильными восстановителями.

Максимальное значение потенциалов ионизации для Eu и Yb обусловлено тем, что Eu имеет наполовину, а Yb целиком запол-

ненные f -оболочки, которые отличаются особой стабильностью, поэтому отрыв третьего электрона затруднен.

Содержание в земной коре. Лантаноиды относительно распространены (их суммарное содержание в земной коре в мас. долях, %, составляет $\sim 0,1$), но рассеяны. Совместно с La и Th входят в состав монацитового песка (смесь фосфатов ЭРО_4 и др.), фосфоритов и апатитов.

Получение. Технология получения и разделения лантаноидов чрезвычайно сложна и основана на ионном обмене. Применяется также дробное осаждение или кристаллизация. Конечный продукт (галид или оксид) восстанавливают до металла кальцием или магнием в среде аргона (металлотермия), а также электролизом расплавленной смеси хлорида лантаноида с хлоридом натрия или калия с последующей переплавкой металлов в вакууме.

Простые вещества. Лантаноиды — серебристо-белые металлы, сравнительно тяжелые и тугоплавкие, в чистом виде ковкие и пластичны. Механические свойства их сильно зависят от содержания примесей (O_2 , S, N₂ и C). Порошки металлов пирофорны. Лантаноиды активно взаимодействуют с окислителями, особенно при нагревании, образуя весьма прочные оксиды Ln_2O_3 , галиды LnF_3 , сульфиды Ln_2S_3 , реагируют с азотом, фосфором, углеродом, водородом, и др. В обычных условиях на воздухе Ce, Pr, Nd быстро корродируют, остальные металлы устойчивы. Подобно La, лантаноиды разлагают воду, быстрее при нагревании, легко взаимодействуют с большинством кислот.

Соединения лантаноидов. Соли Ln^{3+} — галиды, сульфаты, нитраты и перхлораты растворимы в воде, тогда как фториды, фосфаты, карбонаты, оксалаты нерастворимы.

Для лантаноидов характерны и двойные соли типа $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Различная растворимость двойных сульфатов используется для разделения лантаноидов.

Г и д р и д. Уже в обычных условиях лантаноиды поглощают водород и особенно интенсивно реагируют при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ с образованием гидридов типа LnH_3 или LnH_2 .

19.3. Actinoиды

Общая характеристика. К семейству актиноидов относятся 14 f -элементов с порядковыми номерами 90—103, расположенных в периодической системе между актинием (Ac) и лоуренсием (Lr) (см. 4.4). Внешняя электронная конфигурация атомов актиноидов, аналогичная лантаноидам, может быть представлена формулой $5f^n 6s^2 6p^6 6d^m 7s^2$, где n изменяется от 0 до 14, а m может принимать значения 0, 1 или 2. Для описания электронной конфигурации достаточно указать лишь число $5f$ - и $6d$ -электронов, число же остальных электронов остается без изменения. Подобно лантаноидам, у актиноидов постепенное заполнение $5f$ -орбитали четырнадцатью электронами приводит к актиноидному сжатию (см. 4.4).

Актиноиды сходны с лантаноидами и по однотипности их соединений в основной степени окисления +3, и по ряду физических и химических свойств. Однако между актиноидами и лантаноидами имеются и существенные различия. Наряду с распространенной степенью окисления +3 для актиноидов характерно проявление переменных степеней окисления +2, +4, +6, +7.

Ярко выраженная полнвалентность актиноидов отражает специфику электронного строения их атомов — близость энергетических состояний $5f$ -, $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -подуровней, большую пространственную протяженность $5f$ -орбиталей по сравнению с $4f$ - и меньшую эффективность экранирования внешних электронов. Только по мере заполнения $5f$ -орбиталей электроинные конфигурации атомов несколько стабилизируются и элементы подсемейства берклия (Bk—Lr) проявляют более устойчивые низкие степени окисления +3 и +2. Для тория, протактиния и урана преобладают степени окисления +4, +5 и +6 соответственно, поэтому соединения этих элементов до некоторой степени напоминают соединения гафния, тантала и вольфрама. В настоящее время принадлежность их к семейству f -элементов (актиноидов) не вызывает сомнений. U, Np, Pu и Am образуют группу уранидов, аналогично подгруппе церия в ряду лантаноидов, а элементы Cm—Lr образуют группу кюридов.

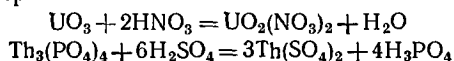
Актиноиды существуют в форме катионов. Основные виды ионов: Э^{3+} , Э^{4+} , ЭO_2^+ и ЭO_2^{2+} . Для Np, Pu и Am в жестких условиях получены ионы $(\text{ЭO}_6)^{3-}$. Последние нестабильны и существуют в сильнощелочной среде. Общие свойства соединений или ионов различных элементов, находящихся в одинаковой степени окисления, аналогичны. Большинство соединений одинакового типа изоморфны. Оксо-ионы $(\text{MO}_2)^+$ и $(\text{MO}_2)^{2+}$ имеют весьма прочные связи M—O и в отличие от других оксо-ионов остаются неизменными в ходе химических превращений и ведут себя как катионы, свойства которых промежуточны между свойствами ионов M^+ и M^{2+} . Способность к образованию одним и тем же элементом разных по составу катионов значительно усложняет химию водных растворов актиноидов. Особенно это касается подгруппы уранидов. Например, у Pu все четыре окислительных состояния могут одновременно сосуществовать в растворе в сравнимых концентрациях.

Все элементы семейства актиноидов радиоактивны.

Содержание в земной коре. На земле актиноиды содержатся (мас. доли, %): U $3 \cdot 10^{-4}$, Th $\sim 10^{-3}$, Pa — следы. Периоды полураспада этих элементов достаточно велики. Остальные актиноиды получают искусственно при осуществлении ядерных реакций. Уран и торий в виде соединений входят в состав разных гранитных пород. Наиболее важные руды урана: уранит UO_2 , урановая смолка (U_3O_8), карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и тюямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Торий входит в состав минералов: монацит $(\text{Ca, Lu, Th, . . .})\text{PO}_4$, торит ThSiO_4 и торинанит $(\text{Th, U})\text{O}_2$.

Получение. Получению урана и тория предшествует сложная комплексная переработка рудного сырья. Концентраты, содержащие оксиды урана и фосфаты тория, обрабатывают кислотами HNO_3 ,

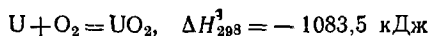
H_2SO_4 , например:



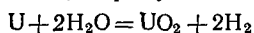
Продукты $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ извлекают из растворов экстракцией с применением органических растворителей. Конечными продуктами переработки руд являются галиды (UF_4 , ThF_4 , ThCl_4) или оксиды (UO_2 , ThO_2). Металлический уран получают металлотермическим восстановлением UF_4 кальцием или магнием в специальных стальных сосудах. Выплавленные слитки урана переплавляют в вакууме. Торий получают при восстановлении ThO_2 или ThF_4 кальцием или ThCl_4 магнием в аргоновой среде или электролизом расплавленных хлоридов или фторидов металла в смеси с NaCl и KCl . Из губчатого металла получают компактный торий переплавкой в вакууме с последующей прокаткой в листы и протягиванием в проволоку.

Простые вещества. Actиноиды — металлы серебристо-белого (Th , Pr , Pu) или серо-стального (U) цвета. Их механические свойства очень зависят от степени чистоты и температурной обработки.

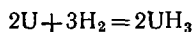
Actиноиды — более энергичные восстановители, чем лантаноиды. Довольно энергично реагируют с F_2 , H_2 , S , N_2 , P , C , образуя соответственно галиды, гидриды, сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды. На воздухе они медленно окисляются, покрываясь защитной пленкой оксидов, и быстро — при нагревании, образуя соответствующие оксиды:



В ряду от Th до Pu электродный потенциал изменяется от 1,6 до 1,4 В, поэтому металлы активно реагируют с водой, особенно интенсивно при 150°C и выше, образуя оксид и водород, например:



Выделяющийся H_2 может образовать с металлом гидрид, например:



В кислотах HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 металлы при растворении образуют соли (U^{4+}), концентрированная HNO_3 пассивирует Th , а порошок урана в ней взрывается.

Соединения actиноидов. Химия actиноидов интенсивно развивается. Коллективом отечественных ученых во главе с В. И. Спицыным синтезированы многие соединения, в которых проявляется, как указывалось, семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. Установлена также неизвестная ранее закономерность стабилизации низших состояний окисления элементов (M^{2+}) для actиноидов, начиная с калифорния (Cf) в сторону увеличения их атомных номеров в периодической системе.

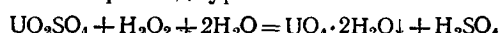
Оксиды и гидроксиды. Диоксиды ThO_2 — белый, UO_2 — темно-коричневый, PuO_2 — желто-коричневый — твердые тугоплавкие вещества. Получают их при сгорании металлов на

воздухе и при термическом разложении нитратов, оксалатов и др. ЭO_2 имеет основные свойства, при растворении в кислотах образуются соли Э^{4+} . Растворы солей со щелочами выделяют осадки гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_4$:



$\text{Th}(\text{OH})_4$ и $\text{U}(\text{OH})_4$ проявляют основные свойства. Для урана известны и другие оксиды: темно-зеленый U_3O_8 и оранжевый UO_3 . Триоксид урана UO_3 амфотерен, взаимодействуя с водой, образует гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, содержащий двухзарядный катион уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$. При растворении UO_3 в кислотах получают оксо-соли, например: UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и др., а со щелочами UO_3 образует соли урановой H_2UO_4 и диурановой $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ кислот, называемые уранатами: M_2^+UO_4 и $\text{M}_2^+\text{U}_2\text{O}_7$.

При реакции солей уранила с пероксидом водорода из раствора выделяют желтый пероксид урана:



Интересно, что кюрий (VI), как было доказано в работах В. И. Спицына с сотр., существует в виде иона $(\text{CmO}_2)^{2+}$, подобно уранил-иону $(\text{UO}_2)^{2+}$, а по силе окислительного действия он близок к озону.

Фториды и хлориды Th и U отвечают всем степеням окисления — от $\text{ThF}_2(\text{UF}_2)$ до $\text{ThF}_4(\text{UF}_6)$, бромиды и иодиды соответствуют степеням окисления +3 и +4. Тетрагаллиды ThF_4 , ThCl_4 и ThI_4 являются основным сырьем для получения металлического тория. Способность ThI_4 и UI_4 к термической диссоциации (свыше 900°C) используют для получения особо чистых тория и урана. Из разнообразных галидов урана — нелетучих кристаллических веществ с высокими температурами кипения, только гексафторид UF_6 , легко возгоняющееся кристаллическое вещество (т. кип. $56,5^\circ\text{C}$), может существовать в газообразном состоянии при низких температурах, что используется для разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U диффузионным методом.

Химия плутония в связи с развитием ядерной энергетики приобрела самостоятельное теоретическое и практическое значение.

19.4. Применение

Применение простых веществ и соединений IIIВ-подгруппы разнообразно и быстро расширяется. Укажем лишь некоторые области использования.

Скандий, иттрий и лантан применяются в металлургии в качестве легирующих добавок для получения специальных сплавов. Добавка иттрия в расплав серого чугуна приводит к резкому повышению его конструктивных свойств: прочности, пластичности, ударной вязкости, жаростойкости.

Скандий применяется для поглощения остаточных газов в высоковакуумных приборах, некоторые соединения скандия (ферри-

ты) — в электронике. Оксид лантана используется для изготовления оптических стекол.

Лантаноиды добавляют при выплавке сталей в качестве раскислителей (активно поглощают O_2 , N_2 , H_2 , связывают серу, фосфор); они значительно улучшают свойства сплавов. Большой интерес представляют сплавы лантаноидов друг с другом (с преобладанием церия и лантана) — мишметаллы, применяемые как пирефорные сплавы для стартеров автомобилей и самолетов.

Гадолиний, самарий и европий благодаря высокому сечению захвата тепловых нейтронов используются в ядерной технике, их вводят в состав защитной керамики атомных реакторов.

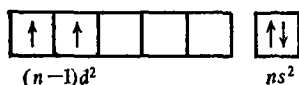
Из оксидов редких земель Ln_2O_3 и SeO_2 готовят катализаторы. Тугоплавкие оксиды Nd_2O_3 , Pt_2O_3 и др. применяют для получения огнеупорной керамики, глазурей, эмалей. Широкое применение редкоземельные металлы находят в стекольной промышленности.

Актиноиды U , Pu , а также Th применяют в качестве ядерного горючего атомных реакторов. Торий используют для легирования сплавов на основе железа, меди, магния и др., ThO_2 — в качестве высокотемпературного огнеупора, устойчивого к окислительной среде, а также как составную часть катализаторов в процессах синтеза. Соли урана применяют в стекоделии (желто-зеленый пигмент) и при производстве высокотемпературных глазурей.

ГЛАВА 20 ЭЛЕМЕНТЫ IVB-ПОДГРУППЫ

20.1. Общая характеристика элементов

К побочной подгруппе четвертой группы относятся титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и курчатовий Ku. Эти *d*-элементы — полные электронные аналоги. Валентными являются $(n-1)d^2ns^2$ -электроны:



Наличие у всех элементов незаполненных орбиталей во многом предопределяет их химическое поведение: помимо связей с участием валентных *s*- и *d*-электронов они способны образовывать донорно-акцепторные связи.

Курчатовий синтезирован в очень малых количествах, соединения его изучаются.

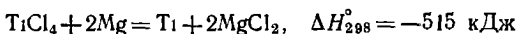
Элементы подгруппы титана поливалентны. Характерная степень окисления +4. Титан наряду с этим имеет многочисленные устойчивые соединения со степенью окисления +3. Для циркония и гафния таких соединений известно мало. В других степенях окисления (+1, +2) соединения титана и его аналогов неустойчивы. Некоторые свойства элементов приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

Свойства	Ti	Zr	Hf	Ku
Атомы:				
строение внешних электронных слоев	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$4f^{14}5d^26s^2$	$5f^{14}6d^27s^2$
радиус, нм	0,147	0,160	0,162	0,160
потенциал ионизации, эВ	6,82	6,84	7,3	
Простые вещества:				
плотность, г/см ³	4,51	6,50	13,31	
т. пл., °С	1677	1850	2222	
т. кип., °С	3270	4474	5280	
стандартный потенциал E° , В	-1,63	-1,43	-1,57	

Содержание в земной коре. Титан и цирконий относятся к распространенным металлам, а гафний — рассеянный элемент (5×10^{-5} мас. доли, %). Титан встречается в изверженных и осадочных породах, а также в торфе и каменном угле. Известно около 70 минералов титана, но важнейшими являются следующие: рутил TiO_2 , ильменит FeTiO_3 , перовскит CaTiO_3 . Из минералов циркония промышленный интерес представляют: бадалеит ZrO_2 , циркон ZrSiO_4 и др. Для гафния минералы не известны. Он всегда является спутником циркония, в рудах которого содержится до 4% гафния.

Получение. В основном титан в промышленности получают металлотермическим способом, восстанавливая тетрахлорид титана магнием или натрием при $800\text{--}900^\circ\text{C}$:



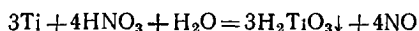
Необходимая температура в реакторе поддерживается за счет теплоты самой реакции. Процесс восстановления осуществляется в атмосфере инертного газа (аргон, гелий) или в вакууме. Аналогично титану получают цирконий и гафний.

Простые вещества. Титан, цирконий и гафний по внешнему виду похожи на сталь. Все они тугоплавкие металлы.

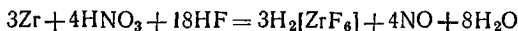
Металлические титан, цирконий и гафний в компактном состоянии химически устойчивы на воздухе до 600°C и выше. В атмосфере чистого кислорода уже при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ металлы сгорают до ЭО_2 . В тонкоизмельченном состоянии реакционная способность металлов значительно выше.

При кипячении порошки металлов медленно разлагают воду с выделением водорода.

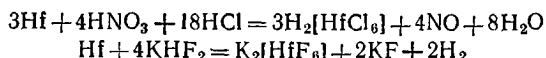
Отношение к кислотам и щелочам. Металлический титан очень медленно реагирует с разбавленными минеральными кислотами и довольно легко с концентрированными. Кроме того, взаимодействует с расплавами и растворами щелочей. Концентрированная азотная кислота окисляет титан до метатитановой кислоты:



Коррозионная стойкость циркония выше, чем титана. Металлический цирконий не взаимодействует с разбавленными кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , растворами щелочей. Взаимодействует только с расплавами щелочей, царской водкой и концентрированной плавиковой кислотой. Смесь плавиковой и азотной кислот растворяет цирконий с образованием комплекса:



Стойкость гафния еще выше: он реагирует только с царской водкой, концентрированной HF , подобно цирконию, и с расплавом KHF_2 :



20.2. Соединения элементов IVB-подгруппы

Гидриды. Все три металла имеют повышенное сродство к водороду, например:



Поглощение водорода сопровождается образованием соединений металлической природы. Насыщение титана и циркония водородом приводит к потере металлами пластических свойств.

Бориды. Бориды элементов подгруппы титана по составу и свойствам имеют много общего с гидридами.

Карбиды. Их получают нагреванием металлов или их оксидов с углем. Все они тугоплавки, обладают очень высокой твердостью, близкой к твердости алмаза. Связь Э—С имеет металлический характер, поэтому карбиды электропроводны.

Нитриды. Соединения состава ЭN образуются при непосредственном взаимодействии металлов с молекулярным азотом при температурах порядка 700—800 °С. Образование нитридов происходит со значительным выделением теплоты. Все они обладают высокой твердостью и тугоплавки. В нитридах преобладает металлическая связь.

Оксиды. Титан образует оксиды: TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 . Первые два оксида проявляют основной характер и взаимодействуют только с кислотами. TiO — сильный восстановитель. Диоксид титана можно получить окислением металлического титана в токе кислорода или действием водяного пара на порошкообразный титан при 800 °С. В зависимости от условий охлаждения TiO_2 образует кристаллы анатаза или рутила. TiO_2 , проявляя амфотерные свойства, легко растворим в концентрированной серной кислоте при нагревании и в расплавах гидроксидов или карбонатов щелочных металлов, образуя соли титановой кислоты — титанаты.

Известны метатитанаты (Na_2TiO_3), орготитанаты (Na_4TiO_4) и полтитанаты ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ и др.). Все титанаты трудно растворимы в воде.

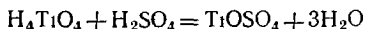
Цирконий и гафний образуют с кислородом ZrO_2 и HfO_2 . Диоксиды циркония и гафния — белые порошки, очень тугоплавкие (т. пл. $\text{ZrO}_2 \sim 2700^\circ\text{C}$, т. пл. $\text{HfO}_2 2900^\circ\text{C}$), труднорастворимы в воде.

В ряду TiO_2 — ZrO_2 — HfO_2 наблюдается усиление основных свойств, увеличение стабильности высшего окисленного состояния и значительное падение химической активности. Это связано с высокими теплотами образования и стандартными значениями энергии Гиббса, закономерно изменяющимися в этом ряду:

	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	—944	—1095	—1114
$\Delta C_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	—889	—1025	—1054

Гидроксиды. У всех рассматриваемых металлов гидроксиды могут находиться в *орто*- и *мета*-формах.

Ортитановая кислота (H_4TiO_4 , α -форма) получается обработкой на холоде свежеприготовленных растворов сульфата титанила или тетраоксида растворами щелочей, аммиака, соды или сульфида аммония. Ортитановая кислота выпадает в виде студнеобразного белого осадка, который легко растворим в кислотах и почти нерастворим в щелочах, что говорит о слабости ее кислотных свойств (она слабее ортокремниевой кислоты):

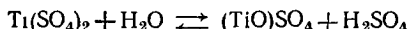


Вследствие нерастворимости кислоты в щелочах соли (ортитанаты) получают косвенно, сплавлением диоксида титана со щелочами или карбонатами щелочных металлов.

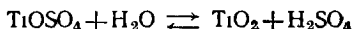
При длительном хранении (старении) или кипячении ортитановая кислота переходит в более устойчивую метатитановую кислоту (H_2TiO_3 , β -форма), которая взаимодействует только с HF или при нагревании с концентрированной H_2SO_4 .

Кислоты циркония и гафния следует рассматривать как гидратированные диоксиды $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксигидроксиды $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{HfO}(\text{OH})_2$ соответственно. Кислотные свойства их выражены значительно слабее, чем у кислот титана.

Соли титана, циркония и гафния, содержащие катион Э^{4+} , вследствие высокого заряда последнего в водных растворах сильно гидролизуются. Гидролиз сопровождается образованием оксоосоединений, например, оксосульфата титана:

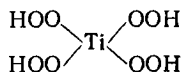


Поэтому водные растворы всегда содержат оксо-ионы $(\text{ЭO})^{2+}$. При разбавлении растворов водой и нагревании происходит полный гидролиз оксоосоединений, например:

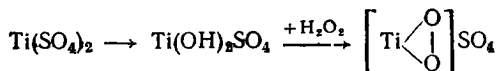


Для элементов подгруппы титана известны пероксидные соединения. По составу их можно рассматривать как гидраты диоксидов, в которых одна (или более) гидроксидная группа заменена на оксидную группу — OOH (от H_2O_2).

Соль $\text{K}_4\text{TiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является производной от



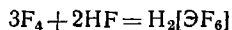
Пероксидные соединения элементов подгруппы титана легко образуются при взаимодействии H_2O_2 с растворами соответствующих солей:



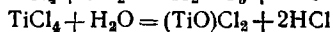
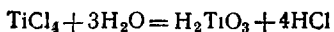
Сульфиды. ЭS_2 можно получить непосредственным взаимодействием элементов при нагревании. Они тугоплавки, по отношению к воздуху, воде и разбавленным HCl и H_2SO_4 устойчивы, HNO_3 их разрушает.

Галиды. Металлы IVB-подгруппы непосредственно взаимодействуют с галогенами с большим выделением теплоты, образованием ЭГ₄. В присутствии фторидов щелочных металлов происходит образование комплексных фторидов M₂[ЭF₆].

Тетрафториды — соединения с ковалентной полярной связью, в воде трудно растворимы, но легко растворимы в плавиковой кислоте вследствие комплексообразования:



Хлориды получают либо непосредственным взаимодействием металлов с хлором, либо хлорированием оксидов в присутствии угля. Тетрахлорид титана TiCl₄ — бесцветная жидкость (кипит при 136,5 °С, затвердевает при —23 °С), «дымит» на воздухе, имеет резкий раздражающий запах. С водой бурно реагирует и подвергается полному гидролизу с образованием Ti(OH)₄ (студенистый рыхлый осадок). В зависимости от условий (действие небольшими порциями воды, слабое нагревание) могут также получаться:



ZrCl₄ — белое кристаллическое вещество. Гафний образует летучий хлорид HfCl₄, курчатовий — газообразный хлорид KuCl₄. Тетрахлориды циркония и гафния гидролизуются только с образованием оксогалогенидов ЭОCl₂.

Хлориды низших степеней окисления можно получить из тетрахлоридов путем их восстановления. Для получения ди- и трихлорида титана можно воспользоваться водородом. Для получения низших хлоридов циркония и гафния используются обычные металлические восстановители: Al, Mg, Ca и др. При этом получается смесь ди- и трихлоридов. Все низшие хлориды являются сильными восстановителями.

Аналогично хлоридам получают бромиды и иодиды, свойства которых близки.

Для Zr и Hf представляют интерес **фосфаты** Э₃(PO₄)₄. Они трудно растворимы в кислотах, а поэтому могут быть осаждены в кислой среде.

20.3. Применение

Благодаря образованию на поверхности титана плотной защитной оксидной пленки он обладает высокой стойкостью против коррозии. Титан — прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры. Чистый ковкий титан применяется для изготовления анодов и антикатодов рентгеновских трубок.

Титан используется в основном в виде сплавов. Сплавы на основе титана отличаются исключительно высокой прочностью даже при высоких температурах. Такие сплавы широко применяются в авиационной промышленности. Титан лишь немного тяжелее алюминия, но примерно в три раза прочнее его.

Высокие антикоррозионные свойства сплавов титана позволяют их применять в морском судостроении и химическом машиностроении. Титан применяется также для раскисления и деазотирования стали. Добавки титана к стали и цветным металлам улучшают их физико-химические свойства и сопротивление коррозии. Металлические детали, покрытые титаном, приобретают большую поверхностную прочность.

Соединения титана находят также широкое применение в технике. Диоксид TiO_2 — это нетоксичные титановые белила с хорошей кроющей способностью. Он вводится также в состав резины, бумаги, различных глазурей и эмалей, огнеупорного кирпича и других материалов. Интересен титанат бария — $BaTiO_3$. Он обладает очень высокой диэлектрической постоянной, что позволяет применять его для изготовления электрических конденсаторов большой емкости.

Тетрагидрид TiH_4 применяется в производстве нового вида легких сплавов — пеноалюминия. Для его получения TiH_4 вводится в расплав алюминия и в результате разложения на Ti и H_2 происходит вспенивание массы. Пеноалюминий имеет очень низкую плотность ($0,2$ г/см³) и применяется как хороший тепло- и звукопоглотитель.

Карбид TiC применяется для изготовления твердых сплавов. Для приготовления твердосплавных пластин спекают смесь из TiC и чистого кобальта (6%). Режущие инструменты, снабженные такими пластинами, могут обрабатывать металл при больших скоростях резания.

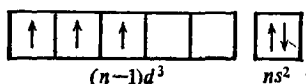
Чистый цирконий имеет хорошие антикоррозионные свойства и является ценным конструкционным материалом для атомной техники. Как кислотостойкий материал он используется в химическом машиностроении. Присадки циркония широко применяются для раскисления и очистки стали от азота. Как легирующий элемент цирконий входит в состав нержавеющей и жаропрочных сплавов. Цирконий нашел применение в хирургии. Соединения ZrO_2 и ZrC используются в производстве огнеупорных материалов.

Металлический гафний применяется для изготовления стержней ядерных реакторов, регулирующих мощность благодаря большой способности к захвату нейтронов. Из гафния изготавливают также нити и катоды электронных трубок, поскольку он тугоплавок и обладает способностью к высокой электронной эмиссии. Сплавы, содержащие гафний, используются для изготовления турбореактивных двигателей, ракет и спутников.

ГЛАВА 21 ЭЛЕМЕНТЫ VB-ПОДГРУППЫ

21.1. Общая характеристика элементов

К побочной подгруппе пятой группы относятся ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta. Это типичные *d*-элементы, электронные аналоги. Валентными являются $(n-1)d^3ns^2$ -электроны:



У ниобия вследствие электронного проскока один внешний электрон $(n-1)d^4ns^1$. В отличие от элементов подгруппы мышьяка элементы VB-подгруппы газообразных соединений с водородом не образуют. Однако высшие кислородные соединения элементов обеих подгрупп проявляют известное сходство. Характерная степень их окисления +5. Устойчивость подобных соединений возрастает от ванадия к танталу. Известны также низшие степени окисления (+2, +3, +4), но они мало характерны, особенно для ниобия и тантала.

Некоторые свойства элементов приведены в табл. 21.1. С ро-

Таблица 21.1

Свойства	V	Nb	Ta
Атомы:			
строение внешних электронных слоев	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$4f^{14}5d^36s^2$
радиус, нм	0,136	0,147	0,149
потенциал ионизации, эВ	6,74	6,88	7,88
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	5,96	8,58	16,69
т. пл., °С	1710	2487	2997
т. кип., °С	3450	4930	5425
стандартный электродный потенциал E° , В:			
$\text{Э}^{2+}/\text{Э}$	1,18	—	—
$\text{Э}^{3+}/\text{Э}$	0,87	1,10	—

стом атомных радиусов, ионизационных и стандартных потенциалов химическая активность металлов от V к Ta падает. При этом по

мере повышения степени окисления устойчивость катионных комплексов понижается, а анионных — повышается. Поскольку элементы имеют нечетные порядковые номера, число устойчивых изотопов у них невелико: по одному у V и Nb и два у Ta.

Содержание в земной коре. В мас. долях, %, оно составляет: V $1,5 \cdot 10^{-2}$, Nb $1 \cdot 10^{-3}$ и Ta $2 \cdot 10^{-4}$. Обычно они сопутствуют железным и полиметаллическим рудам, фосфоритам и апатитам. Наиболее распространены минералы: туюмунит $\text{CaUO}_2(\text{UO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий $\sim 4\%$ V, колумбит $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ и танталит $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$. Последние обычно встречаются вместе друг с другом.

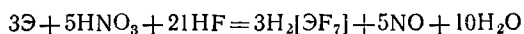
Получение. Методы переработки руд V, Nb и Ta специфичны и сложны. Руды обогащают различными методами: гравитационным, магнитным, флотационным и химическими. Полученные рудные концентраты очищают и выделяют металлы. Из руд первоначально получают оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ и затем их восстанавливают Al, Ca, C, H_2 .

Алюмотермией получают феррованадий, ферроний и ферротантал. Чистый металлический ванадий может быть получен методом восстановления V_2O_5 кальцием в стальной бомбе. Образующиеся частицы металлического ванадия после промывки сплавляются в слиток в вакуумной печи. Полученный таким образом металл содержит до 99,9% ванадия и обладает хорошей пластичностью. Ниобий и тантал можно получить термическим разложением пентайодидов или пентахлоридов при $\sim 2000^\circ\text{C}$ или восстановлением металлическим натрием или калием.

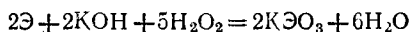
Полученный порошок ниобия (тантала) спекают в вакууме и подвергают прокатке в среде Ag, He.

Простые вещества. Ванадий, ниобий и тантал представляют собой серебристо-серые металлы, имеющие высокие температуры плавления. Они хорошо поддаются механической обработке. Металлы отличаются чрезвычайной устойчивостью к различным химическим воздействиям. При повышении температуры активность V, Nb, Ta возрастает. В мелкоизмельченном состоянии при сильном нагревании ($\sim 3000^\circ\text{C}$) они энергично взаимодействуют с углеродом, азотом, кислородом, серой, галогенами; поглощают значительное количество водорода.

Отношение к кислотам и щелочам. Ванадий реагирует с концентрированными HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , царской водкой и HF. Серная кислота восстанавливается ванадием до SO_2 с образованием соли ванадия (VOSO_4). Ниобий и тантал с царской водкой не реагируют и растворяются только в смеси HF и HNO_3 :

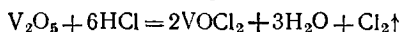


Растворы щелочей на V, Nb, Ta не действуют, но в расплавленных щелочах с участием окислителей они постепенно растворяются, например:



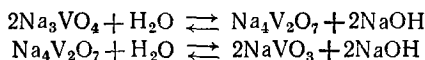
21.2. Соединения элементов подгруппы ванадия

Оксиды и гидроксиды. Высшие оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ — ковалентно-полярные соединения кислотного характера. В ряду $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ кислотные свойства ослабевают. Растворимость в воде оксида ванадия V_2O_5 небольшая (0,4 г/л), другие оксиды практически в воде не растворяются. Водный раствор V_2O_5 окрашен в желтый цвет и имеет кислую реакцию. V_2O_5 реагирует с HCl :

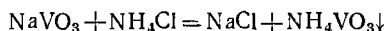


и со щелочами с образованием метаванадатов.

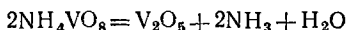
Соли ванадиевой кислоты известны трех видов: метаванадаты KVO_3 , ортованадаты K_3VO_4 и парованадаты $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, причем наибольшей устойчивостью отличаются метасоли. Ортосоли гидролизуются уже на холоде, давая парасоль, которая при кипячении переходит в метасоль по уравнениям:



Растворы этих солей или бесцветны, или окрашены в желтый цвет. Ванадаты калия и натрия хорошо растворимы в воде, а ванадаты щелочно-земельных металлов малорастворимы и представляют собой мелкокристаллические осадки белого цвета, легко переходящие при сплавлении с содой в растворимый NaVO_3 . Наиболее распространен препарат ванадат аммония NH_4VO_3 . Он плохо растворим в воде и практически нерастворим в аммиачном растворе NH_4Cl . Этим свойством пользуются для количественного выделения ванадия из щелочных растворов его солей:



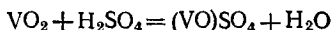
При нагревании на воздухе NH_4VO_3 легко превращается в оксид ванадия V_2O_5 :



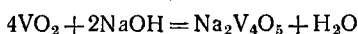
Последняя реакция на практике применяется для получения V_2O_5 , из которого готовят большинство препаратов ванадия.

При сплавлении Nb_2O_5 и Ta_2O_5 со щелочами получают соли мета-, орто-, параниобаты (танталаты): $\text{M}^1\text{ЭO}_3$, $\text{M}_2^1\text{ЭO}_4$, $\text{M}_4^1\text{Э}_2\text{O}_7$. Ниобаты и танталаты в водных растворах подвержены сильному гидролизу, подобно ванадатам. Nb_2O_5 и Ta_2O_5 взаимодействуют также с сильными кислотами, что свидетельствует о наличии у них признаков амфотерности.

Для ванадия характерны оксиды: VO — светло-серый, V_2O_3 — черный, VO_2 — сине-черный. Это кристаллические вещества, нерастворимые в воде. С ростом степени окисления ванадия основные оксиды VO и V_2O_3 сменяются амфотерным VO_2 и кислотным V_2O_5 . Амфотерные свойства VO_2 проявляются в реакциях с кислотами с образованием оксосолей, например:

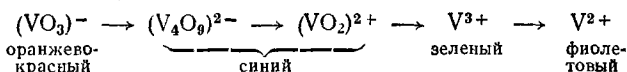


и со щелочами, при этом образуются соли ванадаты, производные от изополикислоты состава $H_2V_4O_5$:

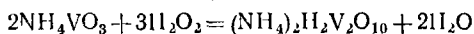


Ванадаты натрия и калия легко растворяются и кристаллизуются с образованием $M_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$.

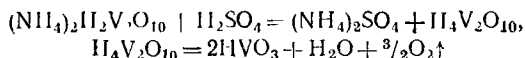
С повышением степени окисления ванадия от +2 до +5 уменьшается восстановительная и возрастает окислительная активность оксидов и их солей. При восстановлении NH_4VO_3 в кислом растворе металлическим цинком можно получить всю гамму окрасок соединений ванадия:



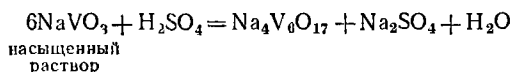
Метаванадаты легко окисляются H_2O_2 в кислой среде, что приводит к образованию желтых или оранжевых солей, не выделенных в свободном состоянии надкислот общей формулы $H_4V_2O_x$, где $x > 7$, производных от параванадиевой кислоты $[H_4V_2O_7]$:



В кислой среде перванадаты взаимодействуют с образованием надкислот, которые разлагаются с выделением кислорода:

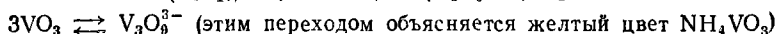
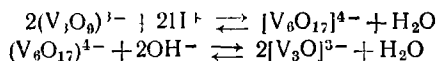


Интересным свойством для V (+5) является образование поливанадиевых кислот:

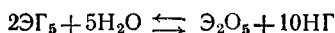


$Na_4V_6O_{17}$ — гексаванадат, имеет окраску от золотисто-желтого до рубиново-красного цвета.

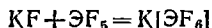
Переход от VO_3^- или $(V_5O_9)^{3-}$ к гексаванадатам и обратно связан с изменением реакции среды:



Из галогенидов ЭГ₅ известны только пентагалогениды: пentaфторид ванадия VF_5 , пentaфторид, -хлорид, -бромид ниобия NbF_5 , $NbCl_5$, $NbBr_5$ и пentaфторид, -хлорид, -бромид, -йодид тантала TaF_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5 . Все галогениды — твердые вещества. Кислотная природа галогенидов проявляется при взаимодействии с водой:

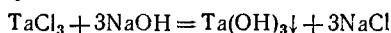


и соответствующими основными галогенидами с образованием фторидных комплексов:

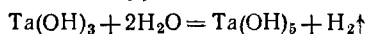


Аналогично образуются и хлоридные комплексы Nb и Ta: $K[ЭCl_6]$.

Известны и галогениды ЭГ₃. Хлорид ванадия VCl_3 может быть получен при термическом разложении VCl_4 , который образуется при непосредственном взаимодействии элементов при нагревании. Хлориды $NbCl_3$ и $TaCl_3$ получают термическим разложением $ЭCl_5$. Водные растворы их характеризуются очень сильными восстановительными свойствами и постепенно окисляются кислородом воздуха. При действии на раствор хлорида тантала щелочью осаждается зеленый гидроксид тантала:



$Ta(OH)_3$ настолько сильный восстановитель, что при кипячении с водой разлагает ее по уравнению



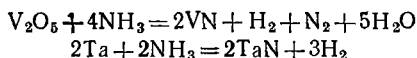
Помимо галогенидов ЭГ₅ и ЭГ₃, для ванадия и ниобия характерны оксогалогениды ЭОГ₃. Из них: VOF_3 (желтовато-белые кристаллы, т. пл. 300 °С), $VOCl_3$ (желтая жидкость), $NbOCl_3$ (белые кристаллы). Все рассматриваемые оксогалогениды гидролизуются водой с образованием ванадиевой и ниобиевой кислот.

Элементы V, Nb и Ta образуют также бориды, силициды и нитриды.

Бориды и силициды — тугоплавкие и твердые (особенно бориды) вещества, имеющие важное значение при обработке жаропрочных материалов.

Карбиды ЭС обладают высокой твердостью и химической стойкостью.

Нитриды ЭN можно получить при нагревании порошков металлов или их оксидов $Э_2O_3$ в токе аммиака:



VN , NbN , TaN весьма тугоплавки (т. пл. 2050—3090 °С), устойчивы к воде, кислотам. Нитриды ниобия и тантала не разлагаются даже царской водкой.

21.3. Применение

Основной областью применения металлического ванадия является производство высококачественной стали; как исходный продукт для получения ванадия используют обычно феррованадий (25—50% V).

Алюминиевые сплавы с присадкой ванадия начинают приобретать большое значение для строительства гидросамолетов и глиссеров, так как помимо легкости характеризуются высокой твердостью, эластичностью и устойчивостью по отношению к воде.

Ценными техническими качествами обладают ванадиевая бронза и другие сплавы.

Соединения ванадия находят применение в стекольной, красильной промышленности, в фотографии, медицине и других областях. Особенно большое значение имеет применение оксида V_2O_5 и ванадатов (солей метаванадиевой кислоты) в качестве катализаторов вместо платины при контактном способе получения H_2SO_4 .

Исключительно важное значение ниобий и тантал, а также их сплавы приобрели в ракетной технике и в авиации сверхзвуковых скоростей. Ниобий применяют также в атомных реакторах в качестве материала для оболочек тепловыделяющих элементов.

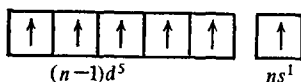
Высокая химическая устойчивость тантала к различным химическим воздействиям наряду с большой твердостью, тягучестью и ковкостью делает этот металл (также и Nb) весьма пригодным для изготовления ответственных частей заводской химической аппаратуры. Сплавы тантала с углеродом исключительно тверды и находят применение для изготовления важных сварных конструкций (например, для самолетов). В чистом металлическом состоянии Nb и Ta находят применение в электротехнической промышленности.

Тантал является незаменимым вспомогательным материалом костной и пластической хирургии.

ГЛАВА 22 ЭЛЕМЕНТЫ VIB-ПОДГРУППЫ

22.1. Общая характеристика элементов

В побочную подгруппу шестой группы периодической системы входят хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. У атомов хрома и молибдена вследствие особой устойчивости наполовину заполненного d -подуровня (d^5) валентные электроны $(n-1)d^5ns^1$:



На переход вольфрама $5d^46s^2 \rightarrow 5d^56s^1$ затрачивается 33 кДж/моль энергии.

Характерная степень окисления +6. Наряду с этим хром дает устойчивые соединения со степенью окисления +3, молибден — иногда +4. В других степенях окисления (+1, +2, +4, +5) хром и его аналоги образуют неустойчивые соединения. Некоторые свойства элементов приведены в табл. 22.1.

На свойства вольфрама оказывает влияние лантаноидное сжатие, радиусы атомов вольфрама и молибдена близки, по свойствам они менее отличаются друг от друга, чем от хрома. Небольшие первые ионизационные потенциалы указывают на металлическую природу элементов. Характер изменения значений потенциалов ионизации атомных радиусов и стандартных потенциалов в подгруппе отражает изменение химической активности элементов: от хрома к вольфраму она заметно уменьшается.

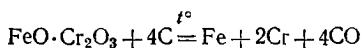
Таблица 22.1

Свойства	Cr	Mo	W
Атомы:			
строение внешних электронных слоев	$3d^54s^1$	$4d^55s^1$	$4f^{14}5d^46s^2$
радиус, нм	0,127	0,139	0,140
потенциал ионизации, эВ	6,76	7,1	7,98
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	7,2	10,3	19,3
т. пл., °С	1855	2610	3410
т. кип., °С	2642	4830	5930
стандартный потенциал E° , В	-0,74	-0,2	-0,15

Поскольку эти элементы имеют четные порядковые номера, для них характерно большое число изотопов: для хрома 4, для молибдена 7 и для вольфрама 5.

Содержание в земной коре. Элементы данной подгруппы распространены в земной коре (мас. доли, %): Cr 0,03, Mo $3 \cdot 10^{-4}$ и W $6 \cdot 10^{-4}$. Они встречаются только в виде соединений. Важнейшими рудами являются оксиды, труднорастворимые кислородсодержащие соли, сульфиды.

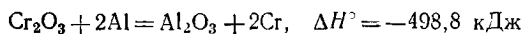
Получение. Хром, молибден и вольфрам получают из природных соединений в виде металлов или в виде их ферросплавов, которые непосредственно используются для легирования специальных сталей. В последнем случае процесс идет значительно легче путем совместного восстановления оксидов железа и оксидов этих металлов. Например, восстановлением хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ в электропечах углеродом можно получить феррохром:



Феррохром выпускают с содержанием хрома 60—72% и углерода 4—6%.

При получении ферромольбдена и ферровольфрама сначала из природных соединений выделяют их оксиды MoO_3 и WO_3 , которые и подвергают совместному восстановлению с оксидами железа.

Хром получают двумя способами: металлотермическим восстановлением и электролитическим путем. Металлотермическим способом сначала получают Cr_2O_3 , а затем его восстанавливают алюминием (реакция Бекетова, требуется предварительное нагревание):



Для определения возможности протекания реакций пользуются в ряде случаев значениями энтальпии ΔH° вместо энергии Гиббса ΔG° . Это оправдано для реакций, в которых не участвуют газообразные вещества, как в реакции Бекетова, или которые протекают при очень низких температурах. В этих случаях изменение энтальпии мало, значение $T\Delta S$ незначительно (см. гл. 2); величины ΔH° и ΔG° близки.

Металлический хром, полученный промышленным алюмотермическим способом, содержит ~98% хрома. Основная примесь в нем — железо. При алюмотермическом восстановлении смеси оксидов Cr_2O_3 с TiO_2 или MnO_2 , V_2O_5 , MoO_3 и т. д. получают сплавы хром — титан, хром — марганец, хром — ванадий, хром — молибден. Алюминий можно заменить кремнием, реакция идет при подогреве:

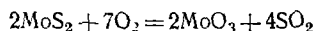


Но хром в этом случае загрязняется силицидами хрома.

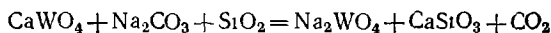
Для получения металлического хрома непригоден процесс восстановления Cr_2O_3 углем, так как неизбежно значительное загрязнение его карбидами.

Для получения хрома электролизом применяют водный раствор хромовых кислот. При этом в растворе должны присутствовать в небольшом количестве добавки активных анионов (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^-). При хромировании применяются только нерастворимые аноды из свинца и его сплавов с сурьмой и оловом. Одновременно с хромом на катоде выделяется водород. Чтобы получить чистый металл, полученный хром («черновой», содержащий включения водорода) переплавляют в вакууме. Производство чистого хрома быстро растет.

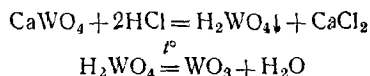
Технология получения молибдена и вольфрама сложна и разнообразна, зависит от состава перерабатываемых руд. На первой стадии руду обогащают, а затем концентраты молибдена и вольфрама перерабатывают в оксиды (VI). Флотацией получают концентрат MoS_2 (~70%), который затем обжигают:



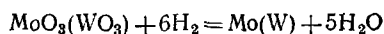
Вольфрамовую руду $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ или CaWO_4 сплавляют с содой (Na_2CO_3) и песком, при этом вольфраматы кальция, марганца или железа превращаются в вольфрамат натрия Na_2WO_4 :



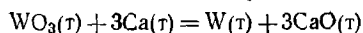
Вольфрамат натрия растворяют в воде и для освобождения от примесей вновь осаждают вольфрамат кальция раствором CaCl_2 . Вольфрамат кальция под действием концентрированной HCl при нагревании превращается в малорастворимую вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , из которой путем прокаливании получают триоксид вольфрама WO_3 :



Из оксидов молибден и вольфрам можно получить восстановлением водородом при $t=850-1200^\circ$:



Определим, может ли при стандартных условиях протекать реакция:



Известно (см. 2.5), что изменение энергии Гиббса (ΔG°), как и энтальпии (ΔH°), равно разности между суммой изобарных потенциалов образования продуктов реакции и суммой изобарных потенциалов исходных веществ. Из справочной таблицы находим $\Delta G_{298}^\circ \text{WO}_3(\tau) = -760,8$ и $\Delta G_{298}^\circ \text{CaO}(\tau) = -604,5$ ($\Delta G_{298}^\circ \text{Ca}(\tau) = 0$ и $\Delta G_{298}^\circ \text{W}(\tau) = 0$). Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= [\Delta G_{298}^\circ \text{W}(\tau) + 3\Delta G_{298}^\circ \text{CaO}(\tau)] - [\Delta G_{298}^\circ \text{WO}_3(\tau) + \Delta G_{298}^\circ \text{Ca}(\tau)] \\ \Delta G_{298}^\circ &\approx -1813,5 - (-760,8) = -1052,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Изменение ΔG_{298}° — величина отрицательная, следовательно, реакция может протекать.

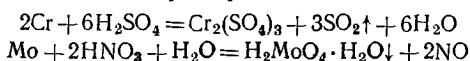
Металлы выделяются в виде порошков. Компактные молибден и вольфрам получают спеканием порошков в атмосфере водорода. Метод порошковой металлургии широко используется. Для получения заготовок молибдена и вольфрама в крупных слитках применяют дуговую плавку, процесс ведут в дуговых печах и в вакууме.

Простые вещества. В свободном состоянии элементы подгруппы хрома — серебристо-белые блестящие парамагнитные металлы с очень высокой температурой плавления, которая растет от хрома к вольфраму (см. табл. 22.1). Вольфрам плавится при более высокой температуре, чем все известные до сих пор металлы (3410 °С). Плотность металлов увеличивается от хрома к вольфраму (см. табл. 22.1).

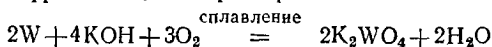
В чистом состоянии металлы пластичны: их можно прокатывать, протягивать, штамповать.

От хрома к вольфраму, в отличие от металлов VB-подгруппы, снижается способность металлов переходить в пассивное состояние; фактически только хром способен пассивироваться в широком интервале температур за счет образования на его поверхности оксидной пленки. Молибден и вольфрам не переходят в пассивное состояние, особенно в области высоких температур, так как их высшие оксиды летучи при температурах, ниже температуры плавления самих металлов. Это свойство не позволяет использовать молибден и вольфрам как конструкционные материалы без особых мер их защиты при высоких температурах.

Отношение к кислотам и щелочам. В ряду напряжений Cr, Mo и W расположены до водорода (см. табл. 22.1), однако в обычных условиях они малоактивны. Хром взаимодействует с разбавленными HClO₄, H₂SO₄, молибден к ним устойчив. Концентрированные H₂SO₄, HNO₃ и царская водка на холоде пассивируют хром; горячие — окисляют хром до солей хрома (III), а молибден — до молибденовой кислоты, например:



Вольфрам устойчив ко всем обычным кислотам, за исключением царской водки и смеси HNO₃+3HF. Хром, молибден и вольфрам могут быть переведены в раствор методом окислительного щелочного сплавления с образованием соответствующих хроматов, молибдатов, вольфраматов, например:



Растворы щелочей на эти металлы практически не действуют.

22.2. Соединения элементов VIB-подгруппы

Соединения хрома. Растворимые соединения Cr, особенно [Cr]⁺⁶, ядовиты.

Для элементов подгруппы хрома характерно образование разнообразных соединений с неметаллами: металлических гидридов, боридов, карбидов, нитридов, оксидов, галогенидов и других веществ (силицидов — Cr₃Si, Mo₅Si₂, сульфидов — Cr₂S₃, MoS₂, WS₃).

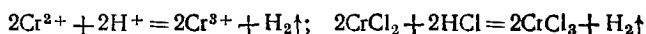
С галогенами они образуют многочисленные г а л и д ы, разнообразные по составу и свойствам. Фтор реагирует со всеми металлами на холоде с образованием соединений ЭF_6 . Устойчивость их от хрома к вольфраму возрастает. CrF_6 крайне неустойчив. С хлором металлы реагируют при нагревании (температура красного каления). При этом образуются соединения с разными степенями окисления металла: WCl_6 , MoCl_5 , CrCl_3 .

Разнообразные химические соединения образуются в сплавах хрома, молибдена, вольфрама с другими металлами, придавая им ценные физико-химические свойства.

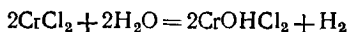
Хром, молибден и вольфрам образуют целую гамму оксидов с различными степенями окисления: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 ; MoO , Mo_2O_3 , MoO_2 , Mo_2O_5 , MoO_3 ; WO_2 , WO_3 .

С возрастанием степени окисления уменьшается основной и усиливается кислотный характер оксидов. Например, оксид CrO — основной, Cr_2O_3 — амфотерный и CrO_3 — кислотный.

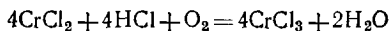
Соединения хрома (II) — CrS , CrO , $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CrCl_2 и др. — обладают большой восстановительной активностью. Ион является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснить водород по схеме:



Катион Cr^{2+} постепенно разлагает воду:

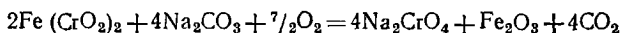


и легко окисляется кислородом воздуха:

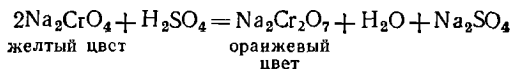


Многочисленны соединения хрома (III). Оксид Cr_2O_3 — химически устойчивый, нерастворимый в воде и кислотах зеленый порошок. Оксид хрома (III) тугоплавок (т. пл. 2265 °С). Твердость кристаллов Cr_2O_3 соизмерима с твердостью корунда.

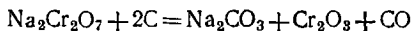
Исходной рудой для получения оксида хрома (III) является хромистый железняк. При окислительно-щелочном сплавлении хромита железа с содой (окислитель — кислород воздуха) образуется хромат натрия Na_2CrO_4 :



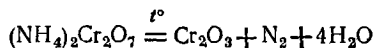
Хромат переводят в дихромат:



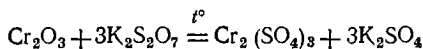
Дихромат натрия восстанавливают углем и получают оксид хрома (III):



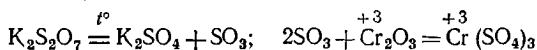
В лаборатории Cr_2O_3 получают термическим разложением до дихромата аммония:



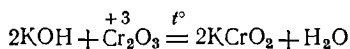
Амфотерная природа Cr_2O_3 проявляется при его сплавлении с пиросульфатом калия. Cr_2O_3 проявляет основные свойства:



Реакцию можно представить уравнениями:

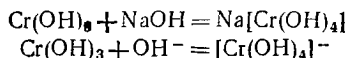


При сплавлении со щелочью Cr_2O_3 проявляет кислотные свойства, образуются хромиты:



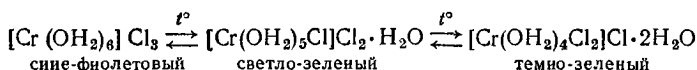
Оксиду Cr_2O_3 соответствует гидроксид хрома (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_n$ — это многоядерный слоистый полимер (см. 1.11), нерастворимый в воде, вещество зеленого цвета, обладающее амфотерными свойствами.

В водных растворах хромит-ион CrO_2^- переходит в комплексный гидроксохромит-ион $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$:



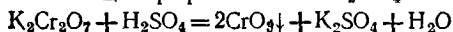
Соли хрома (III) окрашены от зеленых до сине-фиолетовых оттенков; из водных растворов они кристаллизуются с различным количеством воды. Растворимые соли — галогениды, нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. Одна из наиболее распространенных растворимых двойных солей хрома — хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — представляет собой фиолетовые октаэдрические кристаллы. При нагревании до 50—70 °С сине-фиолетовый водный раствор квасцов в результате изменения гидратации $[\text{Cr}^{3+}]$ становится светло-зеленым. Нерастворимыми солями хрома (III) являются фторид CrF_3 , цианид $\text{Cr}(\text{CN})_3$, фосфат CrPO_4 , сульфид Cr_2S_3 .

Хром (III) весьма склонен к образованию комплексов как анионного, так и катионного типа. Координационное число Cr^{3+} равно шести, что соответствует d^3sp^3 -гибридизации связей (см. 9.3 и 9.4). В зависимости от условий (температуры, концентрации, кислотности) состав катионных аквакомплексов — их гидратация — изменяется, что сопровождается изменением окраски от фиолетовой до зеленой:



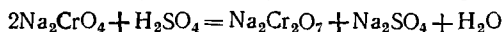
Соединения хрома, молибдена и вольфрама (VI) многочисленны, устойчивость их от хрома к вольфраму возрастает. Соединения с низкими степенями окисления для молибдена и вольфрама мало изучены, они нехарактерны и неустойчивы.

Триоксид хрома CrO_3 получают при взаимодействии дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрированной H_2SO_4 :

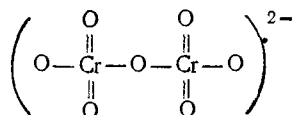


CrO_3 — темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Триоксиду хрома отвечают кислоты — хромовая H_2CrO_4 , двухромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ — изополихромовые.) Эти кислоты существуют только в водном растворе, при выделении из раствора они распадаются на оксид CrO_3 и воду. Соли хроматы и дихроматы устойчивы. Хроматы значительно труднее растворимы, чем дихроматы. Особенно четко это проявляется при образовании солей щелочно-земельных металлов. Хроматы щелочно-земельных металлов плохо растворимы в воде и в ряду CaCrO_4 — SrCrO_4 — BaCrO_4 растворимость падает, дихроматы же этих металлов CaCr_2O_7 , SrCr_2O_7 , BaCr_2O_7 легко растворяются в воде. Из хроматов тяжелых металлов малорастворимыми являются хроматы свинца, висмута, серебра и ртути (II). Соответствующие дихроматы в большинстве случаев легко растворимы; малорастворима соль серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

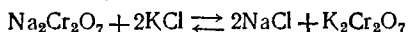
Хроматы в технике получают сплавлением хромита железа (II) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ с содой при доступе воздуха. В лаборатории хромат натрия часто получают окислением хромита натрия (NaCrO_2) бромом или пероксидом водорода в щелочной среде. Хроматы окрашены в желтый цвет (если катион не окрашен). При подкислении Na_2CrO_4 образуется дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оранжевого цвета:



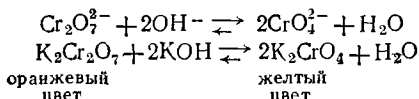
Дихромат-ион $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ можно рассматривать как результат координационного насыщения CrO_3 за счет $(\text{CrO}_4)^{2-}$ -иона. Схема его строения:



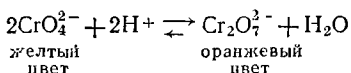
Дихромат калия получают обычной обменной реакцией дихромата натрия с хлоридом или сульфатом калия:



Дихромат калия труднее растворяется в воде, чем $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и поэтому полнее может извлекаться из раствора. Дихромат-ион можно легко перевести в хромат-ион добавлением щелочи:

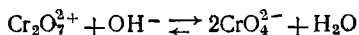


Переход хромат-иона в дихромат-ион можно выразить следующим ионным уравнением:

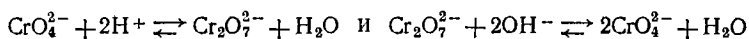


При избытке ионов водорода ($\text{pH} < 7$) равновесие в приведенном уравнении смещается вправо (\rightarrow), окраска раствора из желтой

(CrO_4^{2-}) изменяется на оранжевую ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) — хромат превращается в дихромат. Приливая в раствор щелочь, создавая щелочную среду ($\text{pH} > 7$), можно сместить равновесие влево (\leftarrow); осуществляется процесс:

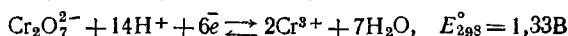


из дихромата получается хромат, раствор приобретает из оранжевой желтую окраску. Значения энергии Гиббса ΔG_{298}° для реакций



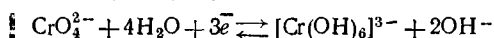
отрицательны и близки (соответственно равны $-83,6$ и $-75,2$ кДж), следовательно, взаимные превращения $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ возможны и легко протекают при изменении pH раствора, концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$. Смещение равновесия с количественным изменением pH среды согласуется с принципом Ле Шателье (см. 7.3).

В кислой среде дихроматы и хроматы — сильные окислители:



Red — ок-потенциалы, измеренные в стандартных условиях, приведены в табл. 6.2 (см. 6.2).

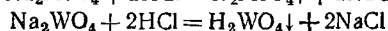
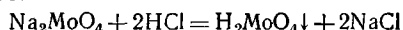
В щелочной среде хромат-ион и дихромат-ион не проявляют сильного окислительного действия (см. 6.1), в процессе реакции с хромат-ионом, например, устанавливается равновесие:



Взаимные переходы соединений хрома (III) и хрома (VI) протекают, таким образом, в зависимости от pH среды.

В лабораторной практике в качестве окислителя широко используется «хромовая смесь» — смесь равных объемов насыщенного на холоде раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и концентрированной серной кислоты. В качестве промежуточного продукта взаимодействия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) образуется двухромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, от которой концентрированная H_2SO_4 отнимает воду с образованием CrO_3 . Оксид CrO_3 — сильный окислитель, легко окисляет органические вещества, сам при этом восстанавливается до соединений хрома (III), например $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Поэтому, по мере работы с хромовой смесью, ее первоначальный красно-оранжевый цвет переходит в зеленый. Окисляющее действие хромовой смеси зависит не только от $[\text{CrO}_3]$, но будет также определяться, как следует из рассмотренного процесса, концентрацией $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ и $[\text{H}^+]$.

Оксид MoO_3 мало растворим, а оксид WO_3 еще менее растворим в воде и кислотах; они растворяются в расплавах щелочей с образованием солей молибденовой H_2MoO_4 и вольфрамовой H_2WO_4 кислот. Молибденовая и вольфрамовая кислоты — трудно растворимые в воде порошки белого или слегка желтоватого цвета, проявляют слабые кислотные свойства и могут быть получены из растворов своих солей:



В ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$ ослабевают кислотные свойства.

Значительное сходство в свойствах соединений молибдена и вольфрама проявляется в их ярко выраженной способности образовывать изо- и гетерополисоединения (см. 9.4). У хрома эта способность выражена гораздо слабее. В нормальных молибдатах или вольфраматах одновалентных металлов отношение $\text{M}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1$ (или $\text{M}_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1$). В изополимолибдатах $\text{M}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$ (соответственно $\text{M}_2\text{O} : \text{WO}_3 < 1$). Нормальные молибдаты (вольфраматы) получены почти для всех металлов. Изополимолибдаты (изополивольфраматы) изучены в основном для щелочных металлов и иона аммония NH_4^+ . Подобные соединения для щелочно-земельных и других металлов известны, но мало изучены. По количеству молекул MoO_3 и WO_3 , входящих в состав изополисоединений, различают целый ряд типов этих соединений, существующих в основном в водной форме. Например:

Димолибдат $\text{M}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Тетрамолибдат $\text{M}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$

Парамолибдат $\text{M}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_{10}\text{MO}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

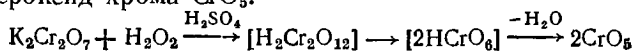
Тримолибдат $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Гексамолибдат $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Аналогичные формы имеют изополивольфраматы. Различные формы изополисоединений могут переходить в растворах одна в другую в зависимости от pH раствора. В щелочных средах ($\text{pH} > 7$) в основном существуют нормальные молибдаты (вольфраматы), а в кислых средах при равном значении pH — та или иная форма изополисоединения. Наибольшее практическое значение имеют парамолибдаты и паравольфраматы аммония или щелочных металлов, выпадающие в осадок при нейтрализации щелочного раствора молибдата (вольфрамата) раствором соляной кислоты. В парамолибдатах и паравольфраматах соотношение $\text{M}_2\text{O} : \text{MoO}_3$ и $\text{M}_2\text{O} : \text{WO}_3$ чаще всего бывает равно 3 : 7 или 5 : 12.

Гетерополисоединения можно рассматривать как комплексные соединения (см. 9.3 и 9.4), анион которых образован двумя различными кислотообразующими оксидами, причем на одну молекулу одного из них приходится несколько молекул другого оксида. Например, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — фосфорномолибденовая кислота; $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ — кремневольфрамат калия. Строение гетерополисоединений часто выражают координационными формулами типа $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ — кремневольфрамовая кислота, $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ — фосфорномолибденовая кислота. Гетерополисоли более устойчивы, чем соответствующие кислоты, и большинство из них хорошо растворимо в воде.

Для элементов подгруппы хрома характерно образование пероксидных соединений, содержащих пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$ или $(\text{O}_2)^{2-}$. При действии H_2O_2 на раствор дихромата калия в кислой среде образуется синий пероксохромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ или темносиний пероксид хрома CrO_5 :



7—13% Co) содержит карбид вольфрама (WC), отличается исключительной твердостью. Из него изготавливают инструмент для скоростной обработки металлов. Из вольфрамовой стали и других сплавов, содержащих вольфрам и его карбид, изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

Вольфрамовая нить, используемая в электрических лампочках, позволяет доводить в них накал до 2200 °C и обладает большой светоотдачей.

Стали, содержащие молибден и вольфрам, выдерживают высокие температуры; они находят применение в приборах (трубчатых печах, нагревателях и т. п.) для создания высоких температур. Сплавы вольфрама с кобальтом и хромом — стеллиты — тверды, износоустойчивы, жаростойки. Сплавы вольфрама с медью и серебром износоустойчивы, тепло- и электропроводны. Они нашли применение для изготовления выключателей, электродов для точечной сварки, рубильников (рабочих частей их) и т. п.

Сплав молибдена с танталом используют для изготовления лабораторной посуды, заменяющей платиновую.

Хром, молибден и вольфрам входят в состав многих композиционных материалов, состоящих из нескольких компонентов, например керамики и металла. Молибден и вольфрам являются компонентами катализаторов, которые используются в различных химических процессах.

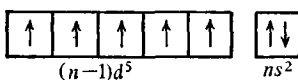
Разнообразно применение соединений хрома, молибдена и вольфрама: соль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ служит протравой при крашении; хромовые квасцы используются как дубители кож; MoS_2 — катализатор в нефтяной промышленности, он же хороший полупроводниковый материал; оксид хрома Cr_2O_3 — материал для шлифования и полировки стальных изделий; карбид вольфрама входит в состав сверхтвердых сплавов; PbCrO_4 , ZnCrO_4 , Cr_2O_3 , $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, BaCrO_4 — устойчивые пигменты лаков и красок. Находят применение и другие соединения этих металлов.

При воздействии солей молибдена Na_2MoO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в микродозах на бобовые растения повышается активность ферментов, участвующих в усвоении атмосферного азота клубеньковыми растениями.

ГЛАВА 23 ЭЛЕМЕНТЫ VIIB-ПОДГРУППЫ

23.1. Общая характеристика элементов

К побочной подгруппе седьмой группы относятся *d*-элементы: марганец Mn, технеций Tc и рений Re — полные электронные аналоги. Валентными у них являются $(n-1)d^5ns^2$ -электроны:



Для марганца характерны степени окисления +2, +4 и +7. Существуют менее устойчивые соединения марганца в степени окисления +3 и +6. У технеция и рения более устойчивы соединения в их высшей степени окисления +7.

Некоторые свойства элементов приведены в табл. 23.1

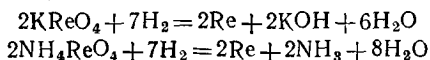
На свойства Re оказывает влияние лантаноидное сжатие. Технеций и рений ближе друг к другу по свойствам, чем к Mn. Химическая активность от Mn к Re ослабевает.

Содержание в земной коре. Содержание в земной коре (мас. доли, %) марганца составляет 0,1, рения $\sim 10^{-7}$, технеций радиоактивен (см. 3.1) и обнаружен в следовых количествах. В 1937 г. он получен искусственно (^{98}Tc). Основными природными минералами марганца являются пиролюзит MnO_2 , гаусманит Mn_3O_4 и браунит Mn_2O_3 . Рений сопутствует в основном минералам молибдена, меди, свинца, цинка, платины, ниобия.

Таблица 23.1

Свойства	Mn	Tc	Re
Атомы:			
строение внешних электронных слоев	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$4f^{14}5d^56s^2$
радиус, нм	0,130	0,136	0,137
потенциал ионизации, эВ	7,43	7,28	7,87
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	7,4	11,5	21,0
т. пл., °С	1244	2200	3180
т. кип., °С	2120	4600	5640
стандартный потенциал E° , В	-1,05	0,47	0,37

Получение. Чистый металлический марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца (II). Применяется восстановление оксидов марганца (MnO_2 , Mn_3O_4) углеродом, кремнием, алюминием. Значительную долю марганца выплавляют в виде ферромарганца (60—90% Mn) в электрических печах при восстановлении углем смеси марганцевых и железных руд. Рений получают обычно при восстановлении водородом перренатов калия (выше 600 °C) и аммония (450 °C):



Металлический рений выделяют также при электролизе раствора NH_4ReO_4 и путем термической диссоциации соединений рения ($ReCl_5$, Re_3Cl_9).

Источником для получения технеция служат отходы атомной промышленности (продукты деления урана).

Простые вещества. Марганец и его аналоги — металлы серебристо-белого цвета.

От Mn к Re уменьшаются химическая активность, твердость и хрупкость, возрастают температура плавления и плотность (табл. 23.1).

После вольфрама рений — самый тяжелый и тугоплавкий металл.

Марганец и его аналоги образуют карбонилы состава $\mathcal{E}_2(CO)_{10}$ — твердые, легко возгоняющиеся диамагнитные вещества. Для гидридов Mn, Tc и Re характерна неопределенность состава.

Отношение к кислотам. Взаимодействие марганца с разбавленными серной и соляной кислотами протекает энергично с выделением водорода и образованием аквакомплекса $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Порошкообразный марганец при нагревании вытесняет водород из воды.

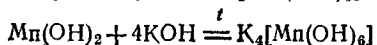
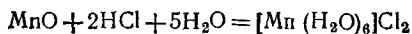
Азотной и концентрированной серной кислотами марганец окисляется при нагревании до Mn^{2+} , выделяются соответственно NO и SO_2 . Холодная концентрированная HNO_3 пассивирует марганец.

Азотная кислота окисляет рений и технеций до рениевой или технециевой кислот, например:

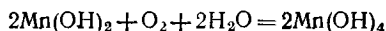


23.2. Соединения элементов VIIВ-подгруппы

Соединения Э(II). Оксид марганца (II) MnO — зеленый порошок — образуется при прокаливании карбоната марганца $MnCO_3$ в атмосфере водорода или азота. Оксид Mn (II) и соответствующий ему гидроксид $Mn(OH)_2$ легко взаимодействуют с кислотами, с щелочами реагируют только при сильном и длительном нагревании:



Поскольку оксид MnO с водой не взаимодействует, гидроксид получают косвенным путем. $Mn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка, на воздухе он легко окисляется и переходит в более устойчивый бурый гидроксид марганца (IV):

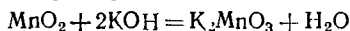


При взаимодействии с окислителями соединения марганца (II) проявляют восстановительные свойства. Многие соединения марганца (II), например нитраты, сульфаты, хлориды, ацетаты и др., хорошо растворимы в воде. Малорастворимы MnO , MnS , MnF_2 , $Mn(CN)_2$, $MnCO_3$, $Mn_3(PO_4)_2$. При растворении в воде соли Mn (II) образуют аквакомплексы $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, придающие растворам розовую окраску.

По сравнению с марганцем для рения соединения со степенью окисления +2 менее устойчивы и типичны.

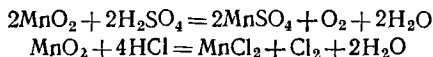
Соединения Э (IV). Самым устойчивым из оксидов марганца является диоксид MnO_2 — черное твердое вещество со слабо выраженными амфотерными свойствами.

Сплавлением MnO_2 с щелочами или основными оксидами получают манганиты, например:

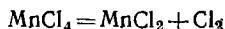


Манганиты — соли марганцовистой кислоты; они отвечают кислотной функции гидроксида марганца (IV). Манганиды — нестойкие соединения, простейшие из них M_2MnO_3 и M_4MnO_4 .

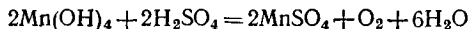
Оксид марганца (IV) при нагревании с концентрированными растворами H_2SO_4 и HCl действует как окислитель; при этом выделяются кислород и хлор:



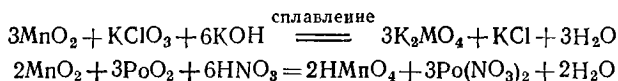
Первоначально образуется неустойчивый хлорид марганца (IV), который распадается:



При взаимодействии гидроксида марганца (IV) с концентрированным раствором H_2SO_4 также образуется соль марганца (II) и выделяется кислород:

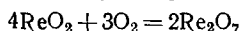


При взаимодействии MnO_2 с более сильными окислителями, чем сам диоксид марганца (см. red — ox-потенциалы, табл. 6.2), образуются соединения марганца (VI) и (VII):



ReO_2 — черное нерастворимое в воде вещество, с весьма слабо выраженными амфотерными свойствами. Он менее устойчив, чем

MnO_2 , при нагревании на воздухе превращается в Re_2O_7 :

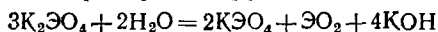


Оксиду рения (IV) соответствует темно-бурый амфотерный гидроксид $\text{Re}(\text{OH})_4$. При сплавлении ReO_2 с NaOH или KOH в бескислородной среде образуются весьма мало растворимые в воде малоустойчивые коричневые рениты Na_2ReO_3 и K_2ReO_3 . Диоксид рения (IV) реагирует с соляной кислотой с образованием ReCl_4 . Хлорид рения (IV) устойчивее MnCl_4 . Получен нерастворимый в воде черный сульфид рения ReS_2 . Фторид рения (IV) разлагается водой с выпадением осадка $\text{Re}(\text{OH})_4$.

Соединения технеция (IV) несколько устойчивее аналогичных соединений марганца (IV) и рения (IV).

Соединения Э (VI). Для марганца, технеция и рения соединения Э (VI) менее характерны и распространены, чем соединения Э (VII).

Соли — манганат- MnO_4^{2-} , технат- TcO_4^- и ренат- ReO_4^- -ионов в водных растворах устойчивы при избытке щелочи, в нейтральной среде они быстро диспропорционируют:

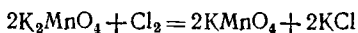


В свободном состоянии выделены манганаты K_2MnO_4 и Na_2MnO_4 — твердые вещества ярко-зеленого цвета.

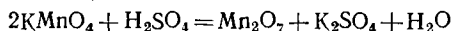
Еще менее устойчивы кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ (марганцовистая, ренистая). Они распадаются уже при получении:



Манганаты — окислители, они восстанавливаются, например, Na_2SO_3 до MnO_2 в нейтральной и слабощелочной среде, в кислой — до Mn^{2+} . При взаимодействии с хлором, для которого $E' = 1,36\text{В}$ ($\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}$, табл. 6.2), манганаты окисляются в перманганаты:



Оксид Mn (VII) можно получить действием концентрированной серной кислоты на перманганаты:



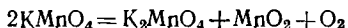
Оксиды от Mn (VII) к Tc (VII) и Re (VII) образуются с возрастающими отрицательными значениями энергии Гиббса (ΔG_{298}° соответственно —543,4; —936,3 и —1165,9 кДж/моль).

Mn_2O_7 — сильный окислитель, при взаимодействии с эфиром и спиртом их воспламеняет. Уменьшение в ряду значений ΔG_{298}° сопровождается стабилизацией и падением окислительной активности оксидов Tc (VII) и Re (VII).

Оксидам Э(VII) соответствуют кислоты HЭO_4 , которые существуют в растворе. Сила кислот в растворах и их окислительная активность уменьшаются от марганцовой HMnO_4 к технециевой HTcO_4 и рениевой HReO_4 .

Кислотам HЭO_4 отвечают соли MЭO_4 (перманганаты, пертехнаты и перренаты), большинство которых хорошо растворимы в воде. Сравнительно труднорастворимы соли калия, рубидия, це-

зия. Термическая устойчивость солей в ряду KMnO_4 , KTcO_4 , KReO_4 возрастает. Например, KReO_4 плавится при 518°C и затем при 1370° перегоняется без разложения. KMnO_4 при слабом нагревании легко распадается:

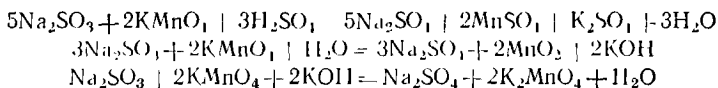


Эта реакция используется для получения кислорода в лаборатории.

Окислительные свойства кислот HЭO_4 и их солей MЭO_4 в ряду MMnO_4 , MTcO_4 , MReO_4 в водном растворе уменьшаются.

В гл. 6 (см. 6.3) была рассмотрена возможность протекания реакций на примерах, когда окислителем взят KMnO_4 ($E^\circ = 1,51$ В), а восстановителями — FeSO_4 ($E^\circ = 0,77$ В) и Na_2SO_3 ($E^\circ = 0,20$ В) (см. табл. 6.2). Показано, что обе реакции возможны, ЭДС (E) положительна, но реакция с участием Na_2SO_3 протекает с большей интенсивностью ($E = 1,51 - 0,20 = 1,31$ В), чем с FeSO_4 ($E = 1,51 - 0,77 = 0,74$ В).

Перманганат калия KMnO_4 является наиболее сильным окислителем в кислой среде ($E^\circ = 1,51$ В). В зависимости от среды получают различные степени восстановления марганца, а именно: в кислой среде до Mn^{2+} , в нейтральной и слабощелочной — до MnO_2 , в сильнощелочной — до MnO_4^{2-} . Например (см. 6.1):



Все три реакции в разных средах здесь возможны, ЭДС (E) положительна, но процессы протекают с изменяющейся интенсивностью: наименьшая интенсивность в нейтральной ($E = 0,54 - 20 = 0,34$ В; и щелочной ($E = 0,57 - 20 = 0,37$ В) средах. Red-ox-процесс с участием KMnO_4 в кислой среде (первая реакция) весьма интенсивен — $E = 1,31$ В.

Соединения рения (VII) можно перевести в более низкие степени окисления только под действием сильных восстановителей.

Сопоставление свойств соединений элементов подгруппы марганца со свойствами галогенов позволяет обнаружить сходство их свойств в высших степенях окисления. Наблюдается аналогия между оксидами $\text{Э}_2\text{O}_7$, Cl , Br и Mn , Tc и Re , аналогия между кислотами HЭO_4 для Cl , Br , I и для Mn , Tc , Re .

23.3. Применение

Основная масса марганца (около 90%) применяется в металлургии для легирования сталей. Он придает железным сплавам коррозионную стойкость, вязкость и твердость. Важное значение имеет марганцевая сталь (83—87% Fe, 12—15% Mn, 1—2% C), которая идет главным образом для изготовления железнодорожных рельсов. Большое значение имеют и другие сплавы: зеркальный чугун (15—20% Mn), марганцевая бронза (95% Cu и 5% Mn), обладающая высокой механической прочностью. Из сплава ман-

ганина (83% Cu, 13% Mn, 4% Ni) делают проволоку для катушек сопротивления, так как электрическая проводимость такой проволоки почти не меняется с температурой.

Из соединений марганца наиболее широко применяется диоксид марганца MnO_2 . Это исходный продукт для получения всех остальных соединений марганца. Применяют его также в качестве катализатора, дешевого окислителя, деполяризатора в гальванических элементах, для обесцвечивания стекла, в производстве спичек.

Перманганат калия используется в медицине, в аналитической химии, для анализа дубильных веществ в виноделии и др.

Технеций устойчив к коррозии и к действию нейтронов, поэтому может применяться в атомных реакторах.

Рений в основном используется в электротехнической промышленности и как катализатор. Жаропрочные и тугоплавкие сплавы рения с вольфрамом, молибденом, танталом и другими тугоплавкими металлами находят применение для конструирования ответственных узлов и деталей машин.

Марганец — микроэлемент, он содержится в организме человека и животных, в растениях, играет важную биохимическую роль, активируя ферменты.

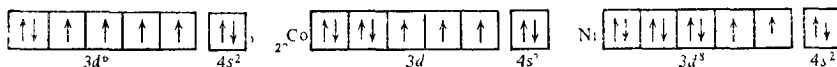
ГЛАВА 24
 ЭЛЕМЕНТЫ VIIIВ-ПОДГРУППЫ
 (СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ)

VIIIВ-подгруппа занимает особое место в периодической системе: она содержит девять *d*-элементов — три триады, входящие в 4-й, 5-й и 6-й большие периоды. Элементы Fe, Co и Ni выделяют семейство железа, две другие триады — Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt относят к платиновым металлам.

СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА

24.1. Общая характеристика элементов

Валентные электроны $3d^n 4s^2$ (где $n = 6, 7, 8$) распределены так:



В ряду Fe—Co—Ni с возрастанием заряда ядра атомов наблюдается уменьшение числа непарных электронов в *d*-подуровне и увеличение устойчивости низших степеней окисления (+2, +3). Некоторые свойства *d*-элементов семейства железа приведены в табл. 24.1.

У кобальта — элемента с нечетным порядковым номером — известен один устойчивый изотоп. У железа и никеля — элементов

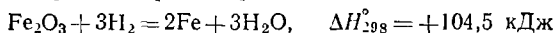
Таблица 24.1

Свойства	Fe	Co	Ni
Атомы:			
строение внешних электронных слоев	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
радиус, нм	0,124	0,126	0,124
потенциал ионизации, эВ	7,9	7,86	7,63
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	7,86	8,33	8,90
т. пл., °С	1536	1495	1453
т. кип., °С	3250	3185	3075
стандартный электродный потенциал E°/E^{2+} , В	-0,441	-0,277	-0,255

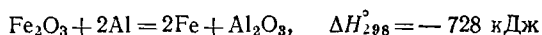
с четными порядковыми номерами — число устойчивых изотопов соответственно три и пять.

Содержание в земной коре. В земной коре содержится (мас. доли, %): Fe 4,65, Co $2 \cdot 10^{-3}$, NiO 0,1. Железо по распространенности занимает четвертое место среди элементов, т. е. после O, Si, Al, и редко встречается в самородном состоянии. Основными рудами для добычи железа являются его оксиды — магнетит Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) или $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$, гематит Fe_2O_3 , пирит FeS_2 . Наиболее важные минералы кобальта и никеля — кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), миллерит NiS , NiAsS (мышьяково-никелевый блеск), CoAs_2 и др.

Получение. Железо может быть получено восстановлением оксида Fe_2O_3 водородом при нагревании:



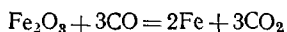
Чистое железо получают и термическим разложением пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ без доступа воздуха при температуре выше 140°C и электролизом водного раствора FeCl_2 при 30°C . Технически чистое железо получают алюмо- или кремнийтермическим восстановлением, например:



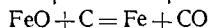
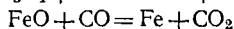
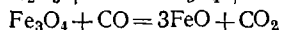
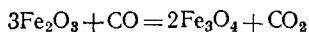
Железо высокой степени чистоты, содержащее $10^{-6}\%$ примесей и менее, получают методом зонной плавки.

Выплавку чугуна ведут в доменных печах. Это огромные автоматизированные сооружения, объемом порядка 5000 м^3 и мощностью 4 млн. т чугуна в год.

Восстановление оксидов железа в доменной печи можно выразить суммарным уравнением:



Уголь сгорает преимущественно с образованием CO. Оксиды железа восстанавливаются CO и углем. Важнейшие стадии доменного процесса можно представить уравнениями:



Железо, опускаясь в более горячую часть печи (распар), насыщается углеродом, образуется чугун. Чугун плавится и стекает в нижнюю часть, а шлаки в жидком состоянии скапливаются на поверхности чугуна и предохраняют его от окисления. Доменная печь работает непрерывно. Выплавка чугуна существенно ускоряется и облегчается при вдувании обогащенного кислородом воздуха.

Из чугуна получают сталь. В основе переработки чугуна в сталь лежат методы, позволяющие окислять содержащиеся в чугуне углерод и примеси (фосфор, серу). В СССР более широкое

применение нашли мартеновский и бессемеровский (конверторный) методы. Названы эти методы по фамилиям авторов — П. Мартена и Г. Бессемера.

Более совершенным промышленным способом получения стали является плавка в электрических печах.

Стали — это железоуглеродные сплавы, содержащие меньше 2,14% углерода; чугуны содержат более 2,14% углерода. Чугун в обычных условиях не поддается ковке (пластической деформации), но обладает хорошими литейными данными. Он дешевле стали.

Сталь, содержащая специально введенные элементы, называется *легированной сталью*, а сами элементы — *легирующими элементами*. К легирующим элементам, наиболее эффективно изменяющим свойства стали, относят ванадий, вольфрам, молибден, хром, марганец, никель и др.

В успешном развитии металлургического производства наряду с зарубежными учеными важная роль принадлежит отечественным ученым — П. П. Аносову, Д. К. Чернову, А. А. Байкову, М. А. Павлову, И. П. Бардину и др.

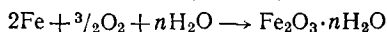
Интенсивно развиваются новые направления в металлургии. Сюда прежде всего следует отнести бездомениую металлургию.

Металлический кобальт получают восстановлением его оксидов H_2 , C, CO, CH_4 при нагревании, алюмо- и кремнийтермическим методом, разложением карбониллов $Co_2(CO)_8$, электролизом водных растворов солей ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$). При восстановлении оксидов кобальта углеродом (коксом, древесным углем) получают металлический кобальт, загрязненный углеродом или карбидами кобальта. Сырой кобальт очищают плавлением в высоком вакууме, методом лонной плавки или электролитическим рафинированием.

Металлический никель можно получить действием на оксиды никеля при нагревании восстановителями H_2 , CO, C, Al, Si, B и др. При восстановлении водородом (350—400 °C) образуется порошкообразный, но устойчивый металлический Ni. Алюмо- и кремнийтермическим восстановлением, а также восстановлением углем смеси оксидов никеля и железа получают ферроникель. Металлический никель получают также электролитическим путем.

Простые вещества. Чистые железо, кобальт, никель в компактном состоянии — серебристо-серые металлы, пластичные и прочные; на механические свойства их сильно влияют примеси. Известны многочисленные сплавы железа, кобальта, никеля между собой и с Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Zr и др.

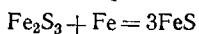
В ряду Fe—Co—Ni химическая активность металлов падает (см. табл. 6.1 и 6.2). Наиболее устойчив к окислителям никель. Железо устойчиво в сухом воздухе и ржавеет во влажном:



Железо высокой степени чистоты приобретает чрезвычайную устойчивость к коррозии (см. 6.3). Так, близ Дели в Индии находится знаменитая 10-метровая колонна из железа высокой чистоты.

За 3000 лет существования она почти не пострадала от коррозии, несмотря на высокую влажность окружающей среды.

Кобальт и никель устойчивы во влажном воздухе благодаря образованию защитной оксидной пленки. При нагревании железо, кобальт и никель взаимодействуют со многими окислителями. В атмосфере O_2 железо сгорает до Fe_2O_3 , кобальт и никель — до CoO и NiO . В мелкодисперсном состоянии эти металлы пирофорны — самовоспламеняются на воздухе. С галогенами при высоких температурах железо образует тригалиты FeG_3 , а кобальт и никель — дигалиты CoG_2 и NiG_2 . С серой металлы образуют моносulfиды FeS , CoS и NiS , которые хорошо растворимы в жидких металлах и способствуют образованию трещин при кристаллизации. Механические свойства сплавов на основе железа, кобальта и никеля при этом ухудшаются. Высшие sulfиды Fe_2S_3 , FeS_2 , Co_3S_4 , Ni_3S_4 в контакте с жидким металлом переходят в моносulfиды:



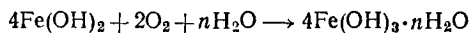
Фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор образуют с Fe , Co и Ni разнообразные по составу соединения: фосфиды, карбиды, силициды.

Отношение к кислотам и щелочам. Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют Fe , Co и Ni до Э (II). Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 , а также царская водка окисляют железо до Э (III), а кобальт и никель — до Э (II). Под действием дымящей HNO_3 на холоде железо, кобальт, никель пассивируются, образуя на поверхности оксидные слои. При $600^\circ C$ никель взаимодействует с расплавленными щелочами. Водные растворы щелочей на металлы не действуют.

24.2. Соединения элементов семейства железа

Оксиды и гидроксиды. Железо, кобальт и никель образуют оксиды ЭО, $Э_2O_3$ и $Э_3O_4$ (ЭО· $Э_2O_3$). Наиболее устойчивы Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO и NiO . Оксид железа FeO_x , оксиды $CoO_2 \cdot nH_2O$ и $NiO_2 \cdot nH_2O$ неустойчивы.

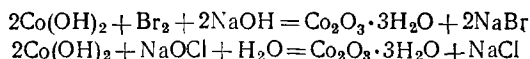
Гидроксид $Fe(OH)_2$ образуется в виде желтовато-белого хлопьевидного осадка при взаимодействии солей железа (II) со щелочами без доступа воздуха. На воздухе $Fe(OH)_2$ окисляется до красно-коричневого осадка $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$:



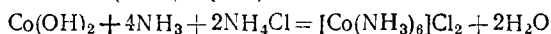
При взаимодействии с H_2O_2 , Cl_2 или $NaClO$ окисление $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ протекает мгновенно. Гидроксид железа (II) не реагирует со щелочами, но легко взаимодействует с минеральными кислотами с образованием солей.

Гидроксид кобальта (II) существует в виде двух модификаций: α - $Co(OH)_2$ имеет вид синего осадка, а β - $Co(OH)_2$ — розового. Обе модификации слабо растворимы в воде, но взаимодействуют с горячими концентрированными щелочами и минеральными кис-

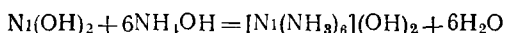
лотами. Хлорная или бромная вода, гипохлориты металлов, H_2O_2 и другие окислители взаимодействуют с $\text{Co}(\text{OH})_2$ в щелочной среде с образованием $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — соединения черно-коричневого цвета:



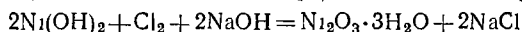
$\text{Co}(\text{OH})_2$ взаимодействует с аммиаком с участием солей аммония (NH_4Cl) и без них с образованием аммиакатов, соответственно $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$:



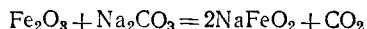
Гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ получается в виде зеленого осадка при взаимодействии солей Ni (II) с щелочами, плохо растворим в воде и концентрированных щелочах, но реагирует с кислотами и NH_4OH :



В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ гидроксид никеля устойчив на воздухе и к действию H_2O_2 , окисляется только более энергичными окислителями (Cl_2 , Br_2 , NaOCl и др.) в щелочной среде:

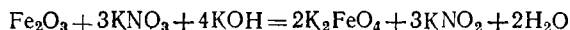


Оксид железа Fe_2O_3 — наиболее устойчивое природное соединение; встречается в виде минерала — красного железняка. При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами или содой образуются ферриты MFeO_2 :



В воде ферриты полностью гидролизуются.

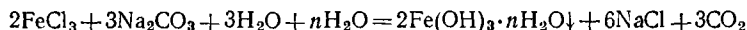
При окислительно-щелочном сплавлении Fe_2O_3 образуются ферраты:



Ферраты — соли железной кислоты H_2FeO_4 , которая в свободном виде не получена. Соединения железа (VI) проявляют сильные окислительные свойства.

Fe_3O_4 (минерал магнетит) трудно растворим в воде и кислотах.

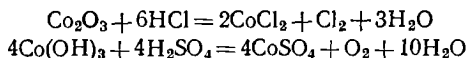
Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется при обработке солей железа (III) щелочами или карбонатами щелочных металлов при нагревании:



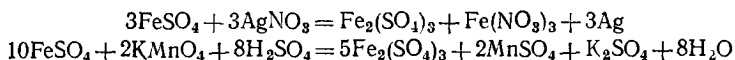
При частичной дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется железистая кислота HFeO_2 .

Оксиды Co_2O_3 и Ni_2O_3 при нагревании превращаются в Co_3O_4 (265°C) и Ni_3O_4 ($\sim 300^\circ\text{C}$), а затем в CoO и NiO . Гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) получают окислением оксидов и гидроксидов кобальта (II) и никеля (II) в щелочной среде хлорной, бромной водой и другими окислителями. Оксиды и гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) плохо

растворимы в воде. При взаимодействии с кислотами проявляют окислительные свойства (см. табл. 6.2, $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$, $E_{298}^{\circ} = 1,81 \text{ В}$):

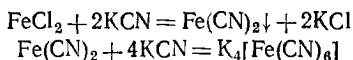


Соли железа, кобальта и никеля (II). Большинство солей Fe, Co и Ni растворимы в воде, их растворы окрашены благодаря образованию аквакомплексов в светло-зеленый $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в розовый $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и в ярко-зеленый $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ цвета. Безводная соль FeSO_4 — гигроскопичный кристаллический порошок белого цвета. Ее кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) бледно-зеленый. Водный раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ устойчив в среде H_2SO_4 и служит хорошим восстановителем во многих реакциях, например (табл. 6.2, $E^{\circ} = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$):

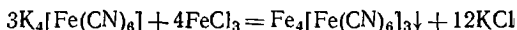


Двойной сульфат железа (II) и аммония (соль Мора) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой светло-зеленые кристаллы, растворимые в воде, но труднее окисляющиеся, чем сульфат железа (II).

Цианид железа (II) — белый осадок, под действием избытка KCN превращается в гексациано-(II)феррат калия (желтую кровяную соль):



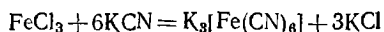
Гексациано-(II)ферраты щелочных и щелочно-земельных металлов растворимы в воде и в кислой среде легко окисляются. При обработке их раствором концентрированным раствором FeCl_3 образуется синий осадок [гексациано-(II)феррат железа — берлинская лазурь]:



Гексациано-(II)феррат калия — чувствительный реактив на Fe^{3+} . Гексациано-(II)феррат железа мало растворим в воде; при кипячении с концентрированными щелочами выделяется $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

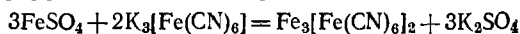
Катион Fe^{3+} устойчив, бесцветен, является слабым окислителем. Хлорид железа FeCl_3 окисляет иодид калия KI, но не окисляет KBr (см. 6.3). При взаимодействии FeCl_3 с KCN образуется интенсивно окрашенное кроваво-красное соединение роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Соли железа (III) устойчивы на воздухе, но гидролизуются водой (см. 8.4).

Из комплексных соединений железа (III) особый интерес представляет гексациано-(III)феррат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль):



Это токсичные оранжево-красные кристаллы, растворимые в воде. При обработке солей железа (III) раствором красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получают осадок интенсивно-синего цвета [гек-

сациано-(III)феррат железа — турбуллева синь]:

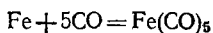


Красная кровяная соль — реактив на Fe^{2+} .

Следует учитывать, что берлинская лазурь и турбуллева синь имеют один и тот же состав. Это, как установлено специальными исследованиями последних лет, обусловлено специальными исследованиями последних лет, обусловлено тем, что при взаимодействии растворов солей, содержащих Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, между солями протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

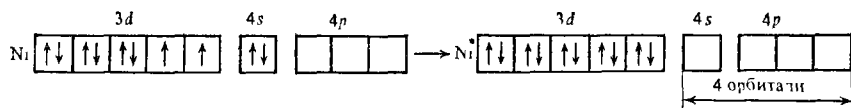
Железо, кобальт и никель — хорошие комплексообразователи (координационное число 6, см. гл. 9). Для кобальта и никеля распространены и наиболее изучены аммиакаты.

Металлы семейства железа сравнительно легко образуют с молекулами CO комплексы — карбонилы. Карбонилы кобальта получают при пропускании газа CO над тонкоизмельченным металлом при повышенном давлении и температуре. При нормальном давлении эта реакция идет только с никелем и железом:



Карбонилы реакционноспособны и ядовиты (см. 14.2).

При образовании молекулы карбонила, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$, в атом комплексообразователя никеля под воздействием молекул [CO] происходит перераспределение валентных электронов подуровней 3d и 4s (см. 5.3 и 9.3):



Образуются, таким образом, четыре вакантные sp^3 -гибридные орбитали. Появляется возможность возникновения σ -связи по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания гибридных валентных орбиталей возбужденного атома d -металла, в нашем случае никеля, с неподделенной парой электронов оксида [CO]—[M—CO]. Атом d -металла имеет здесь нулевую степень окисления — $M(0)$. Карбонильные соединения диамагнитны, следовательно, при их образовании происходит спаривание валентных электронов d -элемента (см. 9.3).

24.3. Применение

Сплавы железа являются основным конструкционным материалом и применяются почти во всех отраслях промышленности.

Добавка кобальта к простой углеродистой стали увеличивает ее сопротивление износу. Кроме того, она улучшает и ее режущие свойства. Одним из лучших литых твердых сплавов является «стеллит». Выпускается не менее 40 видов этого сплава. Важную область применения кобальта составляет производство сверхтвердых сплавов, полученных спеканием карбида вольфрама и металлического

кобальта. Эти сплавы широко применяются в металлообрабатывающей промышленности и в горном деле для бурения особо твердых пород.

Современная техника моторостроения также нуждается в жаростойких материалах, устойчивых к газовой коррозии. На основе кобальта и хрома был выпущен целый ряд жаропрочных сплавов. Кобальт оказался полезным и в составе массивных магнитов. Известно и большое число кислотоупорных сплавов кобальта с медью, хромом и оловом. Кобальтовое покрытие или электролитический сплав кобальта и никеля очень устойчив, хорошо полируется и имеет красивый вид. Кобальт в настоящее время применяется и как катализатор.

Оксид железа (III) (называемый также железный сурик, охра) применяется как пигмент для приготовления красок. На основе кобальтовых соединений готовятся масляные краски и эмали различных цветов.

Никель оказался самым перспективным металлом для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие горячих щелочей, фтора, расплавленных солей и т. д. Химическая пассивность никеля при нагревании позволила использовать его в ракетной технике. Более трех четвертей получаемого никеля расходуется электровакуумной техникой. В настоящее время промышленность применяет несколько тысяч видов его сплавов. Так, с медью никель смешивается в любых пропорциях. Прекрасны механические свойства медноникелевых сплавов, известных еще древним металлургам. Никель обладает интересным «отбеливающим» свойством: 20% никеля в сплаве полностью гасят красный цвет меди. Сплав нейзильбер (сплав меди, никеля и 20% цинка) и родственный ему сплав мельхиор (нет цинка, но присутствует 1% марганца) применяют как в инженерных, так и в декоративных целях. Другой сплав меди (28—30%) и никеля (60—70%) нашел широкое применение в химическом машиностроении. Хорошо известны конструкционные никелевые и нержавеющие хромоникелевые стали. Инконель (сплав никеля, хрома с добавкой титана и других элементов) стал одним из главных материалов ракетной техники. Нихром (15% Cr и 60% Ni) широко используется в электронагревательных приборах. Большое количество никеля используется для никелирования.

Никель — один из лучших катализаторов в органических синтезах. В последние годы в качестве катализатора он проник и в область электрохимических процессов. Наибольшее значение имеет каталитическое окисление водорода в топливных элементах.

Карбонилы железа, кобальта и никеля растворяются в неводных растворителях и используются в органических синтезах.

Ионы железа, кобальта и никеля — микроэлементы. В этом качестве ионы железа выполняют важные биологические окислительно-восстановительные функции в клетках организмов ($\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$); ион железа входит в состав гемоглобина, который действует как обратимый переносчик кислорода;

одной из важнейших биологических функций иона кобальта является каталитическое участие в синтезе гемоглобина; ионы никеля, совместно с солями железа и кобальта, по-видимому, положительно влияют на образование в организме гемоглобина.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

24.4. Общая характеристика элементов

Все платиновые металлы поливалентны, причем высшую степень окисления +8 проявляют только Ru и Os. Характерные степени окисления: Ru и Os +4, +6, реже +8; Rh и Ir +3, +4, реже +6; Pd и Pt +2, +4, реже +6. Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 24.2. Os, Ir и Pt в периодической

Таблица 24.2

Свойства	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомы:						
строение внешних электронных слоев	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$4f^{14}5d^66s^2$	$4f^{14}5d^76s^2$	$4f^{14}5d^96s^1$
радиус, нм	0,132	0,1345	0,1375	0,1352	0,1357	0,1387
потенциал ионизации, эВ	7,36	7,46	8,33	8,7	9,2	8,56
Простые вещества						
плотность, г/см ³	12,8	12,42	12,03	22,7	22,65	21,46
т. пл., °С	2400	1966	1555	2700	2457	1774
т кип., °С	4200	3900	3179	4600	4500	3900
стандартный электродный потенциал $\mathcal{E}/\mathcal{E}^{2+}$, В	+0,45	+0,6	+0,83	+0,7	+1,15	+1,19
положительные степени окисления	0, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8	0, 1, 3, 4, 6	0, 2, 4, 6	0, 2, 3, 4, 5, 6, 8	0, 1, 2, 3, 4, 5	0, 1, 2, 3, 4, 6

системе расположены после лантаноидов и на них сильное влияние оказывает лантаноидное сжатие (4f-сжатие), результатом чего является сравнительная близость радиусов атомов платиновых металлов (табл. 24 2), резкое повышение плотностей Os, Ir и Pt (это самые тяжелые металлы) и сближение свойств диад Ru—Os, Rh—Ir, Pd—Pt. В отличие от Fe, Co, Ni платиновые металлы обладают малой химической активностью и относятся к благородным металлам. Их электродные потенциалы имеют положительные значения.

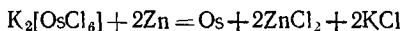
Содержание в земной коре. В земной коре эти элементы содержатся (мас. доли, %): Ru $9 \cdot 10^{-7}$, Rh $2 \cdot 10^{-8}$, Pd $2 \cdot 10^{-7}$, Os $5 \cdot 10^{-7}$, Ir $9 \cdot 10^{-9}$, Pt $5 \cdot 10^{-8}$. Платиновые металлы всегда сопутствуют

друг другу. В самородном состоянии входят в состав самородной платины (сплав, содержащий ~80% Pt, ~10% других платиновых металлов и ~10% Fe, Au, Cu и др.) и «осмиридия» (сплав осмия с иридием, содержащий от 17 до 80% Os). Платина иногда встречается в виде соединений куперита PtS и бреггита (Pt, Pd, Ni)S. Палладий встречается в виде отдельных зерен чистого металла, образует сплавы с Pt, Au, Ag, известны также его соединения Pd₃Sn, Pd₃Sn₂, PdO.

Получение. Близость свойств платиновых металлов является причиной сложности и многостадийности их разделения. Используются при этом специфические свойства отдельных металлов и их соединений*.

Создание совершенных методик извлечения платиновых металлов из пустой породы с последующим их разделением продолжает оставаться одной из актуальнейших задач.

Наиболее удобным методом отделения рутения и осмия от платиновых металлов и примесей является переводение их в летучие оксиды (VIII) с последующим разделением смеси RuO₄ и OsO₄. Оксид осмия (IV) после ряда операций переводят в осадок [OsO₂ · (NH₃)₄]Cl₂. При прокаливании осадка в атмосфере водорода образуется губчатый осмий. Металлический осмий получают и восстановлением его оксидов водородом при нагревании, а также при восстановлении K₂[OsCl₆] цинком:



Металлический рутений может быть получен восстановлением водородом при нагревании RuO₄, (NH₄)₃[RuCl₆] и других его соединений.

Родий извлекают из самородной платины и концентратов платины. Так, под действием царской водки на самородную платину в раствор переходят Rh, Pt, Pd, Fe и Cu. Затем удаляют элементы неплатиновой группы и после соответствующей обработки последовательно переводят в осадки: платину в виде (NH₄)₂[PtCl₆], родий — [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂, палладий — [Pd(NH₃)₂Cl₂]. Металлический порошок родия получают восстановлением его солей водородом, формальдегидом, щавелевой кислотой и другими восстановителями.

Для получения металлического палладия можно воспользоваться восстановлением растворов его солей PdCl₂, H₂[PdCl₆], [Pd(NH₃)₄]Cl₂ и других водородом при нагревании и формальдегидом в щелочной среде. Применяют и другие методы получения палладия, включая термическое разложение его соединений: Pd(NO₃)₂, H₂[PdCl₆]PdCl₂.

Иридий извлекают из «осмиридия», из анодного шлама и из осадков, образующихся в процессе рафинирования никеля. Разновидности «осмиридия» и трудно растворимые в царской водке

* См.: Благородные металлы. Справочник / Под ред. Е. М. Савицкого. М., Металлургия, 1984; Гинзбург С. И., Езерская Н. А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. И. П. Алимариина. М., Наука, 1972.

фракции, полученные в процессе обработки самородной платины, сплавляют с BaO_2 . После ряда операций осаждают из раствора красновато-желтый осадок $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, при термическом разложении которого получают губчатый иридий.

Платину получают также гидрометаллургическим путем из сырой платины, из платиновых руд и из анодного шлама. Из сырой платины и концентратов платиновых руд ее извлекают в виде желтого осадка $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. При термическом разложении хлорплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ получают порошкообразную платину. Спеканием порошка платины получают компактную платину.

Дисперсную платину в лаборатории обычно получают восстановлением $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ водородом при нагревании, формальдегидом или гидразином в щелочной среде. Для получения платины высокой степени чистоты используют метод зонной плавки.

Перспективным является использование ионообменных смол для разделения и очистки платиновых металлов, а также применение органических экстрагентов.

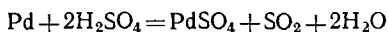
Простые вещества. В компактном состоянии рутений — серовато-белый, осмий — серебристо-белый металлы с плотнейшей гексагональной структурой, твердые, хрупкие и тугоплавкие. Химически чистый родий имеет вид светло-серого порошка. Сплавленный, он напоминает алюминий. Дисперсный порошок родия черного цвета называется родиевой чернью. При сплавлении родия с цинком и дальнейшей обработке сплава соляной кислотой получают «взрывчатый» родий. Причиной взрыва является каталитическое свойство родия взрывать смесь адсорбированных газов (водорода и кислорода). Коллоидальный родий, полученный диспергированием чистого металла в воде или восстановлением из растворов его солей, обладает еще большими каталитическими свойствами, чем родиевая чернь. Компактный иридий — серебристо-белый металл, подобно родию имеет структуру гранцентрированного куба, очень твердый и хрупкий. Платина и палладий — серовато-белые блестящие мягкие металлы. Платина легко прокатывается и вытягивается в проволоку, палладий поддается ковке, обладает большей вязкостью, чем платина.

Все платиновые металлы поглощают водород. Палладий по отношению к водороду занимает особое место, 1 объем Pd поглощает ~ до 900 объемов H_2 . При поглощении водорода палладий теряет блеск, увеличивается его хрупкость, изменяется сопротивление, уменьшается магнитная восприимчивость. Один объем платины при 450°C поглощает ~70 объемов H_2 . Меньше всего поглощает водорода осмий.

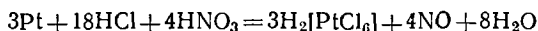
При комнатной температуре платиновые металлы не подвергаются коррозии. Только порошок Os медленно окисляется в OsO_4 даже на холоде; при нагревании порошки Ru и Os легко окисляются с образованием ЭO_2 и ЭO_4 .

Отношение к кислотам и щелочам. Палладий реагирует с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 (при 300°C) с образованием

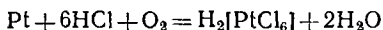
солей палладия (II):



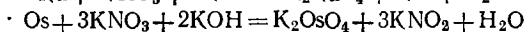
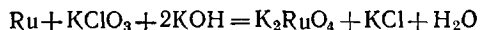
Платина взаимодействует только с царской водкой, образуя гексахлороплатиновую кислоту:



На компактные Ru, Os, Rh и Ir не действуют ни обычные кислоты, ни царская водка. Соляная кислота, содержащая кислород, взаимодействует при нагревании с платиной:

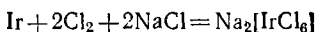


При сплавлении Ru и Os с окислительно-щелочными смесями (KNO_3 — KOH или K_2CO_3 , KClO_3 — KOH , Na_2O_2 — NaOH) образуются растворимые соли — рутенаты и осматы $\overset{+1}{\text{M}}_2\overset{+7}{\text{O}}_4$ (для Ru также $\overset{+1}{\text{M}}\overset{+7}{\text{Ru}}\text{O}_4$):

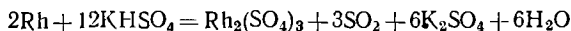


В платиновой посуде нельзя плавить щелочи; для этого можно применять железную, никелевую и серебряную посуду.

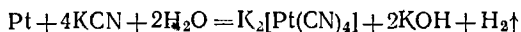
Обычным методом перевода порошка иридия в раствор является его хлорирование:



Родий при температуре красного каления взаимодействует с расплавом KHSO_4 и образованием растворимой соли $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$:



Цианиды щелочных металлов действуют на платину при участии паров воды:

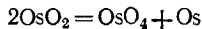


24.5. Соединения платиновых металлов

Оксиды и гидроксиды. Оксиды платиновых металлов — твердые вещества. Их можно получить непосредственным соединением с кислородом при определенных температурах и условиях: оксиды состава EO_2 дают все платиновые металлы; E_2O —Rh; EO —Rh, Os, Pd, Pt; E_2O_3 —Rh, Ir, Pt; EO_4 —Ru, Os; EO_3 —Pt. Легучие оксиды RuO_4 и OsO_4 очень ядовиты. При нагревании они переходят в диоксиды RuO_2 и OsO_2 :



RuO_4 значительно менее устойчив, чем OsO_4 , и при нагревании разлагается со взрывом. Диоксид осмия при высоких температурах диспропорционирует:



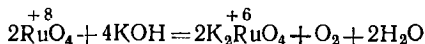
Оксиды осмия (VIII) и рутения (VIII) — сильные окислители,

например:



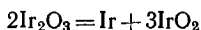
Взаимодействие соляной кислоты с RuO_4 и OsO_4 зависит от концентрации кислоты, температуры и времени восстановления.

При взаимодействии RuO_4 и OsO_4 со щелочами образуются соли — рутенаты и осматы:

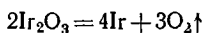


Тетраоксид осмия имеет слабые кислотные свойства. Л. А. Чугаеву удалось получить соль $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

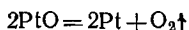
Наиболее устойчивый оксид родия — Rh_2O_3 ; при высоких температурах он разлагается с выделением O_2 и образованием монооксида RhO . Оксид иридия Ir_2O_3 при 400°C диспропорционирует:



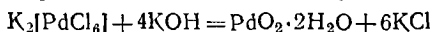
и выше 800°C разлагается с выделением O_2 :



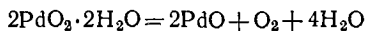
Оксид палладия PdO распадается на металл и кислород при 800°C , а оксид платины PtO при 550°C :



Палладий и платина образуют неустойчивые гидратированные оксиды. $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ уже при обычной температуре разлагается, а при нагревании взрывается. Гидратированный оксид палладия удается получить при действии на $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ щелочью:



$\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — соединение темно-красного цвета, взаимодействует с разбавленными кислотами и концентрированными щелочами, обладает окислительными свойствами; при температуре выше 200°C разлагается:



Гидратированные оксиды платины $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают соответственно кипячением растворов PtCl_3 с карбонатом натрия и PtCl_4 с гидроксидом натрия. $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — желтый порошок, плохо растворим в воде, обладает амфогерными свойствами. Гидроксид осмия (IV) $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают нагреванием солей осмия с гидроксидом или карбонатом натрия в токе CO_2 :



$\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — темно-синий порошок, плохо растворимый в воде и кислотах.

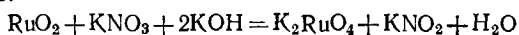
Гидроксиды рутения — $\text{Ru}(\text{OH})_2$, $\text{Ru}(\text{OH})_3$ и $\text{Ru}(\text{OH})_4$ — очень труднорастворимые вещества. Они могут быть получены при взаимодействии солей рутения (II, III, IV) со щелочами, а гидроксиды Ru (III, IV) — окислением гидроксида рутения (II).

При обработке солей родия (III) щелочами получается желтый студенистый осадок $\text{Rh}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах и избытке щелочи. Получен также гидратированный оксид родия (IV) $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — оливково-зеленое твердое вещество, хорошо растворимое в кислотах и щелочах; при нагревании в атмосфере инертного газа превращается в Rh_2O_3 .

При действии щелочей на раствор соли $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ в атмосфере CO_2 получают $\text{Ir}(\text{OH})_3$ в виде зеленоватого осадка. В щелочной среде под действием концентрированной HNO_3 или кислорода гидроксид иридия (III) превращается в IrO_3 . При нагревании $\text{Ir}(\text{OH})_3$ разлагается на $\text{Ir}(\text{OH})_4$ и металлический иридий.

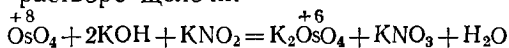
Соли кислородных соединений рутения и осмия. Следует рассмотреть рутенаты M_2RuO_4 , перрутенаты MRuO_4 и осматы M_2OsO_4 .

Рутенаты являются устойчивыми темно-зелеными соединениями рутения. Их получают окислением RuO_2 нитратом калия в щелочном расплаве:

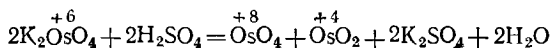


K_2RuO_4 восстанавливается H_2 до RuO_2 или металлического рутения.

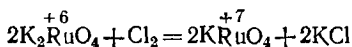
Осматы калия K_2OsO_4 получают восстановлением OsO_4 нитратом калия в растворе щелочи:



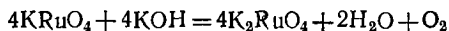
K_2OsO_4 — фиолетовые кристаллы, разлагаются кислотами, превращаясь в OsO_4 и OsO_2 (диспропорционируют):



Перрутенаты MRuO_4 проявляют некоторое сходство с перманганатами и перренатами, а M_2RuO_4 — с манганатами. Соль KRuO_4 получают при пропускании хлора через раствор рутената калия:

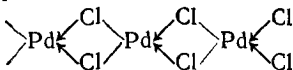


Выше 200°C перрутенат калия под действием щелочей превращается в рутенат:

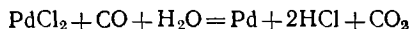


Галиды. Все платиновые металлы реагируют при нагревании с галогенами; в зависимости от условий и природы компонентов образуются разнообразные по составу галиды — ЭГ_2 , ЭГ_3 , ЭГ_4 и др. Характерны соединения с фтором и хлором.

Из галидов палладия и платины наиболее хорошо изучены хлориды. Хлорид Pd (II) относится к мостиковым соединениям (см. 5.3), состоит из плоских цепеобразных группировок и имеет слоистую решетку кристаллов:

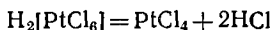


Хлорид палладия PdCl_2 обычно получают при взаимодействии палладия со смесью азотной и соляной кислот (царской водкой). PdCl_2 — красно-бурые гигроскопичные кристаллы. При взаимодействии PdCl_2 с водой легко образуется гидрат $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор хлорида Pd (II) поглощает CO и восстанавливается до металла:



Хлорид платины (II) можно получить нагреванием металла в атмосфере хлора. Красно-черные кристаллы $[\text{PtCl}_2]$ представляют собой кластерные группы $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$. Они имеют октаэдрическое строение, состоят из атомов платины с хлорными мостиками, расположенными так, что вокруг каждого атома платины образуется квадрат из атомов хлора. Кристаллы $[\text{PtCl}_2]$ нерастворимы в воде, но реагируют с соляной кислотой с образованием $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

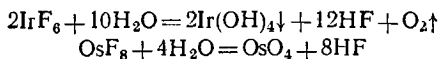
Хлорид платины (IV) получают при прокаливании платинохлористоводородной кислоты в атмосфере хлора:



Безводный PtCl_4 — красно-бурый порошок, при взаимодействии с водой он образует гидрат $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Хлориды палладия (II) и платины (IV) — широко распространенные лабораторные реактивы.

При взаимодействии платины с фтором получен гексафторид платины (VI) PtF_6 — темно-красные летучие кристаллы.

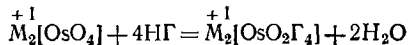
Высшие галиды (OsF_8 , RuF_8 , IrF_8 и др.) — летучие ковалентные соединения, они легко гидролизуются и разрушаются:



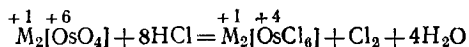
Преобладающее большинство соединений платиновых металлов относится к координационным. Приведем примеры некоторых комплексов Ru — Os, Rh — Ir, Pd — Pt.

Для рутения (III) распространены комплексные аммиакаты $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{G}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{G}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и др. При взаимодействии рутения (III) с $\text{K}(\text{CNS})$ при комнатной температуре образуется роданид рутения $[\text{Ru}(\text{CNS})_4\text{H}_2\text{O}]^-$ или $[\text{Ru}(\text{CNS})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Для осмия (VI) в большей степени, чем для рутения (VI), характерно

образование оксокомплексов $\text{M}_2^{+1+6}[\text{OsO}_2\text{G}_4]$. Эти соединения можно получить действием галогеноводородных кислот на рутенаты и осматы:

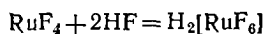


Комплексные хлориды осмия (IV) образуются при действии на осматы избытком HCl:



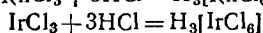
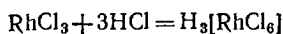
В комплексных соединениях устойчивость галидов возрастает;

так, в реакции



рутений (IV) образует комплекс с фтористоводородной кислотой.

При взаимодействии хлоридов Rh (III) и Ir (III) с HCl образуются растворы комплексных кислот $\text{H}_3[\overset{+3}{\text{Э}}\text{Cl}_6]$:



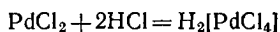
В водных растворах совместно с комплексами $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ постепенно образуются различные по составу аквахлоридные и гидроксоаквахлоридные комплексы.

Комплексным кислотам $\text{H}_3[\overset{+3}{\text{Э}}\text{Cl}_6]$ родия (III) и иридия (III) соответствуют соли $\text{M}_3[\overset{+3}{\text{Э}}\text{Cl}_6]$, окрашенные в красный цвет и хорошо растворимые в воде. В водном растворе $\text{M}_3[\text{RhCl}_6]$ превращается в аквапентахлорид родия (III) $\text{M}_3[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, а $\text{M}_3[\text{IrCl}_6]$ — в $\text{M}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Для иридия (IV) распространены комплексные хлориды $\text{M}_2[\overset{+4}{\text{И}}\text{rCl}_6]$. К малорастворимым солям иридия (IV) относятся $\text{Cs}_2[\overset{+4}{\text{И}}\text{rCl}_6]$ — гексахлороиридат (IV) цезия и $(\text{NH}_4)_2[\overset{+4}{\text{И}}\text{rCl}_6]$.

Получены аммиакаты Rh (III) и Ir (III) — $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Нейтральный комплекс $[\overset{+3}{\text{Rh}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ малорастворим. Синтезированы растворимые в воде гексанитриты родия (III) и Ir (III) — $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$. Известны многие другие комплексы родия и иридия.

Для палладия и платины (см. гл. 9), как и других платиновых металлов, характерно образование ацидокомплексов (хлоридов, нитридов, роданидов, цианидов), аммиакатов и других комплексов. В комплексах палладия и платины с неоднородной внутренней координационной сферой (см. 9.5) проявляется геометрическая (*цис* — *транс*) изомерия.

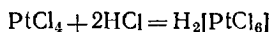
Хлорид палладия (II) взаимодействует с соляной кислотой:



Образуется устойчивая в водном растворе палладий(II)-хлористоводородная кислота с ацидокомплексом $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в растворе.

Кислоте $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ соответствуют комплексные соли $\overset{+1}{\text{M}}_2[\text{PdCl}_4]$, где M — NH_4^+ , Na^+ , K^+ .

Взаимодействие хлорида платины (IV) с соляной кислотой дает $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



Получают $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ обычно взаимодействием платины с царской водкой. Платинохлористоводородная кислота выделена из раствора, ей соответствует гидрат $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы оранжево-красного цвета, расплывающиеся на воздухе. Получены ма-

лорастворимые желтые хлорплатинаты $M_2[PtCl_6]$, где $M^+—K^+, Rb, Cs^+, (NH_4)^+$.

Комплексные нитриты известны для платины (II) и (IV) — $M_2[Pt(NO_2)_4]$ и $M_2[Pt(NO_2)_6]$. Комплексные нитриты палладия малоустойчивы.

Роданиды $K_2[Pd(CNS)_4]$ и $K_2[Pt(CNS)_4]$ получены при взаимодействии роданидов палладия и платины с избытком $K(CNS)$. Для платины (IV) получены соединения $K_2[Pt(CNS)_6]$.

Цианиды $M_2[Pt(CN)_4]$ относятся к числу самых устойчивых ацидокомплексов платины (II). Они могут рассматриваться как производные платиносинеродистой кислоты $H_2[Pt(CN)_4]$, устойчивой в водных растворах.

Взаимодействие $H_2[Pd]Cl_4$ с избытком аммиака приводит к образованию бесцветного растворимого аммиаката $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Получен аммиакат Pt(II) аналогичного состава $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Аммиакаты платины (IV) — $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ и другие — образуются при окислении аммиакатов платины (II) галогенами.

24.6. Сопоставление свойств платиновых металлов со свойствами элементов семейства железа

Платиновые металлы с элементами семейства железа имеют ряд общих свойств. Сопоставлять элементы VIIIВ-подгруппы целесообразно по триадам: Fe — Ru — Os, Co — Rh — Ir, Ni — Pd — Pt.

Триада элементов железа (0) образует карбонилы: $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ и $Os(CO)_5$ — жидкости. Для триады кобальта (0) также известны карбонилы; простейший из них $Co_2(CO)_8$ — оранжевые кристаллы. В триаде никеля (0) также получен карбонил $Ni(CO)_4$ — бесцветная жидкость. Для элементов триады никеля (II) получены аммиакаты, цианиды, оксиды, гидроксиды, сульфиды и другие соединения.

Для триады Fe (VI) характерно, как известно, образование ферратов, рутенатов и осматов.

Сопоставление свойств элементов семейства железа с элементами платиновых металлов подтверждает обоснованность отнесения элементов Fe — Co — Ni, Ru — Rh — Pd и Os — Ir — Pt к VIIIВ-подгруппе *d*-элементов периодической системы.

Наряду с общими свойствами этих элементов прослеживаются и их индивидуальные свойства. Особенно это четко наблюдается, как было показано, при рассмотрении свойств элементов семейства железа и платиновых металлов по отдельности. Индивидуальные свойства элементов VIIIВ-подгруппы используются в качественном анализе, в последовательном и дробном разделении платиновых элементов.

24.7. Применение

Платиновые металлы с добавками рутения и их сплавы (Pd — Rh, Pd — Au, Pd — Pt — Ir, Pd — Au — Pt, Pd — Ag — Co, Pt + Os и др.) применяются для изготовления электрических контактов, используются в потенциометрах, термopарах и термометрах сопротивления. Они незаменимы в изделиях для микроэлектроники, автоматики, радиотехники, точного приборостроения. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием и иттрием обладают сверхпроводимостью.

Платиновые сплавы используются как жаропрочные и конструкционные материалы. Небольшие добавки иридия к вольфраму и молибдену увеличивают прочность металла при высокой температуре.

Широкое применение платиновые металлы и сплавы нашли как коррозионно-стойкие материалы. Добавка 10% иридия к платине повышает ее химическую стойкость и твердость втрое. Такие сплавы обладают исключительной коррозионной стойкостью, из них делают жаростойкие тигли, выдерживающие сильный нагрев в агрессивных средах, в них выращивают кристаллы для лазерной техники. Эти сплавы применяют также для изготовления хирургических инструментов и эталонов. Малые добавки иридия к титану и хрому резко повышают стойкость их к действию кислот.

Платиновые металлы и сплавы зарекомендовали себя как материалы для изготовления химической аппаратуры и лабораторной посуды, например сплав платины с родием. Важной областью применения платины стали химическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Сплавы Os — Ir применяются для изготовления перьев для авторучек. Из иридия изготавливают тигли и мундштуки для выдувания тугоплавкого стекла. Осмий используется в качестве легирующего элемента для Pt, Pd, Ir, Ru.

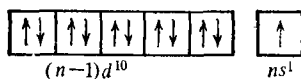
На основе платиновых металлов готовятся катализаторы для важнейших промышленных процессов, включая получение H_2SO_4 и HNO_3 (окисления соответственно SO_2 и NH_3), синтез NH_3 и получение многочисленных органических веществ. Приобрели важное значение катализаторы на носителях (см. 7.2).

Благородные металлы (Pd, Pt, Ag, Au и др.) входят в сплавы для стоматологии. Потребителями их являются также ювелирные производства (Pd, Pt, Ir, Au, Ag и др.).

ГЛАВА 25 ЭЛЕМЕНТЫ IV-ПОДГРУППЫ

25.1. Общая характеристика элементов

К побочной подгруппе первой группы относятся медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Медь и ее аналоги являются предпоследними d -элементами, атомы которых содержат полностью заполненный электронами d -подуровень. Валентные электроны $(n-1)d^{10}ns^1$ распределены следующим образом:



Резкие отличия металлов подгруппы меди от щелочных металлов обусловлены наличием в их атомах электронной конфигурации d^{10} и возможным при возбуждении переходом электронов из d - в p -подуровень. Поэтому Cu, Ag и Au способны проявлять переменную степень окисления от +1 до +3 и +5 у золота. Это — единственные элементы, степень окисления которых выше номера их группы.

Некоторые свойства меди, серебра и золота приведены в табл. 25.1.

Из данных табл. 25.1 обращает на себя внимание возрастание первого ионизационного потенциала при переходе от Ag к Au и

Таблица 25.1

Свойства	Cu	Ag	Au
Атомы:			
строение внешних и предвнешних электронных слоев	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
радиус, нм	0,128	0,144	0,144
потенциалы ионизации, эВ:			
I	7,72	7,56	9,22
II	20,29	21,48	20,5
III	36,83	36,10	30,0
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	8,96	10,5	19,32
т. пл., °C	1083	960,5	1063
т кип., °C	2600	2210	2970
стандартный электродный потенциал Э ⁺ /Э, В	+0,52	10,80	+1,70

одинаковость величины радиусов их атомов. Это связано с влиянием на золото лантаноидного сжатия. В ряду от Cu к Au наблюдается проявление вторичной периодичности (см. 4.4).

Поскольку у меди и ее аналогов в образовании связи участвуют как ns -, так и $(n-1)d$ -электроны, теплоты возгонки и температуры плавления этих металлов выше, чем у щелочных металлов. Более высокие значения ионизационных потенциалов и меньшие радиусы атомов меди, серебра и золота, чем для щелочных металлов, обуславливают и более слабые их металлические свойства.

Для золота степень окисления $+3$ весьма характерна, для серебра типична степень окисления $+1$, для меди $+2$. Это согласуется с данными по разности энергий основных термов (см. 3.10), отвечающих электронным конфигурациям атомов Cu, Ag, Au, и определяет своеобразие химической связи в соединениях элементов подгруппы меди.

У Au разность энергий для $5d^{10}6s$ и $5d^96s6p$ конфигурации составляет 504,38 кДж/моль; для аналогичной электронной конфигурации атома Ag $4d^{10}5s$ и $4d^95s5p$ она равна 704,6 — на 200,22 кДж/моль больше, чем для Au. Второй ионизационный потенциал (I_2) для Au также меньше, чем для Ag (см. табл. 25.1). Поэтому у атома Au в химических процессах в обычных «мягких» условиях могут принимать участие d -электроны. При сравнительно небольшом возбуждении электрон переходит на p -орбиталь $(n+1)$ -слоя. Золото проявляет в данном случае степень окисления $+3$. У серебра в одинаковых с золотом условиях взаимодействие протекает с участием только s -электрона, степень окисления Ag $+1$. Более высокие степени окисления возможны и для Ag, но для их реализации необходимо осуществление реакций в «жестких» условиях, обеспечивающих возбуждение d -электронов и их переход в p -состояние (образование d^9sp -конфигураций).

В солях меди Cu (II) при формировании электронной конфигурации d^9sp в химической связи используются s - и p -электроны, d -электрон, по данным Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, остается холостым и обеспечивает парамагнетизм.

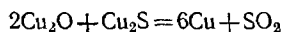
Содержание в земной коре. На Земле эти элементы содержатся в следующих соотношениях (мас. доли, %): Cu $3 \cdot 10^{-3}$, Ag $2 \cdot 10^{-6}$, Au $5 \cdot 10^{-8}$. Основные минералы: меди — CuFeS_2 , Cu_2S , CuO , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, серебра — Ag_2S , AgCl . Вода океана содержит $\sim 1,1 \cdot 10^{-9}$ г/л золота.

Золото встречается преимущественно в свободном состоянии (электродный потенциал золота $E^\circ = 1,68$ В), тогда как серебро редко ($E^\circ = 80$ В), а медь — исключительно редко ($E^\circ = 0,34$ В).

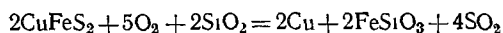
Золото обычно вкраплено в пустую породу (кварцевый песок, алюмосиликаты и т. п.) в виде небольших зерен. Но встречаются самородки массой в несколько граммов и даже килограммов. Самородок-великан в 7 кг 639 г найден на Чукотке (Билибино, 1970).

Получение. Выплавка меди и ее сульфидных руд — сложный процесс. При обжиге сернистые концентраты частично окисляются до оксидов меди, которые затем восстанавливаются избытком суль-

фида:



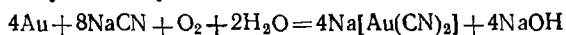
Процесс извлечения меди из халькопирита можно выразить суммарной реакцией:



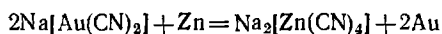
В результате таких процессов получают черновую медь. Для получения чистой (рафинированной) меди (99,9—99,99% Cu) ее очищают электролизом.

Серебро часто получают при переработке сернистых минералов других металлов (цинка, меди, свинца). После отделения черного серебра его очищают электролизом (рафинируют).

Для извлечения золота из пустой породы измельченную руду подвергают неоднократному промыванию водой, вода уносит пустую породу как более легкую. Выделяют золото также методом растворения его в ртути и методом П. Р. Багратиона (1843). По методу Багратиона руду обрабатывают растворами цианистых солей при доступе воздуха:



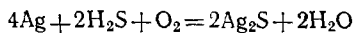
Золото из полученного комплекса вытесняют цинком:



Простые вещества. Медь, серебро и золото — блестящие металлы красного (Cu), белого (Ag) и желтого (Au) цвета, обладающие исключительной пластичностью и ковкостью. Элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы по величине электрической проводимости и теплопроводности.

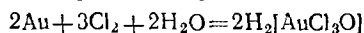
Интересным свойством меди, серебра и золота является образование сплавов друг с другом и со многими другими металлами. Все они растворяются в ртути, давая амальгамы.

Медь, серебро и золото малоактивны, они с трудом окисляются, а их ионы (M^{n+}) легко восстанавливаются (см. E° , табл. 6.2). Золото и серебро на воздухе не окисляются. При наличии в воздухе сероводорода может образоваться на серебре черный налет Ag_2S :

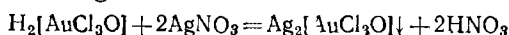


На поверхности меди во влажном воздухе с участием диоксида углерода образуется карбонат гидроксомеди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

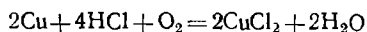
В водном растворе хлора (хлорной воде) золото растворяется легко. При этих же условиях труднее всего растворяется серебро, так как на его поверхности образуется слой труднорастворимой соли AgCl . В водном растворе хлора золото образует устойчивый комплекс трихлороксоаурата водорода, а не хлорида золота:



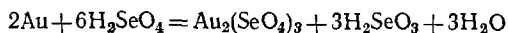
При действии на него AgNO_3 выпадает труднорастворимая соль $\text{Ag}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$, а не AgCl :



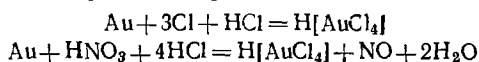
Разбавленная серная кислота на медь и серебро не действует. Реакция с соляной кислотой может протекать только при участии окислителя, например:



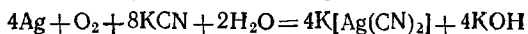
Медь и серебро взаимодействуют с азотной и концентрированной серной кислотами с образованием солей Cu (II) и Ag (I). Золото с этими кислотами не взаимодействует, но реагирует с горячей концентрированной селеновой кислотой:



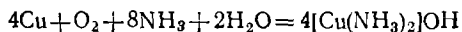
Лучшим растворителем золота является раствор соляной кислоты, насыщенный хлором, и «царская водка». Взаимодействие происходит за счет окисления золота атомарным хлором и образования комплекса золотохлористоводородной кислоты:



В химических процессах перевода меди и ее аналогов в раствор существенное значение имеет комплексообразование (см. 9.6). Серебро, например, легко взаимодействует с растворами цианидов щелочных металлов и участием кислорода:



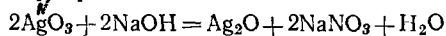
Медь при участии кислорода реагирует с водными растворами аммиака:



25.2. Соединения элементов подгруппы меди

Оксиды и гидроксиды. Медь образует оксиды: черный CuO и красные Cu_2O и Cu_2O_3 (малоустойчивый). Кислородом медь окисляется при $\sim 500^\circ\text{C}$ до CuO ; выше 800°C оксид меди (II) разлагается на Cu_2O и O_2 . Оксид Cu_2O_3 можно получить действием сильных окислителей на $\text{Cu}(\text{OH})_2$: при нагревании Cu_2O_3 разлагается на CuO и O_2 .

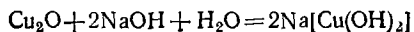
Оксид серебра (I) Ag_2O получается при действии щелочей на растворы солей серебра:



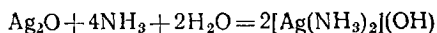
Оксид серебра (II) образуется при окислении серебра озоном.

Оксид золота (III) Au_2O_3 (коричневый) может быть получен при осторожном нагревании гидроксида $\text{Au}(\text{OH})_3$ до 150°C . Этот оксид выше 160°C разлагается на Au и O_2 .

Оксиды элементов подгруппы меди в воде не растворяются. С концентрированными растворами щелочей Cu_2O и Ag_2O взаимодействуют с образованием гидроксокомплексных соединений например:



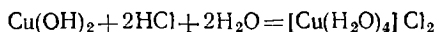
Оксид серебра легко реагирует с раствором аммиака с образованием аммиачного комплексного соединения:



Устойчивость оксидов от Cu_2O к Ag_2O резко уменьшается. Так, Cu_2O по отношению к нагреванию весьма устойчив, тогда как Ag_2O начинает заметно распадаться на элементы уже при $\sim 200^\circ\text{C}$.

Гидроксиды ЭОН неустойчивы, являются слабыми основаниями. Аммиачные же комплексы типа $\text{Э}[(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$ значительно устойчивее и по силе приближаются к щелочам.

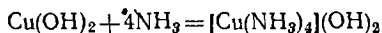
Гидроксид меди (II) амфотерен. При нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко переходит в CuO . С кислотами гидроксид меди (II) и оксид CuO образуют аквакомплексные соединения, например:



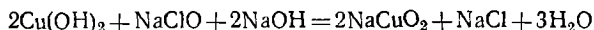
С концентрированными щелочами $\text{Cu}(\text{OH})_2$ дает куприты синего цвета:



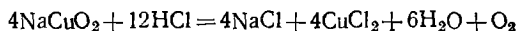
Гидроксид меди (II) взаимодействует с водным раствором аммиака, образуя аммиакат меди синего цвета:



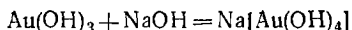
Этот раствор называют «реактивом Швейцера». Он обладает способностью растворять клетчатку, что используется в производстве искусственного шелка. При окислении гидроксида меди (II) в щелочной среде гипохлоритом образуется купрат — производное Cu (III):



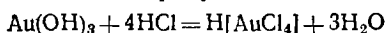
Купраты неустойчивы, при подкислении разлагаются с выделением кислорода:



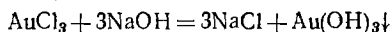
Оксид Au_2O_3 и гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ — амфотерные соединения с преобладанием кислотных свойств. Так, $\text{Au}(\text{OH})_3$ легко взаимодействует с избытком щелочей и образованием ауратов:



При взаимодействии с HCl образуется анионный комплекс:



Гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ осаждают из раствора AuCl_3 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ щелочью (без избытка):



$\text{Au}(\text{OH})_3$ — «золотая кислота», вещество красно-бурого цвета, при просушивании над P_2O_5 переходит в желто-красный порошок HAuO_2 .

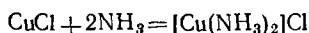
Соли. Соли меди (I) нерастворимы в воде и легко окисляются кислородом воздуха:



Для них характерна также реакция диспропорционирования:



Нерастворимый в воде хлорид меди CuCl легко растворяется в аммиаке:



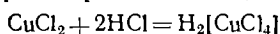
С HCl образует комплексные соединения $[\text{CuCl}_2]$ или $\text{H}_2[\text{CuCl}_3]$. Соединения меди (I) могут быть получены при восстановлении солей меди (II):



Ион меди Cu^+ имеет электронную конфигурацию $3d^{10}4s^0$; его соединения диамагнитны и бесцветны, но Cu_2S — черный. Исследованиями показано, что соединения Cu_2S , Cu_2Se не могут быть отнесены к ионным кристаллам, они относятся к соединениям с ковалентным типом связи.

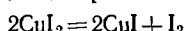
Голубой цвет солей Cu (II) в разбавленных растворах обусловлен наличием аквакомплексных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. В твердом же состоянии окраска солей различна. Например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синий, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ — желтый, CuSO_4 — белый, CuS — черный.

Медь образует галогенидные комплексы при добавлении HCl , HBr или LiCl , LiBr к растворам солей меди (II):

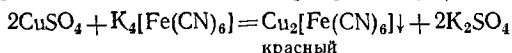


При разбавлении водой зеленый ион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ переходит в голубой ион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

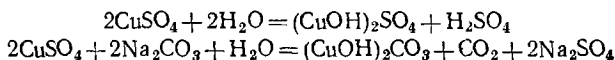
Все галогениды меди, кроме фторида, легко растворяются в воде. В ряду CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 термическая устойчивость галогенидов падает. Иодид меди разлагается по схеме:



Для обнаружения ионов Cu^{2+} можно воспользоваться очень чувствительной реакцией с гексацианоферратом-(II) калия:

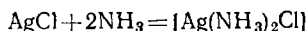


Растворимые соли меди гидролизуются с образованием малорастворимых основных солей:

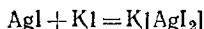


Распространены соли серебра (I); AgNO_3 хорошо растворяется, трудно растворимы галогениды — AgCl (белый), AgBr и AgI (светло-желтые). Нитрат серебра служит исходным продуктом для приготовления остальных соединений серебра. Хлорид, бромид и иодид серебра под действием света разлагаются с выделением серебра. Поэтому их широко используют для нанесения светочувствительных слоев на фотобумаге, пленке и т. д.

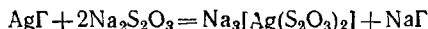
В ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ растворимость солей понижается. Произведения растворимости их соответственно равны: $1,6 \cdot 10^{-10}$, $7,7 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Хлорид и бромид серебра растворяются в избытке разбавленного раствора аммиака с образованием аммиаков:



Константа нестойкости $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $9 \cdot 10^{-8}$. Иодид AgI не растворяется в этих условиях. Иодид серебра можно растворить в избытке иодида калия:



Галогениды серебра легко растворяются в тиосульфате натрия, например:



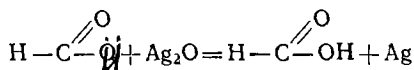
Поэтому при закреплении (фиксации) в фотографии для удаления неразложившегося галогенида серебра используют тиосульфат натрия.

Из всех соединений серебра наименьшей растворимостью обладает сульфид серебра Ag_2S ($\sim 10^{-50}$). Его можно получить при действии сероводорода на растворы солей серебра. В растворимое состояние Ag_2S можно перевести действием азотной кислоты:

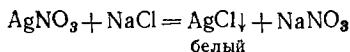


Кроме аммиачных и тиосульфатных комплексов для серебра характерно образование цианидного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, который широко используется в качестве электролита при гальваническом серебрении различных изделий.

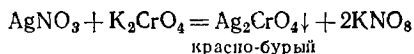
Все соли серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра. Если к аммиачному раствору оксида серебра добавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделится в виде плотного блестящего зеркала, чем и пользуются для изготовления зеркал:



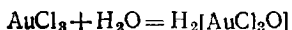
Для обнаружения ионов Ag^+ можно воспользоваться реакцией с NaCl :



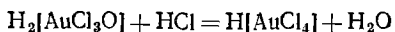
или хроматом калия:



Основным веществом для получения соединений золота является коричнево-красный AuCl_3 , получаемый при действии избытка хлора на порошок золота при нагревании. Хлорид золота AuCl_3 легко растворяется в воде, образуя кислоту:

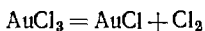


которая при взаимодействии с HCl дает золотохлористоводородную кислоту:



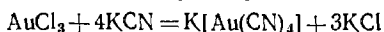
Соль этой кислоты $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — «золотая соль».

При умеренном нагревании безводного AuCl_3 (до 185 °C) в среде CO_2 образуется хлорид золота (I):

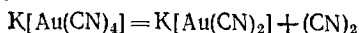


AuCl водой быстро разлагается на AuCl_3 и Au , с хлоридом натрия образует комплексное соединение $\text{Na}[\text{AuCl}_2]$. Значение энергии Гиббса для AuCl_3 (к) — 48,5 кДж/моль, а для AuCl — 18,0 кДж/моль.

Для золота (I) и (III) известны цианидные комплексы. Цианоурат-(I) калия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ получается при взаимодействии золота с раствором цианида калия при доступе воздуха. Тетрацианоурат-(III) калия может быть получен реакцией:



При нагревании тетрацианоурат-(III) калия разлагается с образованием дитианоурата-(I) калия:



При взаимодействии сильного окислителя дифторида криптона KrF_2 с золотом получен пентафторид золота AuF_5 ; на его основе синтезированы комплексы $\text{Sr}[\text{AuF}_7]$ и $\text{Ba}[\text{AuF}_7]$.

Все соли меди, серебра и золота ядовиты.

25.3. Применение

Медь применяется в виде металла, многочисленных сплавов и соединений. Около 40% всей добываемой меди идет на изготовление электрических проводов и кабелей. Из меди изготавливают нагревательные аппараты. Сплавы меди с другими металлами широко применяются в машиностроительной промышленности, в электротехнике, в судостроении, энергетической промышленности. К важнейшим сплавам меди относятся: бронза (90% Cu, 10% Sn), латунь (60% Cu, 40% Zn), мельхиор (80% Cu, 20% Ni), манганин (85% Cu, 12% Mn, 3% Ni), нейзильбер (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), константан (59% Cu, 40% Ni, 1% Mn). Все медные сплавы обладают высокой стойкостью против атмосферной коррозии. Современные «серебряные» монеты сделаны из сплава меди с никелем (Cu+Ni).

Соединения меди находят широкое применение в химической промышленности, стекольной промышленности (для окраски стекол), сельском хозяйстве.

Из солей меди вырабатывают различные минеральные краски: зеленые, синие, коричневые, фиолетовые и черные. Ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (техническое название «ярь-медянка») применяется для приготовления масляной краски. Смешанный ацетат-арсенат меди (II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (его называют «парижская зелень») применяется для уничтожения вредителей растений.

Медь принадлежит к числу микроэлементов.

Из серебра и золота изготавливают ювелирные изделия и предметы домашнего обихода. В химической промышленности серебро используют для производства предметов лабораторного оборудования, устойчивых к действию щелочных растворов. Галогениды серебра потребляет фотопромышленность. Серебро используется для приготовления медицинских препаратов, так как обладает бактерицидным действием. «Серебряная вода» может служить для обеззараживания и консервирования некоторых пищевых продуктов.

Главный потребитель серебра сейчас — электротехника, электроника и т. д.

Золото применяют в электронике и электротехнике для изготовления электрических контактов, электродов. Золото идет и для изготовления медикаментов. Например, в СССР синтезирован высокоактивный препарат «Кризанол» $\text{Ca}(\text{Au} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CNOH} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3)_2$ для лечения волчанки и костного туберкулеза.

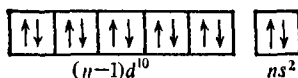
Золото является основой денежной системы.

Элементы подгруппы меди находят и другое разнообразное применение, включая окислительно-восстановительные каталитические процессы.

ГЛАВА 26 ЭЛЕМЕНТЫ IIB-ПОДГРУППЫ

26.1. Общая характеристика элементов

К побочной подгруппе второй группы относятся цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg). Их атомы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$:



Это полные электронные аналоги, последние из d -элементов, у которых завершён d -подуровень. В этом отношении цинк и его аналоги отличаются от остальных d -элементов.

Некоторые свойства d -элементов IIB-подгруппы приведены в табл. 26.1.

Таблица 26.1

Свойства	Zn	Cd	Hg
Атомы:			
строение внешних электронных слоев	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
радиус, нм	0,139	0,156	0,160
потенциалы ионизации, эВ:			
I	9,39	8,99	10,43
II	17,96	16,90	18,75
III	39,70	37,47	32,43
Простые вещества:			
плотность, г/см ³	7,1	8,7	13,55
т. пл., °С	419,5	321,0	-38,89
т. кип., °С	907	767	356,7
стандартный электродный потенциал E° , В	-0,76	-0,40	+0,85

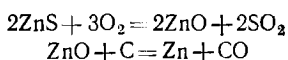
Из данных табл. 26.1 обращают внимание высокие значения третьих ионизационных потенциалов, что характеризует стабильность d^{10} -электронных конфигураций. Поэтому Zn, Cd и Hg в своих соединениях имеют в основном степень окисления +2. В этом отношении элементы подгруппы цинка и подгруппы кальция аналогичны.

На свойства ртути оказывает влияние лантаноидное сжатие и более высокая устойчивость $6s^2$. В противоположность соединениям

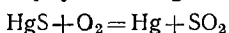
цинка и кадмия ртуть образует радикалы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, в которых атомы ртути связаны между собой ковалентной связью $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Степень окисления ртути принимается здесь формально равной +1.

Содержание в земной коре. В земной коре содержится (мас. доли, %): Zn 0,01, Cd $1,3 \cdot 10^{-5}$, Hg $8,3 \cdot 10^{-6}$. Распространены минералы: цинковая обманка ZnS, гринокит CdS (обычно сопутствует цинку), киноварь HgS. Ртуть встречается и в самородном виде.

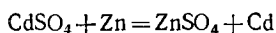
Получение. Цинк и кадмий получают химическим восстановлением или электролизом растворов сульфатов. Сначала концентраты минералов подвергают обжигу, затем оксиды восстанавливают углем:



Вследствие малой устойчивости оксида ртути (выше 400°C он разлагается) получение ртути из HgS сводится к одной реакции:



Электролитический метод получения цинка заключается в следующем: ZnO обрабатывают серной кислотой и полученный раствор ZnSO_4 подвергают электролизу. Кадмий из сульфатных растворов обычно вытесняют металлическим цинком:



Для очистки кадмия разбавленный раствор CdSO_4 подвергают электролизу.

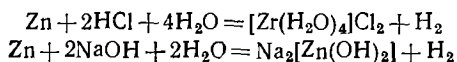
Ртуть и ее пары очень ядовиты, поэтому ртуть надо хранить в закрытых сосудах и хорошо проветриваемых помещениях. Содержание паров ртути в помещениях не должно превышать 0,01 мг/л. Случайно пролитую в лаборатории ртуть следует незамедлительно собрать пипеткой с грушей. Затем пол (лабораторный стол, шкаф) обработать порошком серы. После удаления серы с образовавшимся HgS желательно применить для извлечения остатков диспергированной ртути 20%-ный раствор FeCl_3 . Можно использовать раствор KMnO_4 (~10%-ный), подкисленный соляной кислотой, и другие препараты демеркуризаторы. Помещение необходимо проветрить.

К ядовитым веществам относятся и соли ртути, и растворимые соли кадмия. В ряду Zn — Cd — Hg ядовитость паров и растворимых соединений возрастает.

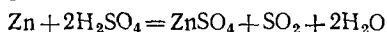
Простые вещества. Цинк и кадмий — серебристо-белые металлы, во влажном воздухе они постепенно покрываются тонким слоем оксида и теряют блеск. Ртуть — единственный металл, который при комнатной температуре находится в жидком состоянии. На воздухе при комнатной температуре ртуть не окисляется.

В подгруппе цинка, в противоположность подгруппе кальция, с ростом атомной массы химическая активность от цинка к ртути понижается, и соответственно уменьшаются отрицательные значения стандартных изобарных потенциалов образования однотипных соединений ЭО, ЭС. Например, для ZnO $\Delta G_{298}^\circ = -318$, для HgO —58,5 кДж/моль. Самым химически активным из этих металлов

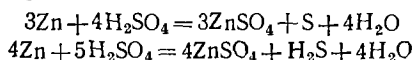
является цинк. Он легко взаимодействует с кислотами и при нагревании со щелочами:



Кадмий со щелочами практически не реагирует, а с кислотами значительно медленнее, чем цинк. Цинк и кадмий с азотной и концентрированной серной кислотами взаимодействуют легко:



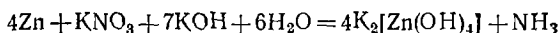
При нагревании серная кислота может восстановиться до S и H₂S:



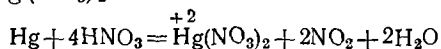
Цинк разбавленную азотную кислоту восстанавливает до иона аммония NH₄⁺:



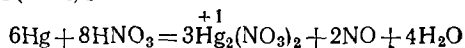
а нитраты в щелочной среде — до аммиака:



При действии на ртуть концентрированной азотной кислотой получается соль Hg(NO₃)₂⁺²:



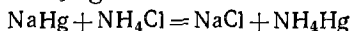
При действии разбавленной азотной кислотой на избыток ртути получается Hg₂(NO₃)₂⁺¹:



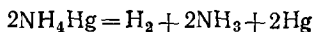
26.2. Соединения элементов подгруппы цинка

В отличие от щелочных и щелочно-земельных металлов образование гидридов, нитридов и пероксидов для элементов подгруппы цинка малохарактерно.

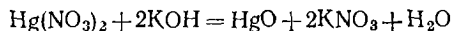
Цинк, кадмий и ртуть образуют сплавы как друг с другом, так и с другими металлами. Для ртути характерно образование амальгам. Их можно получить растиранием или при перемешивании металла с ртутью. Амальгама натрия Na_nHg_n широко применяется в качестве восстановителя. Особенно легко образуется амальгама золота. Это свойство используется для извлечения золота. Железо не образует амальгамы, поэтому ртуть можно перевозить в стальных сосудах. При взаимодействии амальгамы натрия с насыщенным на холоду хлоридом аммония образуется амальгама аммония NH₄Hg:



При ее разложении образуется первоначально рыхлая пористая масса ртути:

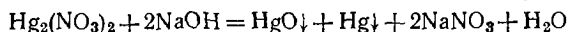


Кислородные соединения. Оксиды цинка ZnO и кадмия CdO можно получить при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, тогда как HgO получают только косвенным путем:



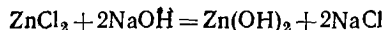
В ряду ZnO , CdO , HgO термическая устойчивость оксидов уменьшается, окраска усиливается. Оксид цинка — белый, оксид кадмия — коричневый и оксид ртути — красный.

Для многих других однопипных соединений термическая устойчивость также падает при переходе от цинка к ртути. Например, $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ устойчивы, а гидроксид ртути $Hg(OH)_2$ неизвестен, так как уже при получении разлагается на HgO и воду. При действии щелочей на растворы солей ртути (I) получается черный осадок, состоящий из смеси Hg и HgO , например:

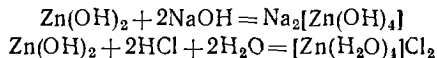


В воде оксиды практически нерастворимы, но с кислотами легко взаимодействуют и образуют соли.

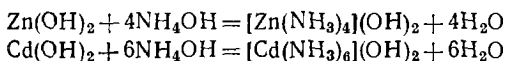
Гидроксиды $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ получают косвенным путем. Например:



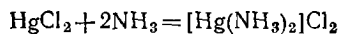
Гидроксид цинка — амфотерное соединение, взаимодействует с кислотами и с избытком щелочей с образованием гидроксоцинкатов:



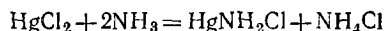
Гидроксид кадмия с разбавленными щелочами не реагирует. Оба гидроксида $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ легко взаимодействуют с избытком раствора аммиака с образованием аммиачных комплексных соединений:



Аммиакаты ртути (II), например $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$, образуются только при большом избытке аммиака и в присутствии хлорида аммония. В концентрированном растворе NH_4Cl хлорид ртути (II) с аммиаком образует $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$:



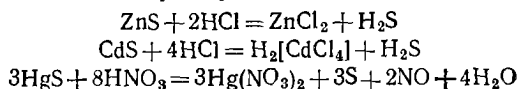
В разбавленных же растворах образуется нерастворимое в воде амидное соединение $HgNH_2Cl$:



Сульфиды. Цинк и кадмий взаимодействуют с серой при нагревании, ртуть — в обычных условиях. Сульфиды ЭС можно получить также по реакции обмена. Сульфид цинка ZnS белого цвета, сульфид кадмия CdS желтого, а HgS черного. При нагревании без доступа воздуха черный сульфид ртути превращается в красный.

Сульфиды практически нерастворимы в воде. В ряду ZnS —

CdS—HgS растворимость понижается. Произведения растворимости их соответственно равны: $8 \cdot 10^{-26}$, $1 \cdot 10^{-29}$, $1 \cdot 10^{-54}$. Сульфид цинка взаимодействует с разбавленной соляной кислотой, сульфид кадмия — с концентрированной соляной кислотой, а сульфид ртути — с азотной кислотой, например:



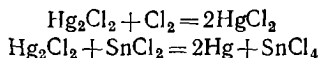
Галиды. При непосредственном соединении цинка, кадмия и ртути с галогенами образуются галиды. Фториды ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 являются более ионными соединениями, чем другие галогениды, и кристаллизуются в основном в структуре флюорита. Фториды — труднорастворимые вещества, менее растворимые, чем другие галогениды; относительная растворимость в ряду ZnF_2 — CdF_2 — HgF_2 возрастает. Это связано не только с высокой энергией решетки фторидов, но и с тем, что для фторидов, в отличие от прочих галогенидов, не характерно образование фторидных комплексов.

С хлоридами, бромидами и иодидами ионы цинка и кадмия образуют комплексные соединения, причем комплексные соединения цинка ($2\text{KCl} + \text{ZnCl}_2 = \text{K}_2\text{ZnCl}_4$) более устойчивы, чем кадмия. Галиды цинка диссоциируют в растворе в большей степени, чем галиды кадмия; они и гидролизуются в большей степени.

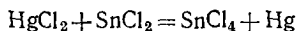
Растворимость хлоридов, бромидов и иодидов цинка и его аналогов уменьшается в такой последовательности: $\text{ЭCl}_2 \rightarrow \text{ЭBr}_2 \rightarrow \text{ЭI}_2$. Галогениды цинка и кадмия растворяются также в спирте, ацетоне и других органических растворителях.

Наиболее известными соединениями ртути являются хлориды — сулема HgCl_2 (яд!), каломель Hg_2Cl_2 — и иодиды.

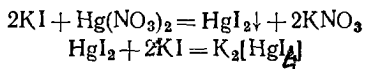
Соединения ртути (I) в зависимости от условий проявляют восстановительные и окислительные свойства. Например:



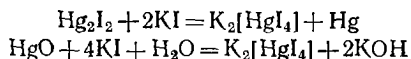
Соединения ртути (II) могут быть только окислителями:



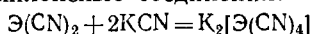
Для цинка и его аналогов характерно образование комплексных соединений. Как и для элементов подгруппы меди, более устойчивыми являются комплексные соединения элементов с высокой массой атомов, поэтому комплексные соединения ртути легко образуются в растворах. Например:



Подобным образом можно объяснить растворение Hg_2I_2 и HgO в иодиде калия:



Цианиды. В растворе при взаимодействии ионов элементов подгруппы цинка и цианид-ионов образуются цианиды, практически нерастворимые в воде $Zn(CN)_2$ и $Cd(CN)_2$, тогда как $Hg(CN)_2$ довольно хорошо растворяется в воде, но его электролитическая диссоциация весьма мала. С избытком цианид-ионов цианиды $\Xi(CN)_2$ образуют комплексные соединения:



Цианид ртути (I) не существует, так как в момент образования соли $Hg_2(CN)_2$ идет процесс диспропорционирования иона Hg_2^{2+}

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg + Hg(CN)_2$$

Цианидные комплексы растворимы в воде.

Другие соединения. Кроме сульфидов, галидов и цианидов цинк и его аналоги образуют нитраты $\Xi(NO)_2$, сульфаты ΞSO_4 , карбонаты ΞCO_3 , фосфаты $\Xi_3(PO_4)_2$. Карбонаты и фосфаты известны только для цинка и кадмия. Нитраты и сульфаты хорошо растворимы в воде, однако растворимость их в ряду $Zn-Cd-Hg$ уменьшается. Из сульфатов наибольшее значение имеет цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

26.3. Применение

Цинк широко используется как антикоррозионное покрытие для защиты стальных изделий. Его применяют для получения сплавов с медью, алюминием и магнием. Большое количество цинка расходуется для изготовления анодов гальванических элементов.

Из соединений цинка наибольшее значение имеют оксид цинка ZnO и соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnCl_2$. Цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ применяется при крашении тканей, в медицине, как вяжущее средство, для электролитического получения цинка. Сульфат цинка является исходным веществом для получения других соединений цинка. Хлорид цинка используется для пропитки шпал, при паянии. Оксид цинка ZnO употребляется в качестве белой масляной краски (цинковые белила).

Кадмий сильно поглощает медленные нейтроны. Поэтому его используют в виде стержней в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Кадмий используется в щелочных аккумуляторах, входит в некоторые сплавы. Сплавы меди, содержащие ~1% Cd, служат для изготовления проводов, подвергающихся трению от скольжения контактов; не снижая электрической проводимости меди, кадмий улучшает ее механические свойства. Кадмирование стальных изделий лучше, чем цинковое покрытие, предохраняет железо и сталь от ржавления. Из солей кадмия наибольшее применение имеет сульфид. Сульфид кадмия применяется для изготовления краски и цветных стекол.

Ртуть широко используется в химической и фармацевтической промышленности, для изготовления ламп дневного света, кварцевых ламп, термометров. Ртутью пользуются для отделения золота от неметаллических примесей. Амальгамы ртути применяются в качестве восстановителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все элементы периодической системы Д. И. Менделеева распространены в земной коре, т. е. содержатся в литосфере, прилегающих к ней частях атмосферы и в гидросфере (океаны, моря, озера, реки). В земной коре протекают многообразные и поликомпонентные химические взаимодействия. Их изучает целый комплекс наук, в том числе химия.

Химические элементы представляют собой, как правило, смесь изотопов. Наибольшее число изотопов имеет олово; у ксенона 9 изотопов, кадмий и теллур имеют по 8 изотопов; другие элементы имеют меньшее число изотопов. 22 элемента состоят из атомов одного типа (F, Na, P, V, Mn, Au и др.). Преобладающее число изотопов — у элементов с номерами, кратными 4. Элементы, которые расположены после висмута в периодической системе, не имеют стабильных изотопов. Они радиоактивны. Изучение природных радиоактивных элементов (урана, радия, тория, актиния, полония) позволило во многом понять явление изотопии, установить естественные радиоактивные ряды тория ${}_{90}^{232}\text{Th}$, урана ${}_{92}^{238}\text{U}$, актиния ${}_{89}^{227}\text{Ac}$, установить, что распространенность химических элементов подчиняется законам образования ядер элементов и коррелируется с местом элементов в системе Менделеева.

Содержание периодического закона является программой исследований и основой систематики для химии элементов. Периодический закон с развитием науки продолжает раскрывать свои возможности. Экспериментальные данные и теоретические исследования согласуются с периодической системой Д. И. Менделеева. Доказательства химической аналогии курчатовия (№ 104) и нильсборгия (№ 105) с гафнием (№ 72) и танталом (№ 73) еще раз подтвердили предсказательную роль системы Д. И. Менделеева.

Закономерности изменения свойств элементов седьмого периода сложны и интенсивно исследуются. Наряду с аналогией $6d$ -элементы 7-го периода имеют и отличия от $5d$ -элементов. Для них характерен расширяющийся спектр степеней окисления и форм соединений; Д. И. Менделеев (1871) отмечал, что «здесь мы близки к концу возможных форм элементарных соединений».

Интересны прогнозы Г. Т. Сиборга, Г. Н. Флерова, В. И. Гольданского и других ученых о строении восьмого периода.

Время жизни элементов не является простой, монотонно изменяющейся с ростом Z функцией. Так, после висмута наблюдается уменьшение, затем увеличение периода полураспада в интервале торий — уран, далее вновь снижение за ураном и ожидаемый относительный подъем. Еще в 30-х годах XX в. была замечена непонятная тогда закономерность: ядра атомов, которые содержали определенный набор протонов и нейтронов (20, 28, 50, 82, 126), отличались от своих соседей повышенной стабильностью. Их номера получили название «магических чисел». В 1948 г. Мария Гейперт-Майер и Ганс Д. Иенсен объяснили физический смысл магических чисел возможным образованием в ядрах нуклонных обо-

лочек, аналогичных электронным в атомах. Относительно более стабильны те ядра, у которых полностью застроены нейтронные или протонные оболочки. Возникла, таким образом, актуальная, но очень сложная для решения задача — создать периодическую систему ядер.

Дальнейшие работы физиков-теоретиков всех стран показали, что следующими магическими числами являются 114 для протонов и 184 для нейтронов. Элементы с числом протонов и нейтронов, близкими к 114 и 184, назвали сверхэлементами. Название «сверх-элементы» отражает тот факт, что подобные ядра практически нестабильны, можно говорить лишь об относительном повышении их устойчивости. Ядро ${}_{114}^{298}\text{X}$ дважды магическое, является более устойчивым по отношению к спонтанному делению, тогда как время жизни относительно α -распада у всех ядер сильно уменьшается с увеличением порядковых чисел (Z). Теоретики предсказывают, что очередной сверхэлемент с дважды магическим ядром будет содержать 164 протона и 308 нейтронов.

Итак, развиваются исследования по периодичности свойств атомных ядер, а следовательно, и определению границы периодической системы. Доказывается существование «островов стабильности» (относительно устойчивых сверхядер) вблизи ядер с магическими числами (114 протонов и 184 нейтронов; 164 протонов и 308 нейтронов). Синтез новых ядер дает ученым исходные данные на пути к единой теории ядра, которая должна объяснить и предсказать, подобно периодической системе Д. И. Менделеева, свойства всех ядер.

Большое будущее принадлежит работам, отражающим эволюционный подход к развитию периодической системы. Вполне реально установление взаимосвязи глубинных закономерностей, действующих как в мире атомов, так и управляющих миром элементарных частиц. В этом аспекте возрастает значимость исследований о границах периодической системы с точки зрения электронного строения атомов и периодичности ядерных структур.

Д. И. Менделеев в докладе Английскому химическому обществу в 1889 г. периодический закон назвал «инструментом мысли», позволяющим видеть неоткрытые еще дали.

Периодический закон — научная основа и метод многочисленных исследований. Назовем некоторые направления (темы), которые еще ждут дальнейших исследований. Это работы по теории химической связи и электронной структуры молекул; химия комплексных соединений, включая редкоземельные элементы, а также соединения, имеющие полупроводниковый характер; получение полупроводниковых материалов, развитие химии твердого тела, синтез твердых материалов с заданным составом, структурой и свойствами; поиски новых материалов на основе твердых растворов изоморфных боридов, карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп; получение сплавов и катализаторов на основе переходных элементов; синтез неорганических веществ, включая неорганические полимеры; получение веществ высокой

степени чистоты; исследования в области бионеорганической химии и многие другие. Следует здесь отметить необходимость дальнейшего углубления исследований по химии *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. Изучение индивидуальных свойств элементарных веществ и их соединений открывает новые, подчас неожиданные области применения. Примером могут служить фтор, бериллий, углерод, фосфор, благородные газы, многие переходные элементы. Химия элементов неисчерпаема.

Прав был знаменитый ученый и революционер Н. А. Морозов, который в год кончины Д. И. Менделеева (1907) писал, что творение Менделеева является достоянием всего мыслящего человечества.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.— М.: Высшая школа, 1987.
- Барнард А. Теоретические основы неорганической химии.— М.: Мир, 1968.
- Глинка Н. Л. Общая химия.— Л.: Химия, 1982.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочное пособие).— М.: Мир, 1976.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества.— М.: Высшая школа, 1978.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия — М.: Химия, 1981.
- Кемпбел Дж. Современная общая химия. Т. 1—3.— М.: Мир, 1975
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 1—3.— М.: Мир, 1969.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии.— М.: Мир, 1979.
- Крестов Г. А. Теоретические основы неорганической химии.— М.: Высшая школа, 1982.
- Кузнецов В. И. Диалектика развития химии.— М.: Наука, 1973.
- Куриаков Н. С. Введение в физико-химический анализ.— Л.: НТИ, 1936.
- Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 1—2.— М., Л.: ГХИ, 1947.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1—3.— М.: Химия, 1965, 1967, 1970.
- Николаев Л. А. Общая и неорганическая химия.— М.: Просвещение, 1983
- Полинг Л., Полинг П. Химия.— М.: Мир, 1978.
- Потапов В. М., Кочетова Э. К. Химическая информация.— М. Химия, 1979
- Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I—II.— М.: Мир, 1963, 1966.
- Становление химии как науки. Всеобщая история химии / Под ред. Ю. И. Соловьева.— М.: Наука, 1983.
- Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий.— М.: Наука, 1970.
- Щукарев С. А. Неорганическая химия. Т. 1—2.— М.: Высшая школа, 1970—1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. Материя, вещество. Определение химии	5
2. Химия и народное хозяйство	7
1. Общая химия	12
Глава 1. Пути развития химии. Формирование атомно-молекулярной теории. Основные понятия и законы химии	12
1.1. Краткая периодизация истории развития химии	12
1.2. От истоков химической науки в глубокой древности до теории флогистона	13
1.3. Атомно-молекулярное учение	15
1.4. Открытие закона сохранения массы вещества и энергии. Работы М. В. Ломоносова и А.-Л. Лавуазье	15
1.5. Теория химического строения А. М. Бутлерова	16
1.6. Основные законы химии	17
1.7. Физико-химический анализ. Правило фаз. Бертоллиды и дальтоницы	18
1.8. Моль. Эквивалент	24
1.9. Законы идеальных газов. Следствия из закона А. Авогадро. Определение молекулярных и атомных масс	26
1.10. Степень чистоты веществ	32
1.11. Классификация веществ	32
Глава 2. Энергетика химических процессов	35
2.1. Химические системы	35
2.2. Внутренняя энергия и энтальпия	36
2.3. Термохимия. Законы Гесса и Лавуазье — Лапласа	38
2.4. Энтропия. Статистический характер второго закона термодинамики	41
2.5. Энергия Гиббса и ее значение при химических процессах	45
Глава 3. Строение атома	48
3.1. Атом — реальная сложная структура	48
3.2. Первые модели атома. Заряд ядра	49
3.3. Атомный спектр водорода. Строение атома водорода по Бору	51
3.4. Уравнение де Бройля. Волновая механика. Волновая функция	55
3.5. Главное квантовое число	58
3.6. Орбитальное квантовое число	59
3.7. Магнитное квантовое число	62
3.8. Спиновое квантовое число	63
3.9. Принцип Паули. Максимально возможное число электронов на энергетическом уровне	64
3.10. Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Спектроскопия. Оптические спектры атомов. Схема термов	65
3.11. Ядро. Радиоактивность. Атомная и термоядерная энергия	70
Глава 4. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	75

4.1. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона	76
4.2. Место элемента в периодической системе. Открытие элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым	76
4.3. Закономерности строения электронных оболочек атомов	78
4.4. Периодические и неперидодические свойства элементов	83
4.5. Изменение физико-химических свойств элементов в периодической системе Д. И. Менделеева	84
4.6. Значение периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева	93
Глава 5. Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние вещества	95
5.1. Природа химической связи	95
5.2. Количественные характеристики химической связи	96
5.3. Ковалентная связь	97
5.4. Молекулы с неполярной и полярной ковалентной связью	117
5.5. Ионная связь	120
5.6. Металлическая связь	121
5.7. Химическая связь и свойства веществ	124
5.8. Межмолекулярные взаимодействия	124
5.9. Водородная связь	126
5.10. Конденсированное состояние вещества	128
Глава 6. Окислительно-восстановительные реакции. Электродные потенциалы	143
6.1. Реакции окисления — восстановления	143
6.2. Гальванические элементы. Электродные потенциалы. Окислительно-восстановительные потенциалы	148
6.3. Направление окислительно-восстановительных реакций. Коррозия металлов. Электролиз	159
Глава 7. Химическая кинетика и равновесие	166
7.1. Предмет химической кинетики. Скорость реакции и факторы, влияющие на нее	166
7.2. Влияние концентрации реагирующих веществ	168
7.3. Молекулярность и порядок реакции	170
7.4. Влияние температуры. Энергия активации. Крнхимп	171
7.5. Сопряженные реакции	175
7.6. Цепные реакции	176
7.7. Каталитические реакции	179
7.8. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье	188
Глава 8. Раствор. Электролитическая диссоциация. Гидролиз	194
8.1. Сведения о растворах. Определение раствора	194
8.2. Способы выражения концентрации растворов	199
8.3. Разбавленные растворы неэлектролитов	201
8.4. Растворы электролитов	206
Глава 9. Координационные соединения	224
9.1. Координационная теория. А. Верьера	224
9.2. Номенклатура координационных соединений	225
9.3. Природа комплексобразования	226
9.4. Определение и типы координационных соединений	235
9.5. Изомерия комплексных соединений. Взаимное влияние лигандов	238
9.6. Константы устойчивости комплексных ионов	241
9.7. Применение комплексных соединений	243
2. Химия элементов	245
Глава 10. Водород и его соединения	245
10.1. Водород	245
10.2. Соединения водорода	247
Глава 11. Элементы IА-подгруппы	251
11.1. Общая характеристика элементов	251
11.2. Соединения ns ¹ -элементов	253
11.3. Применение	258

Глава 12. Элементы IIA-подгруппы	259
12.1. Общая характеристика элементов	259
12.2. Соединения л ² -элементов	261
12.3. Применение	267
Глава 13. Элементы IIIA-подгруппы	270
13.1. Общая характеристика элементов	270
13.2. Соединения элементов IIIA-подгруппы	274
13.3. Применение	281
Глава 14. Элементы IVA-подгруппы	284
14.1. Общая характеристика элементов	284
14.2. Соединения элементов IVA-подгруппы	289
14.3. Применение	301
Глава 15. Элементы VA-подгруппы	303
15.1. Общая характеристика элементов	303
15.2. Соединения элементов VA-подгруппы	307
15.3. Применение	319
Глава 16. Элементы VIA-подгруппы	321
16.1. Общая характеристика элементов	321
16.2. Соединения элементов VIA-подгруппы	325
16.3. Применение	335
Глава 17. Элементы VIIA-подгруппы	337
17.1. Общая характеристика элементов	327
17.2. Соединения галогенов	340
17.3. Применение	348
Глава 18. Элементы VIIIA-подгруппы	349
18.1. Общая характеристика элементов	349
18.2. Соединения благородных газов	351
18.3. Применение	353
Глава 19. Элементы IIIB-подгруппы	355
19.1. Элементы подгруппы скандия	355
19.2. Лантаноиды	358
19.3. Actиноиды	359
19.4. Применение	362
Глава 20. Элементы IVB-подгруппы	364
20.1. Общая характеристика элементов	364
20.2. Соединения элементов IVB-подгруппы	366
20.3. Применение	368
Глава 21. Элементы VB-подгруппы	370
21.1. Общая характеристика элементов	370
21.2. Соединения элементов подгруппы ванадия	372
21.3. Применение	274
Глава 22. Элементы VIB-подгруппы	376
22.1. Общая характеристика элементов	376
22.2. Соединения элементов VIB-подгруппы	379
22.3. Применение	385
Глава 23. Элементы VIIB-подгруппы	387
23.1. Общая характеристика элементов	387
23.2. Соединения элементов VIIB-подгруппы	388
23.3. Применение	391
Глава 24. Элементы VIIIB-подгруппы (семейства железа и платиновых металлов)	393
Семейство железа	393
24.1. Общая характеристика элементов	393
24.2. Соединения элементов семейства железа	396
24.3. Применение	399
Платиновые металлы	401
24.4. Общая характеристика элементов	401
24.5. Соединения платиновых металлов	404
24.6. Сопоставление свойств платиновых металлов со свойствами элементов семейства железа	409
24.7. Применение	410

Глава 25. Элементы IV-подгруппы	411
25.1. Общая характеристика элементов	411
25.2. Соединения элементов подгруппы меди	424
25.3. Применение	418
Глава 26. Элементы IVB-подгруппы	420
26.1. Общая характеристика элементов	420
26.2. Соединения элементов подгруппы цинка	422
26.3. Применение	425
Заключение	426
Литература	428

Учебное издание

Иосиф Адамович Зубович

Неорганическая химия

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова* Редактор *Г. С. Гольденберг* Мл редактор *Е. Н. Хорошева*. Художественный редактор *Е. Д. Косырева*. Художник *В. В. Гарбузов*. Технический редактор *Г. Д. Гарина* Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 6817

Изд № Хим-766. Сдано в набор 27.05 88. Подп. в печать 21.12.88. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 27,0 усл печ л. + 0,25 усл. печ. л. форзац 27,5 усл. кр.-отт. 26,63 уч.-изд. л. + 0,30 уч. изд. л. форзац. Тираж 36 500 экз. Зак. № 3193. Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д 29/14.

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» им. А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валуевая, 28.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Периоды	Группы													
	IA	IIA	IIIB	Семейства										
	1	1												
	H													
	$1s^1$													
2	3	4												
	Li	Be												
	$2s^1$	$2s^2$												
3	11	12												
	Na	Mg												
	$3s^1$	$3s^2$												
4	19	20	21											
	K	Ca	Sc											
	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$											
5	37	38	39											
	Rb	Sr	Y											
	$5s^1$	$5s^2$	$4d^1 5s^2$											
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
	$6s^1$	$6s^2$	$5d^1 6s^2$	$4f^2 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 6d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm
	$7s^1$	$7s^2$	$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^5 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^9 6d^1 7s^2$	$5f^{10} 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
	(s)		(d)		(f)									

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

СИСТЕМА																				
	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA							
													2							
													He							
													$1s^2$							
													5	6	7	8	9	10		
													B	C	N	O	F	Ne		
													$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$		
													13	14	15	16	17	18		
													Al	Si	P	S	Cl	Ar		
													$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$		
22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$4s^1 4p^1$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^3$	$4s^2 4p^4$	$4s^2 4p^5$	$4s^2 4p^6$						
40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$	$5s^1 5p^1$	$5s^2 5p^2$	$5s^2 5p^3$	$5s^2 5p^4$	$5s^2 5p^5$	$5s^2 5p^6$						
69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$	$6s^1 6p^1$	$6s^2 6p^2$	$6s^2 6p^3$	$6s^2 6p^4$	$6s^2 6p^5$	$6s^2 6p^6$			
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110											
Md (No)	(Lr)	(Ku)	(Ns)																	
$5f^{11} 6d^1 7s^2$	$5f^{13} 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$6d^3 7s^2$																
(d)										(p)										