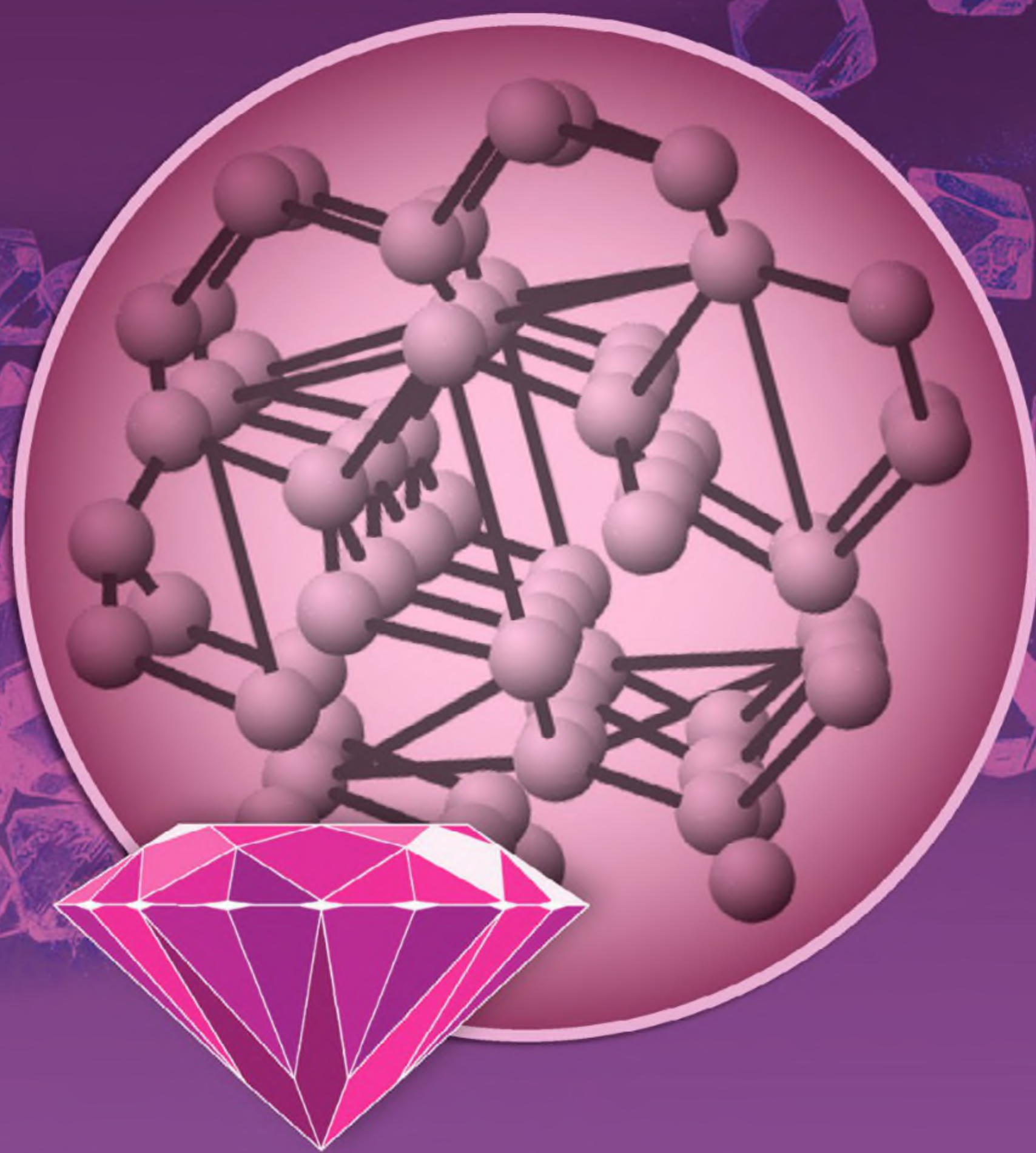


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
академика РАН А. Ю. Цивадзе

В двух томах

2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Электронное издание

Допущено
Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебного пособия для обучающихся по основным
образовательным программам высшего
образования уровня бакалавриат
по направлению подготовки 04.03.01



Москва
Лаборатория знаний
2022

УДК 546
ББК 24.1я73
О-28

Серия основана в 2009 г.

О-28 **Общая** и неорганическая химия : в 2 т. Т. 2 : Химия элементов / под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. — Электрон. изд. — М. : Лаборатория знаний, 2022. — 557 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-577-6 (Т. 2)

ISBN 978-5-93208-575-2

В учебном издании, написанном преподавателями Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА и химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, изложен курс общей и неорганической химии в соответствии с программой обучения по химико-технологическим специальностям. Пособие выходит в двух томах.

В томе 2 изложена химия элементов. Материал сгруппирован по блокам элементов: *s*-элементы, *p*-элементы, *d*-элементы, *f*-элементы. В каждой главе рассматривается химия элементов, относящихся к одной группе Периодической системы. Каждая глава заканчивается заданиями, ответы на которые можно найти в представленном в пособии материале или при использовании дополнительных источников информации. Необходимый для решения многих задач справочный материал размещен на сайте издательства <http://pilot17.ru/files/10512/>

Для студентов химических, химико-технологических и технических университетов.

УДК 546
ББК 24.1я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Общая и неорганическая химия : в 2 т. Т. 2 : Химия элементов / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк, Е. В. Савинкина, Ю. М. Киселёв ; под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. — М. : Лаборатория знаний, 2022. — 553 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-93208-234-8 (Т. 2); ISBN 978-5-93208-232-4.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-577-6 (Т. 2)
ISBN 978-5-93208-575-2

© Лаборатория знаний, 2018

ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

- ✓ Общая электронная формула:
$$[...](n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^{1-2}$$
- ✓ Степени окисления s-элементов в соединениях немногочисленны (от -I до +II); высшая степень окисления равна номеру группы.
- ✓ Для s-элементов не характерно образование кратных ($\sigma + \pi$)-связей.
- ✓ Для s-элементов (кроме водорода и гелия) характерны металлические свойства.
- ✓ С увеличением порядкового номера элемента (сверху вниз по группе) металлические свойства элементов усиливаются.

1 Водород

1.1. Общая характеристика

1.1.1. Строение атома. Изотопы

Водород (H) — первый элемент Периодической системы элементов. Его атом содержит один электрон, который в основном состоянии находится на $1s$ -подуровне.

В первый период входят всего два элемента — водород и гелий. Гелий традиционно помещают в группу VIIIA (18-ю группу), так как его свойства совпадают со свойствами других благородных газов. Место водорода остается неопределенным.

По электронному строению ($1s^1$) и способности образовывать однозарядные катионы водород похож на щелочные элементы. Однако, в отличие от катионов щелочных элементов, свободный катион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу — протон, размеры которого в 10^5 раз меньше, чем размеры ионов других элементов. Ион H^+ не найден ни в кристаллической решетке, ни в водном растворе.

Водород также может, подобно галогенам, проявлять степень окисления $-I$ и образовывать двухатомные молекулы. Однако гидрид-ион H^- гораздо менее распространен, чем галогенид-ионы. На него не распространяются закономерности, наблюдаемые в группе галогенов, в частности, изменение восстановительных свойств.

Следует отметить, что по некоторым свойствам, например по значениям электроотрицательности, водород имеет сходство с элементами групп IIIA (13) и IVA (14). Свойства связей водород—элемент похожи скорее на свойства связей углерод—элемент, чем на свойства ионных связей, образованных щелочными металлами или галогенами. Поэтому водород нельзя однозначно отнести ни к одной из групп Периодической системы. Во многих вариантах Периодической системы водород помещают одновременно в несколько групп.

Природный водород существует в виде трех изотопов: стабильных протия 1H и дейтерия 2H (обозначают буквой D) и радиоактивного трития 3H (обозначают буквой T). Содержание дейтерия в природной

смеси изотопов составляет 0,015%, трития — $1 \cdot 10^{-7}\%$. Тритий постоянно образуется в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, вызываемых действием космического излучения. Он распадается с выбросом электрона и образованием ${}^3\text{He}$ (период полураспада — около 12 лет).

1.1.2. Свойства атома

Размеры атома водорода значительно меньше, чем размеры атомов других элементов. Его атомный радиус (радиус сферы, в которую заключена подавляющая часть электронной плотности) равен 46 пм, а ковалентный радиус (половина длины связи $\text{H}-\text{H}$) составляет 37 пм.

По энергетическим характеристикам атомы водорода занимают промежуточное место между атомами щелочных элементов и галогенов и близки по таковым к элементам IIIA- и IVA-групп. Так, энергия ионизации водорода равна 13,60 эВ, или 1312 кДж/моль, а электроотрицательность по шкале Оллреда–Рохова составляет 2,10 (или 2,2 по шкале Полинга).

Атом водорода может отдать свой единственный электрон, превратившись в протон, или же присоединить еще один электрон, построив свою электронную оболочку до устойчивой конфигурации $1s^2$. Поэтому для водорода в соединениях характерны степени окисления +I и –I. В водородных соединениях некоторых элементов (например, фосфора), имеющих почти такую же электроотрицательность, как у водорода, степень окисления водорода считают равной нулю.

После удаления $1s$ -электрона из атома водорода остается свободный протон с радиусом около $1,5 \cdot 10^{-3}$ пм, который не может реально существовать в конденсированных фазах. В растворах и в твердых телах он присоединяется к другим частицам, образуя, например, ионы H_3O^+ , NH_4^+ .

Рассчитанный теоретически радиус изолированного гидрид-иона H^- равен 208 пм; его большая величина служит причиной весьма сильной деформируемости электронной оболочки гидрид-иона в реальных соединениях. Так, например, в гидридах щелочных металлов кристаллографический (т. е. экспериментально определенный) радиус иона H^- равен 130–140 пм. Такое уменьшенное значение радиуса H^- по сравнению с расчетной величиной указывает на сильную поляризуемость гидрид-иона. Одно из следствий легкой деформируемости электронной оболочки иона H^- — заметный вклад ковалентной составляющей сил в образование солеобразных (ионных) гидридов.

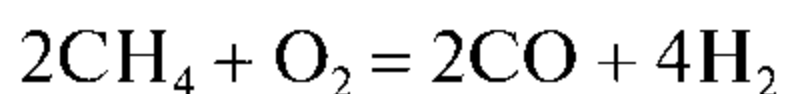
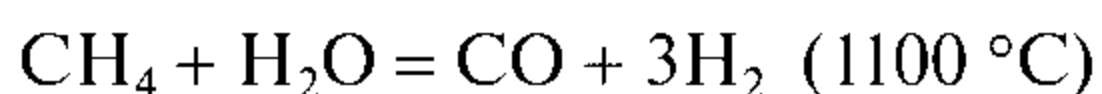
Согласно методу валентных связей, атом водорода, имея единственный валентный электрон, может образовать только одну связь, т. е. максимальное координационное число водорода должно равняться-

ся единице. Однако метод молекулярных орбиталей допускает образование водородом большего числа связей (с порядком меньше единицы). Так, например, в простейшем водородном соединении бора диборане — B_2H_6 — координационное число водорода равно двум, а кратность мостиковых связей водород—бор составляет 0,5. В более сложных бороводородах координационное число водорода достигает трех. Предполагают, что в таких комплексах, как $[HRu_6(CO)_{18}]^-$, у атома водорода $KЧ = 6$.

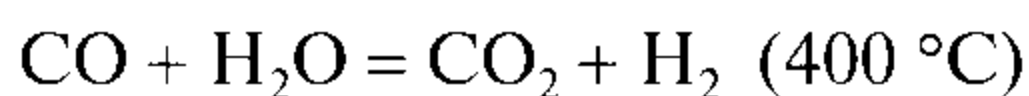
1.2. Простое вещество

1.2.1. Получение

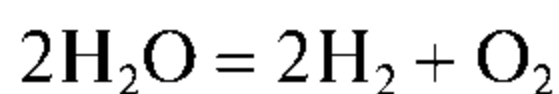
Водород в больших количествах получают в промышленности из природного газа с использованием катализаторов — никеля или кобальта:



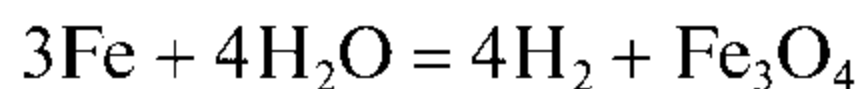
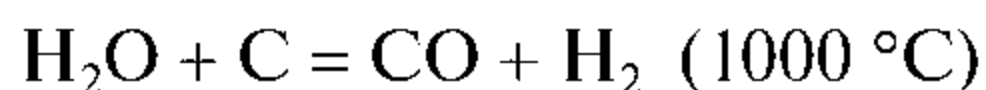
Дальнейшее взаимодействие монооксида углерода с водяным паром в присутствии катализатора (железо) приводит к получению дополнительного количества водорода:



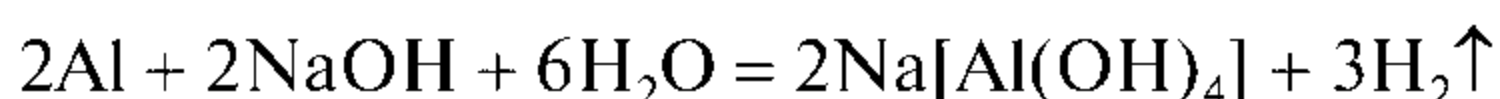
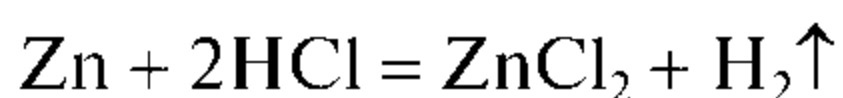
Чистый водород (свыше 99,95% H_2) получают одновременно с кислородом электролизом воды (раствора кислоты или щелочи):



Долгое время в промышленности применяли способ получения водорода взаимодействием паров воды с углем или раскаленными металлами, например с железом:



В лаборатории водород обычно получают действием растворов кислот или щелочей на металлы, например:



Для получения небольших количеств водорода удобно использовать разложение гидридов металлов, например гидроксида кальция:



1.2.2. **Физические свойства**

Водород образует двухатомные молекулы H₂. При обычных условиях он представляет собой газ без цвета, запаха и вкуса. Температуры плавления и кипения водорода зависят от изотопного состава (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Температуры плавления и кипения водорода, дейтерия и трития

	H ₂	D ₂	T ₂
Температура плавления, °С	–259,19	–254,5	–252,52
Температура кипения, °С	–252,87	–249,49	–248,12

Плотность твердого водорода составляет 0,08 г/см³. Это самое легкое из всех твердых веществ. Многие другие физические свойства водорода также уникальны, например, водород имеет минимальную вязкость и максимальную теплопроводность. Он легко диффундирует через тонкие мембраны.

Водород мало растворим в воде, но хорошо растворим в палладии, никеле, платине, титане и других металлах.

Как простое вещество водород может существовать в нескольких формах.

Для водорода характерно явление изомерии, связанное с различной ориентацией ядерных спинов. В молекулах *орто*-водорода ядерные спины параллельны, а в молекулах *пара*-водорода — антипараллельны. Молекулярный водород при комнатной температуре на 75% состоит из *орто*-водорода и на 25% — из *пара*-водорода; обе формы находятся в динамическом равновесии. При понижении температуры равновесие смещается в сторону образования *пара*-водорода. Изомеры немного различаются по физическим свойствам: температуры плавления и кипения у *пара*-водорода на ~0,12 °С выше, чем *орто*-водорода.

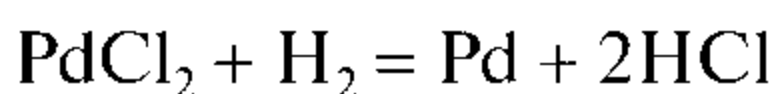
При давлении около 2,5 млн атм водород может перейти в металлическую форму. Теоретически предсказана возможность сверхпроводимости металлического водорода.

Атомарный водород Н — радикал, образующийся, в частности, в реакциях металлов с кислотами. Время жизни атомарного водорода составляет около 1 с. Эту форму водорода можно получить (достаточно просто) в тлеющем разряде при низком давлении. Атомарный водород химически более активен, чем молекулярный. Атомы Н, не вступившие в химическую реакцию, быстро превращаются в H₂.

1.2.3. Химические свойства

Энтальпия диссоциации молекулы водорода очень высока — она составляет 435,88 кДж/моль при 298 К. Энергия связи Н—Н выше энергии почти любой другой одинарной связи. Этим обусловлена относительно низкая реакционная способность водорода при комнатной температуре. Заметное термическое разложение молекул водорода начинается только при температуре выше 2000 °С.

При комнатной температуре молекулярный водород малоактивен — реагирует только с фтором и, на свету, с хлором. Тем не менее он легко восстанавливает хлорид палладия(II) в водном растворе:



Этот процесс можно использовать как качественную реакцию для обнаружения водорода.

Более активен атомарный водород, способный реагировать с мышьяком, азотом, серой, фосфором.

При нагревании активность водорода существенно повышается, и он начинает реагировать почти со всеми простыми веществами, причем с неметаллами активнее, чем с металлами. В реакциях с металлами образуются гидриды, в реакциях с неметаллами — летучие водородные соединения.

С кислородом водород реагирует с выделением большого количества теплоты:



При 80–130 °С в присутствии катализаторов (платина, палладий, никель) эта реакция идет достаточно быстро. Водород-кислородная смесь, в которой содержание водорода варьируется от 4 до 95%, взрывоопасна (ее также называют «гремучей» смесью). Эта смесь имеет два предела взрываемости — верхний (с большим содержанием водорода и малым содержанием кислорода) и нижний (с большим содержанием кислорода и малым содержанием кислорода).

С азотом в присутствии катализатора при повышенных температуре и давлении водород образует аммиак, с галогенами — галогеноводороды, с халькогенами — халькогеноводороды. Водород также реагирует с углеродом при высоких температурах с образованием углеводородов.

Водород восстанавливает оксиды, галогениды и другие соединения многих металлов до металлов, а ненасыщенные углеводороды — до насыщенных. Большое практическое значение имеют реакции водорода с монооксидом углерода, при которых в зависимости от условий и катализатора образуются метанол и другие соединения.

1.3. Соединения

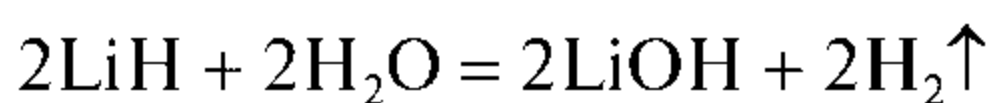
1.3.1. Водородные соединения элементов

Водород образует соединения почти со всеми химическими элементами. Исключение составляют благородные газы, индий, таллий, платиновые металлы (однако водород реагирует с палладием), серебро, золото, кадмий, ртуть и некоторые другие переходные элементы.

В зависимости от природы связи водородные соединения (гидриды) разделяют на ионные (или солеобразные), ковалентные и металлоподобные. Эта классификация условна, так как резких границ между различными типами гидридов нет.

Водородные соединения активных металлов (щелочных и щелочноземельных) являются солеобразными гидридами с ионной связью (например, LiH и CaH_2). Они образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ и являются структурными аналогами соответствующих галогенидов. Это кристаллы, которые в расплавленном состоянии проводят электрический ток; при электролизе таких расплавов водород выделяется на аноде. Радиус гидрид-иона H^- ($1s^2$) существенно изменяется в зависимости от природы металла: от 130 пм в LiH до 152–154 пм в KH , RbH , CsH (для сравнения, ионные радиусы F^- и Cl^- равны 133 и 184 пм соответственно). Термическая устойчивость гидридов щелочных элементов уменьшается от лития к цезию.

Поскольку гидриды активных металлов содержат водород в степени окисления $-I$, они проявляют сильные восстановительные свойства и легко окисляются даже водой (с выделением тепла). При этом протекает реакция конмутации, или сопропорционирования:



Реакционная способность ионных гидридов возрастает от лития к цезию и от кальция к барию. Так, гидрид натрия реагирует с водой еще более бурно, чем сам натрий, а гидриды рубидия и цезия самопроизвольно воспламеняются в сухом воздухе.

Гидрид магния по свойствам и природе химической связи занимает промежуточное положение между ионными и ковалентными гидридами. С водой и водными растворами кислот и щелочей MgH_2 взаимодействует с выделением водорода, однако менее энергично, чем гидриды щелочных и щелочноземельных элементов.

Менее активные металлы, такие как бериллий, алюминий и галлий, образуют полимерные гидриды с ковалентными связями: $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$, Ga_2H_6 . По природе химической связи они близки к бороводородам. Для них характерен дефицит электронов, поэтому образование

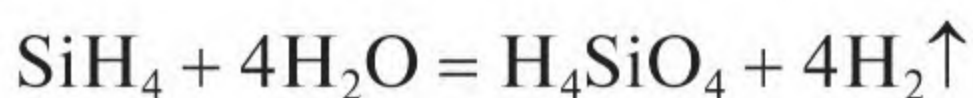
молекул или кристаллов происходит с участием двухэлектронных трех-центровых мостиковых (например, Be—H—Be) и многоцентровых связей. Такие гидриды взаимодействуют с водой с выделением водорода.

Водородные соединения *d*- и *f*-элементов относят к металлоподобным гидридам. Формально такие соединения могут рассматриваться как фазы внедрения водорода в металл. Их образованию всегда предшествует адсорбция водорода на поверхности металла. Металлоподобные гидриды — серые кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе при комнатной температуре. Получено достаточно большое число стехиометрических гидридов *d*- и *f*-элементов состава MH_2 и MH_3 .

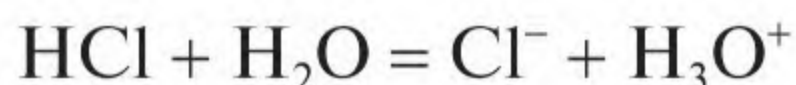
Соединения водорода с другими неметаллами летучи (за исключением углеводородов и бороводородов с большой молярной массой). Их состав зависит от возможных отрицательных степеней окисления неметаллов. Связи в этих соединениях ковалентные.

Устойчивость водородных соединений неметаллов закономерно изменяется в периодах и группах Периодической системы элементов: по периоду слева направо она увеличивается, а по группе сверху вниз уменьшается. Так, в ряду $\text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}$ устойчивость соединений возрастает.

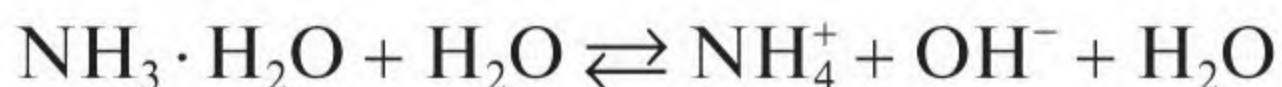
По отношению к воде водородные соединения неметаллов ведут себя по-разному. Некоторые из них, например CH_4 , с водой не реагируют. Водородные соединения кремния, например силан, необратимо разлагаются водой (в присутствии следов щелочи):



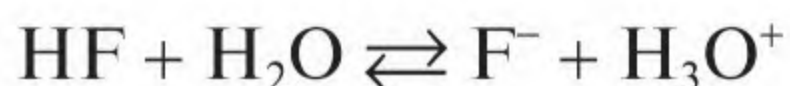
Галогеноводороды, кроме фтороводорода, в водном растворе проявляют свойства сильных кислот и подвергаются необратимому протолиту, например:



Некоторые водородные соединения азота (аммиак, гидразин, гидроксилламин) проявляют в водном растворе слабые основные свойства:



Фтороводород, халькогеноводороды и азидоводород относятся к слабым кислотам (при взаимодействии с водой):



Водород может входить в состав некоторых комплексов в виде гидридолиганда; примеры таких комплексов — $\text{Li}[\text{BH}_4]$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$. Малый размер атома водорода позволяет получать даже такие комплексы, как $[\text{ReH}_9]^{2-}$. Все эти соединения проявляют очень сильные вос-

становительные свойства. Комплексные соединения, в координационной сфере которых наряду с другими лигандами содержатся атомы водорода, известны для многих переходных металлов. Первыми были получены $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ и $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$. Обнаружены также комплексы, содержащие в качестве лиганда молекулярный водород, например $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ и $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{H}_2)(\text{NO})]$.

1.3.2. **Вода**

Важнейшее соединение водорода — оксид H_2O , или просто вода. Атом кислорода в молекуле воды находится в sp^3 -гибридном состоянии (незавершенный тетраэдр). Молекула воды в газовой фазе имеет угловое строение с длиной связи O—H , равной 96 пм, и валентным углом $104,5^\circ$. Молекула воды полярна (дипольный момент равен 1,86 Д).

Природная вода содержит следы «тяжелой» (дейтерированной) воды D_2O . Физические свойства H_2O и D_2O заметно различаются (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Температуры плавления и кипения воды

	H_2O	D_2O
Температура плавления (т. пл.), $^\circ\text{C}$	0	3,8
Температура кипения (т. кип.), $^\circ\text{C}$	100,0	101,4

Многие физические свойства воды резко отличаются от свойств других водородных соединений элементов VIA-группы. Одна из причин — малые размеры молекул воды (минимальные среди всех жидких веществ при обычных условиях). Вода обладает очень важным свойством — способностью образовывать прочные водородные связи. Молекула вода — единственная трехатомная молекула, образующая четыре водородные связи.

В результате образования водородных связей твердая вода (лёд) имеет рыхлую структуру с обширными замкнутыми полостями двух типов — большими и малыми. В этих полостях могут размещаться подходящие по размеру молекулы других веществ, которые удерживаются в них вандерваальсовыми силами. Так образуются газовые гидраты — **клатраты**, в которых в роли «гостей» выступают молекулы газов или легкокипящих жидкостей (благородные газы, галогены, углеводороды и др.), а в роли «хозяев» — молекулы воды, образу-

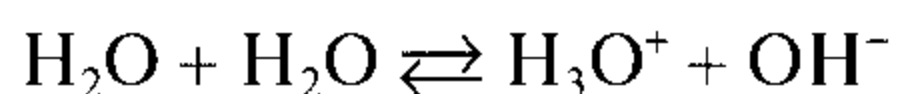
ющие кристаллический каркас. По внешнему виду клатраты напоминают снег или рыхлый лед, но в отличие от них могут существовать при температуре выше 0 °С.

Если диаметр молекулы газа не превышает 520 пм (например, в случае Ar, CH₄, H₂S), газ может заполнить все полости кристаллической решетки. Если заняты все полости, число молекул воды, приходящихся на одну молекулу «гостя», составляет 5,75 (например, 4Ar·23H₂O). Молекулы газа с диаметром от 520 до 590 пм (Br₂, CH₃SH, CSO) могут заполнять лишь большие полости. В этом случае минимальное число молекул воды, приходящихся на одну молекулу «гостя», равно 7,66 (например, в 3Br₂·23H₂O). Гидраты газов с диаметром молекул от 590 до 690 пм (таких как C₃H₈, *изо*-C₄H₁₀, CHCl₃) имеют другую структуру и состав, например C₃H₈·17H₂O.

Плотность льда вблизи температуры плавления равна 0,9 г/см³. При плавлении структура льда разрушается, и плотность воды увеличивается. Считают, что при этом разрывается около 9% водородных связей. Максимальная плотность (1,0 г/см³) достигается при температуре 4 °С. При повышении температуры водородные связи продолжают разрушаться, однако даже при температуре кипения их доля в жидкой воде достаточно велика — сохраняется около 80% водородных связей.

Наличие **ассоциатов** (элементов кристаллической структуры воды) наряду с большим дипольным моментом молекул приводит к высокой диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 78,3$ при 25 °С). Это вызывает заметное ослабление кулоновского притяжения в водной среде, а следовательно, способствует электролитической диссоциации ионных и полярных ковалентных соединений. При этом полярные молекулы воды участвуют в процессах гидратации посредством притяжения соответствующих полюсов полярных молекул воды к образующимся катионам и анионам. В ряде случаев образующиеся связи настолько прочны, что можно говорить о возникновении аквакомплексов. Аквакомплексы обнаружены не только в водных растворах, но и во многих кристаллических структурах.

Жидкая вода подвержена автопротолизу:



и относится к протонным растворителям. В присутствии кислот вода выполняет функцию основания (принимает протон), в присутствии оснований — функцию кислоты (отдает протон). Таким образом, это вещество можно считать *амфотерным*.

Вода — достаточно устойчивое вещество. Термическое разложение воды на простые вещества происходит в заметной степени только при температуре более 2000 °С. Под действием УФ-излучения вода

распадается на ионы H^+ и OH^- , а под ионизирующим излучением радиоактивных веществ образует H_2 , H_2O_2 и свободные радикалы $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$.

Вода реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами с образованием соответствующих гидроксидов и водорода. Из всех неметаллов при обычных условиях с водой взаимодействуют только галогены. Менее активные металлы и неметаллы вступают в реакции с водой при повышенных температурах. Однако при одновременном воздействии воды и окислителей даже при комнатной температуре происходит разрушение металлов средней активности (таких как железо) в результате коррозии.

Вода разлагает многие сложные вещества в результате реакций гидролиза.

Сильные восстановители (активные металлы) восстанавливают воду до водорода, а окислители превращают в кислород (в том числе в ходе фотосинтеза).

1.4. Водород в природе и технике

1.4.1. Природные формы

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Так, Солнце на 84% состоит из атомов водорода.

Земная кора содержит 1% водорода по массе. Однако относительно малое содержание водорода обусловлено его небольшой массой; при этом около 17% всех атомов на Земле — атомы водорода.

В атмосфере содержится очень мало водорода. Больше всего этого элемента в гидросфере. Кислородное соединение водорода — вода — самое распространенное вещество на Земле. В литосфере водород находится в составе природного газа и нефти. Водород входит в состав всех органических соединений; это важнейший элемент, содержащийся в живых организмах.

1.4.2. История открытия

Водород был открыт в первой половине XVI в. немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом¹. Горение и взрывы водорода наблюдали многие ученые XVI–XVIII вв. В 1776 г. физик и химик

¹ ПАРАЦЕЛЬС Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493–1541) — немецкий врач и естествоиспытатель, один из основателей ятрохимии. Ввел в практику новые химические медикаменты (например, вяжущие средства), использовал минеральные источники для лечебных целей.

Кавендиш² исследовал его свойства, а несколькими годами позже химик Лавуазье³ показал, что водород входит в состав воды.

1.4.3. Применение

Водород широко применяют в химической промышленности, в первую очередь для синтеза аммиака, а также в производствах метанола, хлороводорода, гидридов металлов и многих других веществ, в пищевой промышленности он используется для получения маргарина. В металлургии водород позволяет извлекать металлы из их руд, применяется для создания защитной среды при обработке металлов и сплавов. При переработке нефти водород служит для гидроочистки, гидрирования и гидрокрекинга нефтяных фракций. Газообразный и жидкий водород применяют в качестве топлива. Это один из наиболее перспективных заменителей нефтепродуктов. Жидким водородом заполняют пузырьковые камеры⁴.

Дейтерий и тритий используют в качестве меток при изучении механизмов реакций, в кинетических и других исследованиях. Дейтерированные соединения применяют в таких методах исследования веществ, как ядерный магнитный резонанс и нейтронография. С помощью трития осуществляют термоядерные реакции. Используют также радиоактивные свойства трития — одного из наименее дорогих радиоизотопов.

Вода используется во многих технологических процессах главным образом как охлаждающая жидкость, транспортирующая среда для сыпучих материалов (например, золы). Кроме того, вода — важнейший растворитель и (или) реагент. Тяжелую воду D₂O применяют в качестве эффективного замедлителя нейтронов.

1.4.4. Биологическое значение

Водород входит в состав воды и всех органических веществ. Он участвует в процессах гидролиза и кислотно-основного взаимодействия, которые вносят определенный вклад в энергетические процессы,

² КАВЕНДИШ Генри (1731–1810) — английский естествоиспытатель, один из основателей пневматической химии (химии газов); впервые (1766) получил в чистом виде водород и углекислый газ и измерил их плотность; установил основной состав воздуха (как смесь азота и кислорода); получил оксиды азота.

³ ЛАВУАЗЬЕ Антуан-Лоран (1743–1794) — французский химик, один из основателей термохимии. В своей лаборатории провел многочисленные опыты, в которых он определял изменение масс веществ при их прокаливании и горении. Он также заложил основы органического анализа.

⁴ Пузырьковые камеры — это трековые детекторы заряженных элементарных частиц.

протекающие в живых организмах. Вода необходима для появления и развития практически всех форм жизни.

Для многих процессов жизнедеятельности большое значение имеют водородные связи. Благодаря этим связям происходит «распознавание» ферментами субстратов, копирование молекул ДНК, возникновение вкусовых ощущений, сокращение мышц и т. д.

Водород и вода нетоксичны, однако считают, что D_2O представляет опасность для млекопитающих. Тритий — один из наименее токсичных радиоизотопов, но при работе с ним должны быть приняты меры предосторожности против попадания этого изотопа внутрь организма. Водород пожаро- и взрывоопасен. Жидкий водород при попадании на открытые участки тела может вызвать сильное обморожение.

Вопросы

1.1. Водород образуется (в качестве побочного продукта) при электролизе растворов хлорида натрия на предприятиях, производящих хлор и гидроксид натрия. Какие процессы при этом происходят? Каково мольное отношение образующихся водорода, хлора и гидроксида натрия?

1.2. Электропроводность LaH_2 составляет около $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (~1% от проводимости металлического лантана). При дальнейшем поглощении водорода проводимость плавно снижается и для LaH_3 не превышает $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как это можно объяснить?

1.3. Минимальное расстояние между атомами металла в гидридах s -элементов часто меньше такового, чем в самом металле: например, наименьшее расстояние $Ca—Ca$ в металлическом кальции составляет 0,393 нм, а в CaH_2 — 0,360 нм. Почему?

1.4. Закономерности изменения силы кислородсодержащих кислот были сформулированы Л. Полингом в виде следующих правил: 1) первая константа кислотности для кислот с общей формулой $HO_m(OH)_n$ зависит от m , но почти не зависит от n и X ; при $m \geq 2$ $K_a \geq 10^3$, при $m = 1$ и 0 $K_a \approx 10^{-2}$ и 10^{-8} соответственно; 2) последовательные константы кислотности для многоосновных моноядерных кислот уменьшаются приблизительно на 5 порядков. Как это можно объяснить? Всегда ли соблюдаются эти правила?

1.5. Большинство галогенидов щелочных металлов и аммония имеют структуру типа $NaCl$ ($KЧ = 6$) или $CsCl$ ($KЧ = 8$), однако NH_4F обладает структурой вюрцита ZnS , где реализуется $KЧ = 4$. Объясните это явление, используя представление о водородной связи.

2 Элементы группы IA (1): Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

2.1. Общая характеристика

2.1.1. Строение атомов. Изотопы

В группе IA (1-й группе) Периодической системы находятся элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. Они имеют общее групповое название — **щелочные⁵ элементы**. На верхнем энергетическом уровне атомов этих элементов находится один *s*-электрон (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Свойства атомов щелочных элементов

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Электронная формула	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹	[Rn]7s ¹
Атомный радиус, пм	157	192	231	248	266	290
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	520	496	419	403	376	~375
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	7298	4564	3070	2653	2422	—
Электроотрицательность по Полингу	0,95	1,0	0,8	0,8	0,7	0,7
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	0,97	0,93	0,91	0,89	0,86	0,86

Литий и калий имеют по два стабильных изотопа: ⁶Li, ⁷Li и ³⁹K, ⁴¹K, а натрий, рубидий и цезий — по одному. Наряду со стабильными изотопами щелочные элементы имеют многочисленные радиоактивные изотопы. Особую роль играет встречающийся в природе радиоактивный ⁴⁰K с периодом полураспада ~10⁹ лет. Доля ⁴⁰K в смеси изотопов составляет всего 0,01%, однако именно при его радиоактивном распаде образуется практически весь аргон ⁴⁰Ar, содержащий-

⁵ Щёлок — раствор печной золы, содержащей карбонаты калия и натрия. Этот раствор имеет щелочную среду; в старину его использовали как моющее средство.

ся в земной атмосфере. Кроме того, ^{40}K присутствует во всех живых организмах, что, возможно, оказывает определенное влияние на их развитие. Печально известный изотоп ^{137}Cs (образовавшийся в больших количествах при аварии на Чернобыльской АЭС) имеет период полураспада около 30 лет, поэтому только через 300 лет его радиоактивность станет пренебрежимо малой.

Стабильных изотопов франция не существует. Он присутствует в природе в следовых количествах, образуясь в результате редкого (1,38% от всех превращений) распада ^{227}Ac в ряду ^{235}U (массовые числа нуклонов в этом ряду отвечают формуле $4n - 1$):



Изотоп ^{223}Fr с периодом полураспада 21,8 мин испускает β -излучение. Общее содержание ^{223}Fr в километровой толще литосферы оценивается в 15 г. С помощью ядерных реакций были получены и другие изотопы франция, однако они имеют еще меньший период полураспада, чем ^{223}Fr . Из-за высокой радиоактивности франция работать можно только со следовыми количествами этого элемента.

2.1.2. Свойства атомов

Вниз по группе радиусы атомов щелочных элементов закономерно возрастают, что связано с увеличением числа энергетических уровней, занятых электронами, и размеров атомных орбиталей, занимаемых валентными электронами (см. табл. 2.1). Поскольку с увеличением радиуса связь внешних электронов с ядром ослабевает, значения энергий ионизации атомов и соответственно значения их электроотрицательности вниз по группе уменьшаются. Цезий и франций имеют самую низкую электроотрицательность не только в своей группе, но и среди всех известных химических элементов. Благодаря низкой электроотрицательности щелочные элементы в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только восстановителями.

Важно отметить большую разницу в энергиях ионизации, соответствующих удалению первого и второго электрона. Образование двухзарядных катионов для щелочных элементов энергетически невыгодно. Вторая энергия ионизации



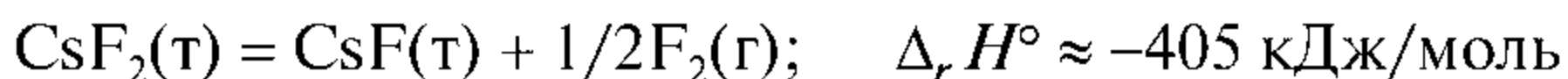
для лития крайне высока (7298 кДж/моль), но затем заметно снижается по группе (до 2422 кДж/моль для цезия). Простые расчеты с использованием представлений об энергии решетки показывают, что соединение CsF_2 может образоваться из простых веществ с выделением теплоты:



Однако на практике CsF_2 получить невозможно, так как энтальпия образования CsF значительно меньше:



Это делает CsF_2 неустойчивым вследствие разложения:



Таким образом, единственная степень окисления атомов элементов IA-группы в соединениях равна +I.

Следует отметить, что на основании теоретических исследований, проведенных в 80-х гг. прошлого века, можно предположить образование трех- или четырехвалентного цезия. Ранние попытки экспериментального получения $\text{Cs}^{\text{III}}\text{F}_3$ взаимодействием хлорида цезия с фтором (50-е гг. XX в.) привели к открытию новых соединений — фторхлоратов щелочных металлов.

Низкие энергии ионизации атомов щелочных элементов способствуют образованию их однозарядных катионов и ионных соединений. Образование ковалентных связей для этих элементов нехарактерно; заметный вклад ковалентной составляющей связи наблюдается только в случае лития. В немногочисленных комплексах щелочные элементы обычно имеют КЧ от четырех до шести.

Вследствие низких значений энергии ионизации валентные электроны щелочных металлов переходят на более высокие энергетические подуровни даже при небольшом повышении температуры. Электронные переходы сопровождаются поглощением и испусканием электромагнитного излучения в видимой области спектра.

В пламени соли щелочных элементов испаряются. В газовой фазе катионы металлов, присутствующие в пламени, превращаются в нейтральные атомы. Под влиянием высокой температуры происходит возбуждение атомов и испускание ими электромагнитного излучения с определенными длинами волн, характерными для каждого элемента. Поэтому щелочные металлы и их соединения окрашивают пламя в различные цвета. На этом основано аналитическое определение этих веществ методами пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Цвета и важнейшие длины волн испускания (или поглощения) приведены в таблице 2.2. Следует отметить, что эти линии относятся к разным переходам. Например, двойная желтая линия натрия отвечает переходу с $3p^1$ -подуровня на $3s^1$ -подуровень в атомах натрия, которые образуются при восстановлении Na^+ . В то же время красная линия лития связана с образованием короткоживущих частиц LiOH .

Таблица 2.2

Окраска пламени в присутствии щелочных элементов

Металл	Длина волны λ, нм	Цвет пламени
Li	670,8	Малиново-красный
Na	589,0 и 289,9	Желтый
K	766,5	Розово-фиолетовый
Rb	780,0	Красно-фиолетовый
Cs	455,5	Голубой

2.2. Простые вещества

2.2.1. Получение

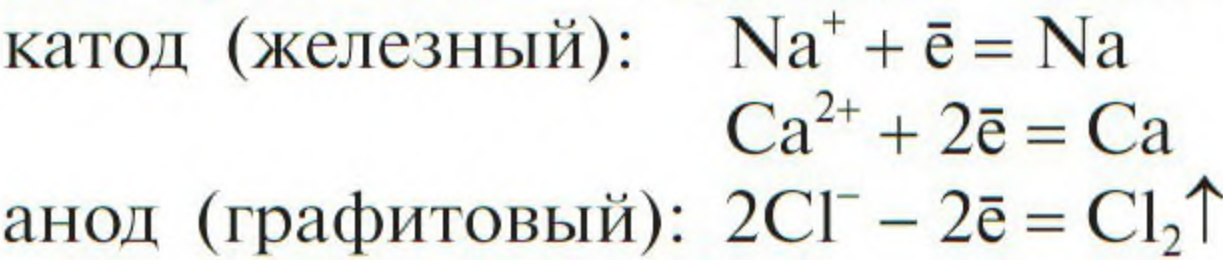
Щелочные элементы очень сильные восстановители; они крайне легко отдают электроны. Поэтому получение этих простых веществ из их соединений химическим восстановлением затруднено. Для лития и натрия обычно используют электрохимические методы восстановления.

Так, металлический литий получают электролизом расплава смеси хлорида лития (55%) и хлорида калия (45%) при ~450 °С; первое промышленное производство было налажено в Германии в 1923 г.

Из всех щелочных металлов в наибольшем количестве получают металлический натрий. Электролитический способ промышленного получения натрия был разработан в 1890 г. Расплав гидроксида натрия подвергают электролизу; в этом процессе наряду с натрием выделяется кислород:



При электролизе более дешевого хлорида натрия (рис. 2.1) возникают серьезные проблемы, связанные, во-первых, с близкими значениями температуры плавления хлорида натрия (801 °С) и температуры кипения металлического натрия (883 °С) и, во-вторых, с высокой растворимостью натрия в жидком хлориде натрия. Добавление к хлориду натрия хлорида калия, фторида натрия или хлорида кальция позволяет снизить температуру расплава до 600 °С. Производство натрия электролизом расплавленной эвтектической смеси (40% NaCl и 60% CaCl₂) при ~580 °С было начато в 1921 г. В этом случае на электродах происходят следующие процессы:



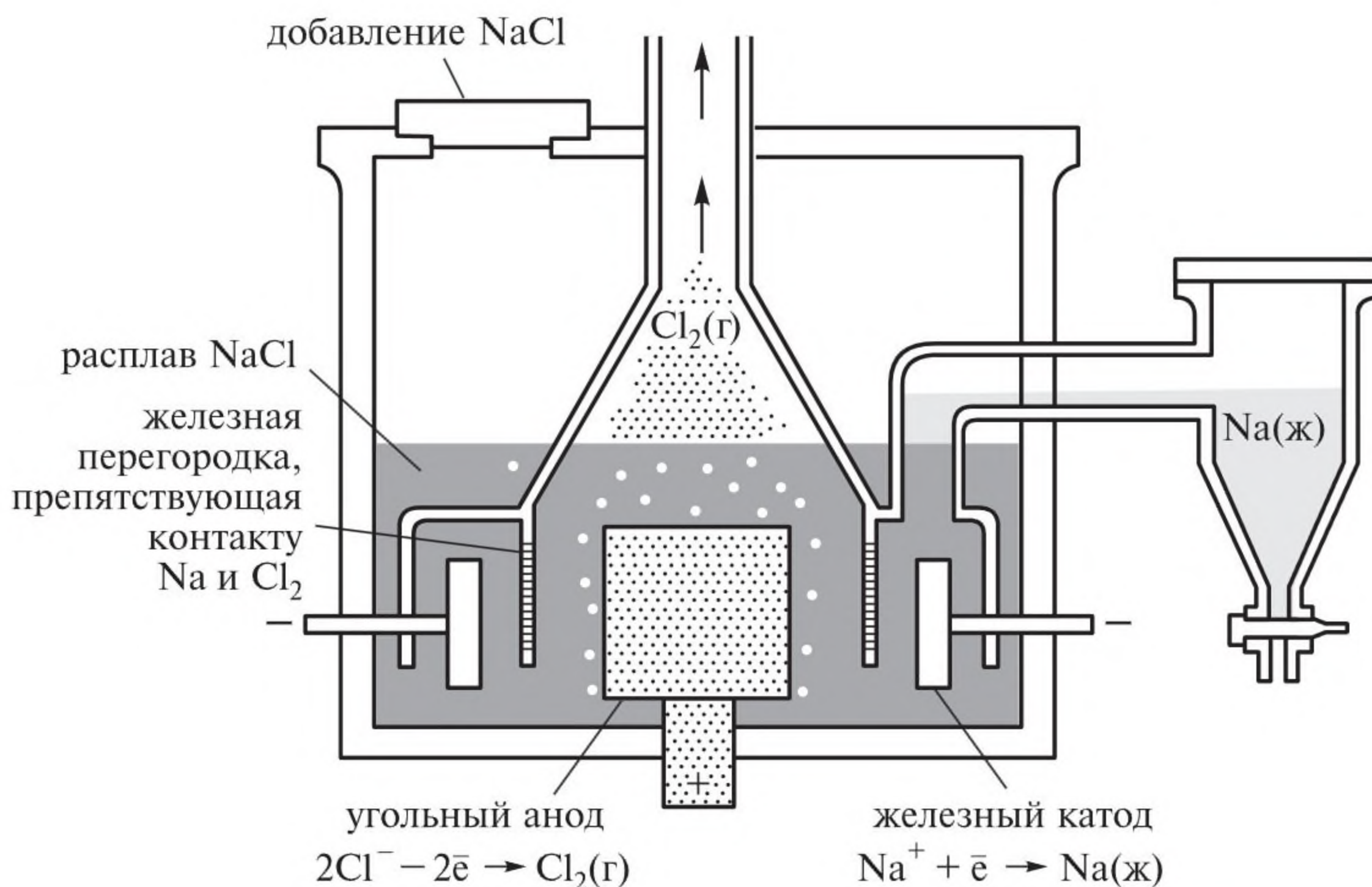
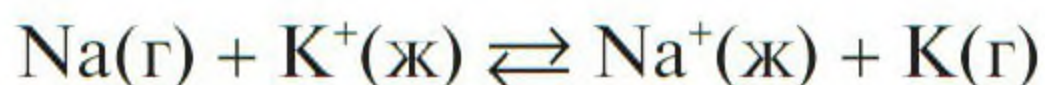


Рис. 2.1. Установка для электролитического получения натрия (электролизер Даунса)

Металлические натрий и кальций образуются на цилиндрическом стальном катоде и поднимаются с помощью охлаждаемой трубки, в которой кальций затвердевает и оседает обратно в расплав. Хлор, образующийся на центральном графитовом аноде, собирают под никелевым сводом и затем очищают.

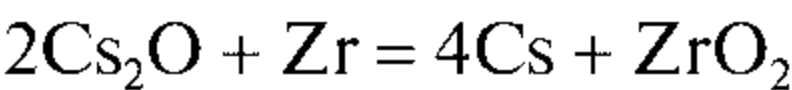
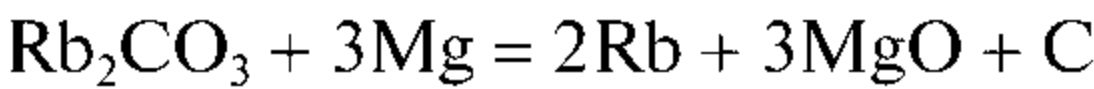
Калий таким способом получать нельзя, так как он хорошо растворим в расплавленном KCl и не всплывает на поверхность электролитической ячейки, а испаряется при рабочих температурах, что представляет серьезную опасность. Дополнительную трудность создает образование надпероксида калия, который реагирует с металлическим калием со взрывом. Поэтому промышленное производство металлического калия осуществляется путем восстановления расплавленного хлорида калия металлическим натрием при 850 °С. На первый взгляд восстановление хлорида калия натрием невозможно (калий менее электроотрицателен, чем натрий). Однако при 850–880 °С устанавливается равновесие



Температура кипения калия ниже, чем у натрия, поэтому он испаряется легче, что смещает равновесие вправо и способствует протеканию реакции. Фракционной перегонкой можно получить калий 99,5%-й чистоты, однако в технике часто используют сплавы натрия и калия (15–55% натрия), которые плавятся при температуре ниже комнатной.

Для получения металлических рубидия и цезия применяют металло-термический процесс с использованием металлического кальция (при 750 °С в вакууме).

Иногда применяют также восстановление щелочных металлов другими металлами, образующими устойчивые оксиды:



Полученные щелочные металлы очищают вакуумной перегонкой.

Легкие щелочные металлы хранят под слоем керосина или другой инертной жидкости в герметичной железной или стеклянной таре либо в запаянных стеклянных ампулах. Рубидий и цезий хранят в вакуумированных стеклянных ампулах.

2.2.2. **Физические свойства**

Простые вещества, образованные щелочными элементами, представляют собой легкоплавкие металлы серебристо-белого цвета (кроме золотисто-желтого цезия). Все они, за исключением лития, очень мягкие и легкие, обладают высокой сжимаемостью, тепло- и электропроводностью. Температура плавления вниз по группе постепенно снижается, а плотность увеличивается (табл. 2.3). Плотность лития почти в два раза меньше, чем плотность воды, — это самое легкое из твердых веществ (при комнатной температуре). Литий тверже, чем натрий, но мягче, чем свинец.

Таблица 2.3

Некоторые физические свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т. пл., °С	180,54	97,86	63,51	39,32	28,44
Т. кип., °С	1340	883,15	761	687,2	669,2
ρ, г/см ³	0,533	0,96842	0,8629	1,532	1,904

2.2.3. **Химические свойства**

Легкость удаления внешнего *ns*¹-электрона при образовании связи в сочетании с очень высокой второй энергией ионизации хорошо объясняет как высокую реакционную способность щелочных элементов,

так и максимальное значение их степени окисления в соединениях, равное +I.

Поскольку щелочные металлы химически весьма активны, они имеют яркий металлический блеск только на свежем срезе, а при контакте с воздухом быстро покрываются пленкой, состоящей из оксидов, пероксидов, гидроксидов и карбонатов. На поверхности лития образуется также нитрид. Калий при разрезании может загореться. Рубидий и цезий на воздухе самовоспламеняются.

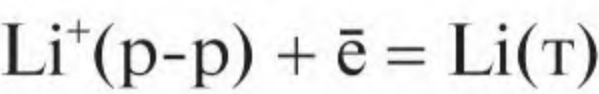
В электрохимическом ряду напряжений металлов щелочные элементы находятся с левого края: стандартные электродные потенциалы их пар M^+/M в водном растворе имеют самые низкие значения среди всех элементов Периодической системы (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы щелочных элементов

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\varphi^\circ(M^+/M), \text{ В}$	−3,045	−2,711	−2,924	−2,925	−2,923

В отличие от энергии ионизации атомов, стандартные потенциалы, отвечающие потере электрона в водном растворе, изменяются немонотонно. Наиболее сильные восстановительные свойства проявляет литий. Аномальное на первый взгляд значение потенциала восстановления для лития связано с его малыми размерами и очень высокой энергией гидратации однозарядного катиона. Стандартный потенциал восстановления отвечает реакции



Несмотря на то что литий труднее всех из IA-группы ионизируется в газовой фазе, катиону лития, имеющему наименьший радиус, соответствует максимальная теплота гидратации (520 кДж/моль). Это делает образование гидратированного катиона энергетически более выгодным по сравнению с катионами других щелочных элементов (энергия гидратации катионов натрия и калия равна 405 и 265 кДж/моль соответственно). Значения стандартных потенциалов в расплаве, где гидратация отсутствует, монотонно уменьшаются от −2,4 В для лития до −2,8 В для цезия.

Щелочные металлы реагируют почти со всеми неметаллами (кроме благородных газов). Они легко окисляются кислородом. При сгорании в избытке кислорода (на воздухе) литий превращается в оксид Li_2O , натрий — в пероксид Na_2O_2 , калий, рубидий и цезий — в над-

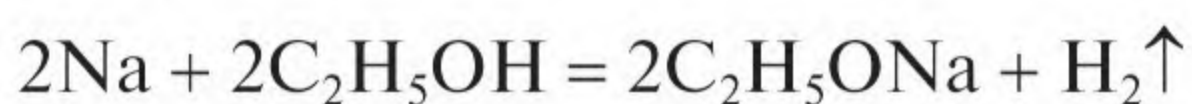
пероксиды MO_2 . При комнатной температуре надпероксиды постепенно разлагаются, теряя кислород.

При взаимодействии щелочных металлов с водородом образуются гидриды, с галогенами — галогениды. Реакция с галогенами протекает бурно, в некоторых случаях даже со взрывом. В реакциях с серой образуются как сульфиды M_2S , так и полисульфиды M_2S_n , где максимальное значение n для лития равно двум, для натрия — пяти, а для калия, рубидия и цезия — шести.

Литий — единственный металл, который вступает в реакцию с азотом при комнатной температуре (с образованием нитрида лития Li_3N). Реакция образования нитридов других щелочных металлов протекает только в электрическом разряде. Легче происходит взаимодействие с фосфором; в результате получаются фосфиды, например Na_3P . При небольшом нагревании (до 300°C) щелочные элементы реагируют с углеродом с образованием соединений состава M_2C_2 (ацетилениды).

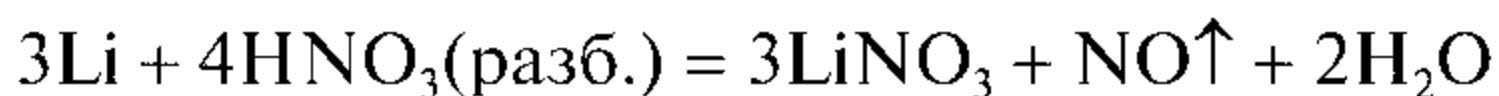
Щелочные металлы легко восстанавливают многие оксиды и галогениды и могут быть использованы для получения металлов или их сплавов. Например, при 300°C литий весьма бурно взаимодействует с кварцем (восстанавливая его до кремния), что необходимо учитывать при получении нитрида или гидрида лития в стеклянной или кварцевой посуде.

Реакция щелочных металлов с водой протекает очень бурно, причем активность взаимодействия возрастает от лития к цезию. В ее ходе образуется гидроксид металла и выделяется водород. Литий реагирует с водой более спокойно, чем другие щелочные металлы, а цезий, наоборот, со взрывом. Рубидий и цезий взаимодействуют с твердой водой (льдом) даже при -100°C . Изменение активности взаимодействия щелочных металлов с жидкой водой связано не только с их восстановительными свойствами, но и со значениями температуры плавления (только литий плавится при температуре выше температуры кипения воды), а также с плотностью (рубидий и цезий тяжелее воды, поэтому реакция протекает в ее толще). Принимая во внимание высокую химическую активность щелочных металлов, при работе с ними следует соблюдать особую осторожность. Остатки легких щелочных металлов переводят в другие формы, помещая в этанол, с которым они взаимодействуют намного спокойнее, чем с водой:



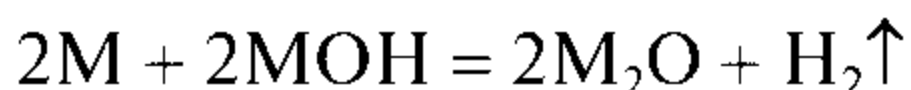
В реакциях щелочных металлов с кислотами образуется соответствующая соль и обычно выделяется водород, но если кислоты являются окислителями (т. е. их анионы проявляют окислительные свойства, как, например, азотная и концентрированная серная), то про-

дуктами являются соответственно оксиды серы и азота, сероводород, азот или катион аммония:



Такие реакции часто протекают со взрывом.

При высоких температурах натрий и калий реагируют с соответствующими щелочами с образованием оксидов:



Для лития подобная реакция неизвестна, так как гидроксид лития термически неустойчив.

Своеобразно протекает взаимодействие натрия и калия с аммиаком. Оба металла хорошо растворяются в жидком аммиаке; например при $-33,8^\circ\text{C}$ в 1000 г аммиака растворяется до 246 г металлического натрия. Разбавленные растворы имеют голубую окраску. При более высоких концентрациях они приобретают бронзовый цвет. Электропроводность разбавленных аммиачных растворов щелочных металлов примерно на порядок выше, чем водных растворов солей. По мере увеличения концентрации электропроводность сначала достигает минимума (при концентрации около 0,04 моль/л), а затем быстро возрастает до значений, характерных для жидких металлов. Разбавленные растворы парамагнитны благодаря наличию в каждом атоме металла одного неспаренного электрона. Магнитная восприимчивость уменьшается с увеличением концентрации. В области минимума электропроводности растворы становятся диамагнитными, а затем, при более высоких концентрациях, слабо парамагнитными. Принято считать, что в разбавленных растворах щелочные металлы ионизированы (находятся в виде катионов M^+); при этом квазисвободные электроны распределены в пустотах растворителя радиусом 300–340 пм, возникающих при замещении двух-трех молекул аммиака. Процессы взаимодействия растворенных металлов с аммиаком сопровождаются значительным увеличением объема, поэтому плотности растворов существенно ниже, чем у самого жидкого аммиака.

Изменение свойств в зависимости от концентрации можно наглядно объяснить схемой с тремя равновесиями между пятью сольватированными частицами M , M_2 , M^+ , M^- и $\bar{\text{e}}$:



Индекс «am» означает, что частицы растворены в жидком аммиаке и сольватированы. При очень низких концентрациях преобладает

первое равновесие; высокая ионная электропроводность обусловлена подвижностью электронов, которая примерно в 280 раз больше, чем у катионов. Частицы M_{am} можно представить как ионные пары, в которых M_{am}^+ и \bar{e}_{am} удерживаются вместе посредством кулоновского притяжения. По мере увеличения концентрации большее значение приобретает второе равновесие, благодаря которому подвижные электроны \bar{e}_{am} связываются в комплексы M_{am}^- , и электропроводность раствора уменьшается. Одновременно M_{am} начинают димеризоваться с образованием $(M_2)_{am}$, в которых взаимодействие между двумя электронами настолько сильное, что приводит к спариванию спинов и, соответственно, к диамагнетизму. При еще более высоких концентрациях система ведет себя как расплавленный металл, в котором катионы металлов образуют сольваты с аммиаком. После полного испарения аммиака металл возвращается в исходное состояние.

В отсутствие влаги и катализирующих примесей, таких как ионы переходных элементов, аммиачные растворы щелочных металлов могут храниться несколько дней, разлагаясь менее чем на 5%. Со временем происходит постепенное обесцвечивание растворов в результате реакции металлов с аммиаком, в результате которой образуются амиды (в случае натрия — $NaNH_2$) или имиды (в случае натрия — Na_2NH) и выделяется водород.

Растворы щелочных металлов в аммиаке — мощные и селективные восстановители. Например, серу они восстанавливают до октасульфид-иона S_8^{2-} . В случае алкинов происходит стереоспецифичное восстановление с образованием *транс*-алкенов. Ароматические системы восстанавливаются до циклических моно- или диолефинов.

В результате взаимодействия щелочных элементов с другими металлами могут быть получены стехиометрические интерметаллиды, например $NaTi$, $Li_{22}Pb_5$. В сплавах щелочных металлов с золотом реализуется кристаллическая структура $CsCl$; при этом решетки $NaAu$ и KAu относятся к металлическим, а $RbAu$ и $CsAu$, для которых наблюдается частичное ионное связывание, обладают полупроводниковыми свойствами.

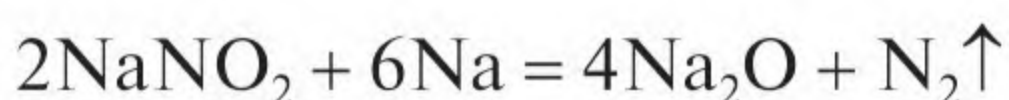
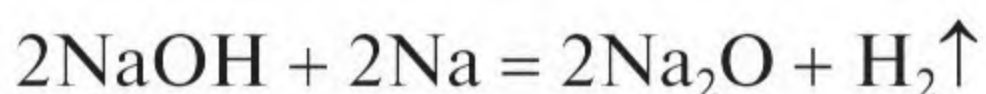
2.3. Соединения

2.3.1. Кислородные соединения

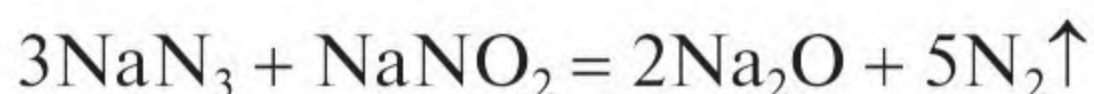
Известно несколько типов кислородных соединений щелочных элементов — оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды. Все кислородные соединения щелочных элементов — кристаллические вещества с ионной связью. В узлах кристаллической решетки располагаются катионы металлов и соответствующие кислородные анионы.

Например, структура надпероксида калия KO_2 близка к структуре хлорида калия KCl (структурный тип NaCl), но вместо ионов Cl^- в ней содержатся ионы O_2^- .

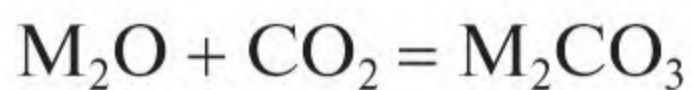
Все щелочные элементы образуют оксиды состава M_2O . Оксиды лития и натрия бесцветны; оксиды калия и рубидия имеют желтую окраску, а оксид цезия — оранжево-красную. Обычным сжиганием металла на воздухе или в кислороде можно получить только оксид лития. Остальные оксиды образуются лишь в условиях недостатка кислорода или из других соединений. Например, оксид натрия Na_2O получают при взаимодействии (в вакууме при нагревании) металлического натрия с пероксидом натрия Na_2O_2 , с гидроксидом натрия NaOH или, предпочтительнее всего, с нитритом натрия NaNO_2 :



В последней реакции металлический натрий можно заменить азидом натрия (при этом температура не должна превышать 295°C , так как NaN_3 — взрывчатое вещество):



Оксиды щелочных элементов проявляют свойства типичных основных оксидов: они реагируют с водой с образованием основных гидроксидов, а с кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами — с образованием солей:



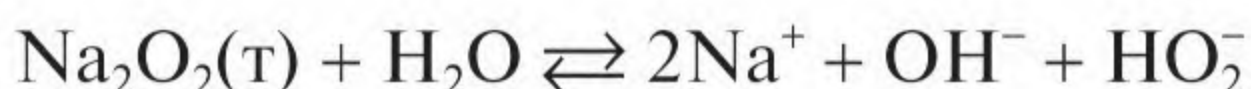
Все щелочные элементы образуют пероксиды состава M_2O_2 , которые содержат пероксид-ион O_2^{2-} . Пероксид лития Li_2O_2 в промышленности получают реакцией $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пероксидом водорода с последующей дегидратацией полученного продукта осторожным нагреванием при пониженном давлении:



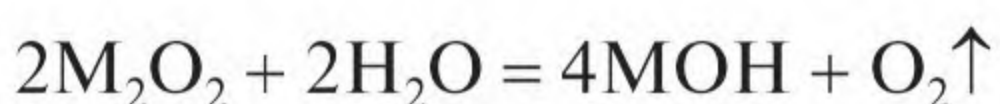
Пероксид лития — белое кристаллическое вещество. При нагревании выше 195°C он разлагается с образованием Li_2O . Пероксид натрия Na_2O_2 (бледно-желтый порошок) образуется при окислении натрия (в том числе кислородом). Получение чистых K_2O_2 , Rb_2O_2 и Cs_2O_2 этим способом затруднено, так как они легко окисляются до надпероксидов MO_2 . Для синтеза пероксидов калия, рубидия и це-

зия используют окисление металлов с помощью оксидов азота, однако наиболее удобный способ их получения — окисление металлов, растворенных в жидком аммиаке.

Пероксиды металлов гипотетически можно рассматривать как соли двухосновной кислоты H_2O_2 . При контакте с водой они подвергаются гидролизу:

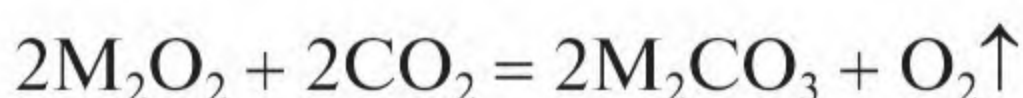


При взаимодействии M_2O_2 с кислотами или водой на холоду количественно образуется H_2O_2 . Если проводить реакции при нагревании, выделяется кислород:



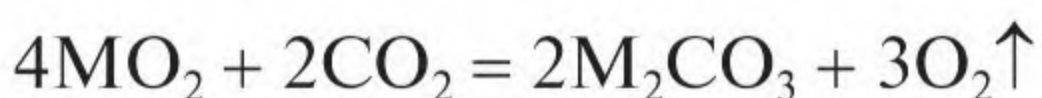
Пероксид натрия относится к сильным окислителям: он взрывается в смеси с порошкообразным алюминием или древесным углем, активно реагирует с серой (раскаляясь при этом), воспламеняет многие органические жидкости.

Пероксиды щелочных элементов при взаимодействии с монооксидом углерода образуют карбонат; в их реакции с диоксидом углерода выделяется кислород:



В отсутствие кислорода и окисляемых материалов пероксиды всех щелочных элементов, кроме Li_2O_2 , термически устойчивы до достаточно высоких температур: Na_2O_2 разлагается при температуре $\sim 675^\circ\text{C}$, K_2O_2 — при $\sim 545^\circ\text{C}$, Rb_2O_2 — при $\sim 570^\circ\text{C}$, а Cs_2O_2 — при $\sim 590^\circ\text{C}$.

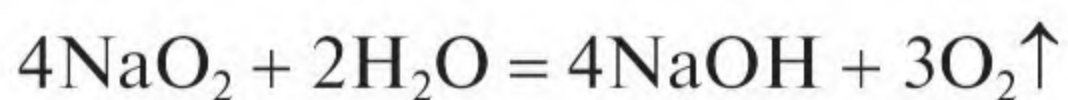
Надпероксиды MO_2 содержат парамагнитный ион O_2^- , который устойчив лишь в присутствии крупных катионов, таких как K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Надпероксид лития LiO_2 образуется только при температуре 15 К (-258°C). Надпероксид натрия NaO_2 был впервые получен при взаимодействии кислорода с натрием, растворенным в жидком аммиаке. В чистом виде его получают реакцией натрия с кислородом при 450°C и давлении 150 атм. В отличие от лития и натрия, калий, рубидий и цезий образуют надпероксиды при простом сжигании на воздухе: оранжевый KO_2 , т. пл. 380°C ; темно-коричневый RbO_2 , т. пл. 412°C и оранжевый CsO_2 , т. пл. 432°C . При их взаимодействии с диоксидом углерода выделяется кислород:



Действие воды на надпероксиды, даже при комнатной температуре, приводит к образованию гидропероксида натрия и выделению кислорода:

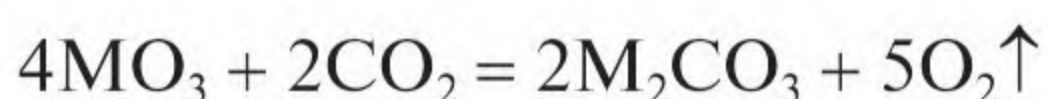


При повышении температуры количество выделяющегося кислорода увеличивается, так как начинается разложение гидропероксида натрия:



Озони́ды натрия, калия, рубидия и цезия (красные кристаллы состава MO_3) образуются при действии озона на безводные порошки MOH при температуре не выше 40°C с последующей экстракцией озонида жидким аммиаком. Литий в тех же условиях образует комплекс $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3$, который разлагается при попытке удалить координированные молекулы аммиака; это показывает важную роль размера катиона в стабилизации многоатомных анионов кислорода.

Озони́ды медленно разлагаются на кислород и надпероксиды; при гидролизе они превращаются в гидроксиды. Эти соединения — сильные окислители. При взаимодействии с диоксидом углерода они выделяют кислород:



Соединения состава M_2O_3 образуются в виде темных парамагнитных порошков при осторожном термическом разложении MO_2 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Их можно также получить окислением металлов, растворенных в жидком аммиаке, или контролируемым окислением пероксидов. Этим соединениям приписывают формулу $(\text{M}_4^+)(\text{O}_2^{2-})(\text{O}_2^-)_2$.

Кроме вышеперечисленных соединений состава M_2O , M_2O_2 , M_4O_6 , MO_2 и MO_3 , в которых щелочной элемент имеет степень окисления $+I$, рубидий и цезий образуют субоксиды, в этих соединениях формальная степень окисления элемента ниже $+I$. Они относятся к кластерным.

При частичном окислении рубидия при низких температурах образуется Rb_6O , который разлагается при температуре выше $-7,3^\circ\text{C}$ с образованием Rb_9O_2 , блестящих кристаллов медного цвета. Это соединение воспламеняется при действии воды; при 40°C оно плавится и разлагается с образованием Rb_2O и Rb .

Цезий также образует субоксиды, в которых его формальная степень окисления существенно ниже $+I$. Субоксид состава Cs_7O имеет грязно-бронзовую окраску; его температура плавления равна 4°C . Cs_7O активно реагирует с кислородом и с водой (в последнем случае образуется гидроксид). При медленном нагревании Cs_7O разлагается на Cs_3O и Cs . Фиолетовые кристаллы Cs_{11}O_3 плавятся с разложением при температуре 53°C . Красно-фиолетовый Cs_4O разлагается выше 11°C . Нестехиометрическая фаза Cs_{2+x}O изменяет состав вплоть до Cs_3O ; этот субоксид разлагается при 166°C . Таким образом, цезий образует 9 соединений с кислородом — значительно больше, чем любой другой щелочной элемент.

2.3.2. Гидроксиды

Гидроксиды щелочных элементов состава MOH — щелочи — бесцветные кристаллические вещества, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде. При упаривании водных растворов гидроксида лития образуется его моногидрат, который легко теряет воду при нагревании в инертной атмосфере или при пониженном давлении. Из водных растворов гидроксидов более тяжелых щелочных элементов выделяются многочисленные гидраты (в частности, $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1; 2; 2,5; 3,5; 4; 5,25$ и 7).

При хранении на воздухе твердые щелочи поглощают пары воды и диоксид углерода, поэтому они обычно содержат примесь карбонатов. Для очистки щелочи от карбонатов используют перекристаллизацию из этанола, в котором карбонаты щелочных элементов, в отличие от гидроксидов, нерастворимы. От примеси воды избавляются, высушивая щелочи при повышенной температуре в отсутствие диоксида углерода. Гидроксиды щелочных элементов также легко реагируют с сероводородом с образованием сульфидов (или гидросульфидов). Они широко используются для удаления меркаптанов из нефтепродуктов.

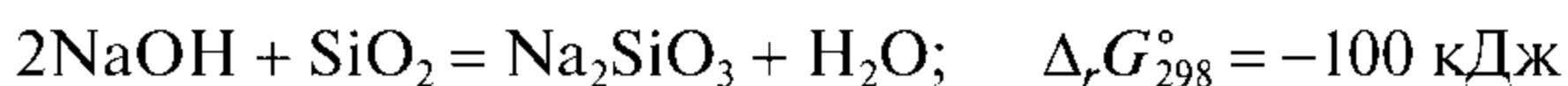
Гидроксиды щелочных элементов термически устойчивы. Исключение составляет гидроксид лития, который при 470°C плавится, а при более высокой температуре испаряется и частично разлагается на оксид лития и воду:



В газовой фазе при $820\text{--}870^\circ\text{C}$ содержится 90% димера $(\text{LiOH})_2$.

По химическим свойствам щелочи относятся к типичными основным гидроксидам. Они активно реагируют с кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами.

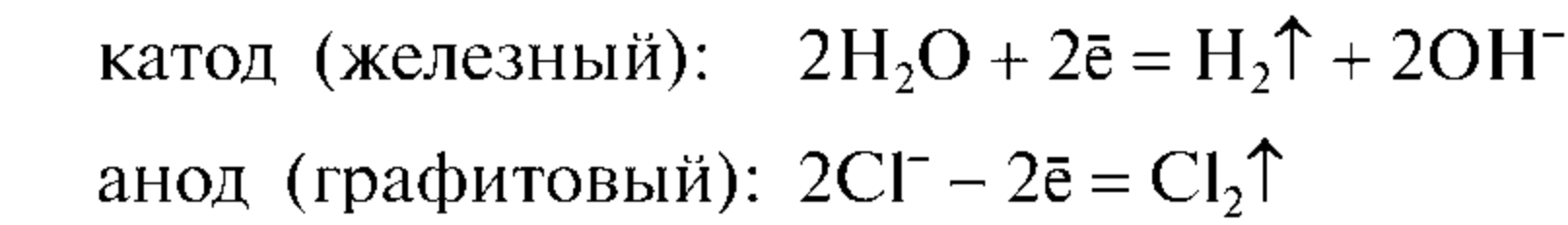
Для некоторых щелочей до сих пор используют тривиальные названия: NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали. Такие названия отражают разъедающее действие щелочей на живые ткани. Особенно опасно попадание этих веществ в глаза. Щелочи очень агрессивны. Они постепенно разрушают стекло и фарфор, медленно растворяя содержащийся в них диоксид кремния:



Несмотря на высокую устойчивость диоксида кремния, видно, что эта реакция протекает самопроизвольно.

В присутствии кислорода щелочи реагируют почти со всеми металлами, кроме серебра, никеля и железа. Поэтому их обычно хранят в пластмассовых емкостях.

Для промышленного получения щелочей используют электролиз растворов солей соответствующих элементов. Так, при электролизе раствора NaCl образуется гидроксид натрия:



2.3.3. Соли

Соли щелочных элементов известны для всех кислот, причем многоосновные кислоты образуют с ними не только средние, но и кислые соли. Склонность к образованию кислых солей и их термическая устойчивость увеличиваются от лития к цезию.

Почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы. Исключение составляют фторид, карбонат, ортофосфат и силикаты лития, а также некоторые другие соли, в том числе комплексные (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Малорастворимые соли щелочных элементов

Формула	Название
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Гексагидроксостибат(V) натрия
$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Цинкуранилацетат натрия
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Гидротартрат калия
KClO_4	Перхлорат калия
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Гексагидрат гексанитрокобальтата(III) натрия-дикалия
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	Гексахлороплатинат(IV) калия
$\text{K}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	40-Оксододекомолибдофосфат(V) калия
$\text{K}[\text{SbCl}_6]$	Гексахлоростибат(V) калия
$\text{Cs}_2[\text{CeCl}_6]$	Гексахлороцерат(IV) цезия

Рубидий и цезий образуют в основном такие же малорастворимые соли, как и калий. Для разделения калия, рубидия и цезия применяют методы многократной кристаллизации квасцов и нитратов; с целью получения чистых соединений цезия проводят осаждение и перекристаллизацию $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$, $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ или $\text{Cs}_2[\text{CeCl}_6]$. В последнем случае коэффициент разделения для пар Cs/Rb, Cs/K и Cs/Na равен 66, 3000 и свыше 5000 соответственно.

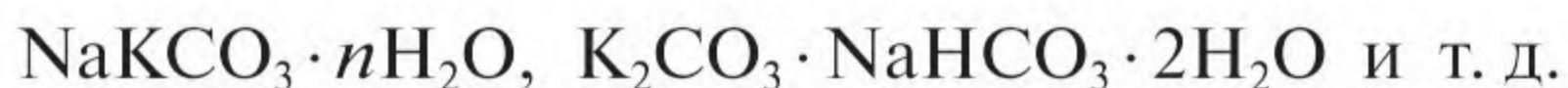
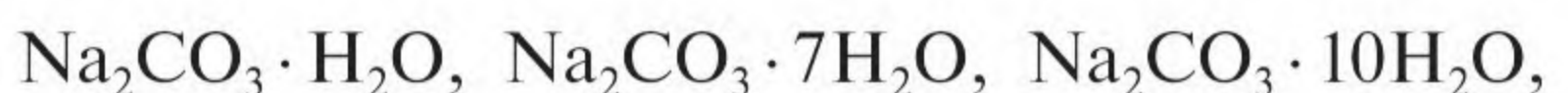
Согласно теории ионных кристаллов устойчивость простой соли определяется энергией ее кристаллической решетки, которая зависит

от радиуса и заряда ионов. Соотношение энергии кристаллической решетки ионного кристалла и энергии гидратации образующих его ионов определяет растворимость соли: растворение происходит, только если энергия гидратации превосходит энергию кристаллической решетки. Поэтому с увеличением энергии решетки растворимость ионных кристаллов в целом снижается. Устойчивость кристаллических решеток в значительной степени зависит от соотношений размеров структурных единиц — катионов и анионов. Соли с ионами близкого размера, как правило, менее растворимы в воде, чем те, у которых размеры ионов сильно различаются. Так, литий образует наименее растворимые соли с небольшими по размеру анионами, тогда как наиболее тяжелые щелочные элементы — с крупными комплексными анионами.

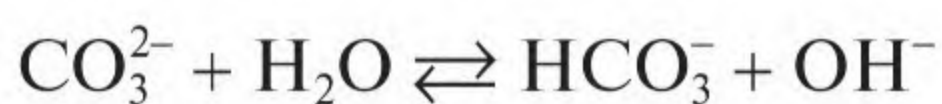
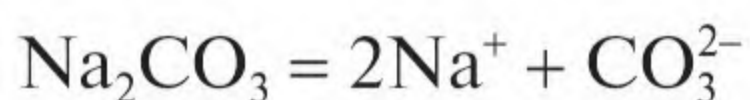
При кристаллизации солей щелочных элементов из растворов часто образуются кристаллогидраты (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и двойные соли, например KNaCl_2 . Склонность к формированию подобных соединений уменьшается от лития к цезию. Для солей лития характерно образование гидратов (чаще всего тригидратов), например $\text{LiX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- , NO_3^- , $[\text{BF}_4]^-$ и т. д.). В большинстве этих соединений литий координирует шесть молекул H_2O , образуя цепочки из октаэдров с общими гранями.

Катионы щелочных элементов не участвуют в гидролизе. Соли слабых кислот в водном растворе подвергаются гидролизу по аниону.

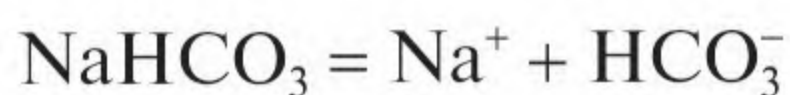
Карбонат лития Li_2CO_3 , в отличие от карбонатов других щелочных элементов, малорастворим и не образует кристаллогидратов. Более тяжелые щелочные элементы образуют разнообразные гидратированные карбонаты, гидрокарбонаты, смешанные и двойные карбонаты, например:



В результате гидролиза карбонатов среда водного раствора становится щелочной:

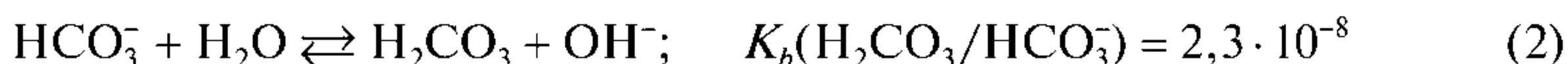


Растворы гидрокарбонатов щелочных элементов также подвергаются гидролизу. Так, при диссоциации гидрокарбоната натрия образуется катион натрия и гидрокарбонат-ион:



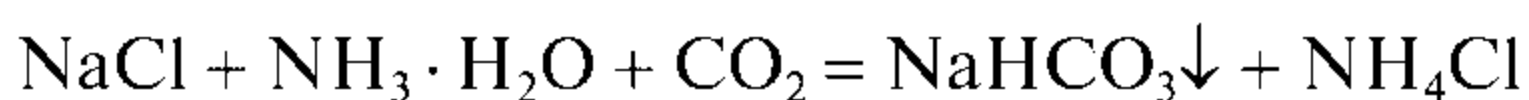
Гидрокарбонат-ион в водном растворе может проявлять как кислотные, так и основные свойства. В первом случае его поведение ха-

рактируется константой кислотности K_a , а во втором — константой основности K_b :



Поскольку $K_b(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) > K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})$, преобладает второй процесс, следовательно, раствор гидрокарбоната имеет слабощелочную среду.

Среди солей щелочных элементов, получаемых в промышленности, наибольшее значение имеет карбонат натрия (его также называют кальцинированной содой или просто содой). Чаще всего кальцинированную соду получают методом Сольве⁶, который был разработан еще в 1863 г. Концентрированный водный раствор хлорида натрия и аммиака насыщают диоксидом углерода под небольшим давлением. При этом образуется осадок сравнительно малорастворимого гидрокарбоната натрия (растворимость NaHCO_3 при 20 °С составляет всего 9,6 г на 100 г воды):



Для получения соды гидрокарбонат натрия прокаливают (кальцинируют):



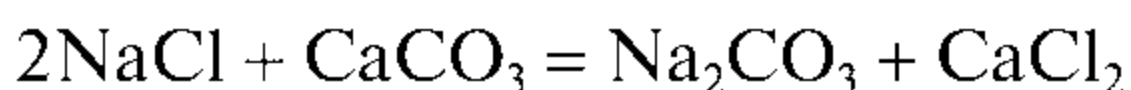
Выделяющийся диоксид углерода возвращают в первый процесс. Дополнительное количество CO_2 получают прокаливанием карбоната кальция (известняка):



Второй продукт этой реакции — оксид кальция (известь) — используют для регенерации аммиака из хлорида аммония:



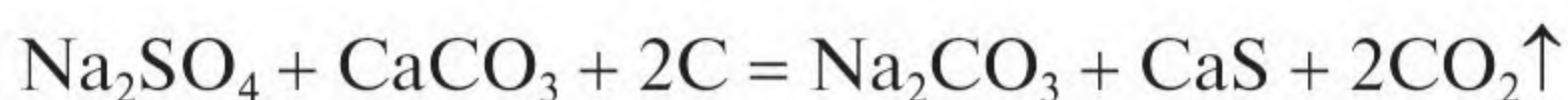
Таким образом, единственный побочный продукт производства соды по методу Сольве — хлорид кальция. Суммарное уравнение, отвечающее процессу получения соды, имеет вид:



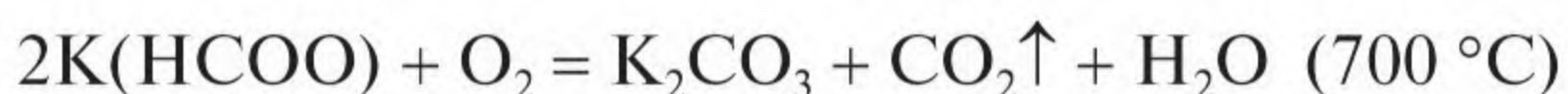
Очевидно, что в обычных условиях в водном растворе идет обратная реакция.

⁶ СОЛЬВЕ Эрнест Гастон (1838–1922) — бельгийский химик-технолог; основные исследования направлены на разработку технологии производства соды.

При использовании сульфатного сырья до сих пор применяют метод Леблана⁷, разработанный в 1791 г. В этом случае процесс синтеза карбоната натрия (при 1000 °С) описывается общим уравнением



Для получения хорошо растворимого в воде карбоната калия (пота-ша) этот метод неприменим. Поташ получают, например, взаимодействием диоксида углерода с гидроксидом калия. Используют также двухстадийный формиатный метод:



Нитраты щелочных элементов могут быть получены прямым действием водного раствора азотной кислоты на соответствующие гидроксиды или карбонаты. Большие залежи нитрата натрия, найденные в Чили (отсюда происходит название вещества — чилийская селитра), по-видимому, образовались при биохимическом разложении мелких морских организмов. На первом этапе, вероятно, образовался аммиак, который затем окислился до азотистой и азотной кислот, впоследствии прореагировавших с растворенным хлоридом натрия. В промышленности нитрат калия раньше получали обменной реакцией между нитратом натрия и хлоридом калия, а сейчас синтезируют напрямую в процессе производства азотной кислоты.

Нитраты щелочных металлов — легкоплавкие соли. При температуре выше 500 °С они разлагаются с выделением кислорода и образованием нитритов (кроме нитрата лития, при разложении которого получается оксид):



Термическая устойчивость нитратов увеличивается с возрастанием их молярной массы. Нитраты широко используют (в виде расплавов) как теплоносители, например в лабораторных банях. Смесь $\text{LiNO}_3 : \text{KNO}_3$ (1 : 1) плавится при 125 °С, а тройная смесь из 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3 и 53% KNO_3 — при 142 °С. Этот расплав можно использовать до температуры ~600 °С.

Все галогениды щелочных элементов — тугоплавкие бесцветные кристаллические вещества. Их удобно получать взаимодействием соответствующего гидроксида (MOH) или карбоната (M_2CO_3) с водными растворами галогеноводородных кислот (HHal) с последующей перекристаллизацией. В земной коре и Мировом океане содержатся

⁷ ЛЕБЛАН Николя (1742–1806) — французский химик-технолог.

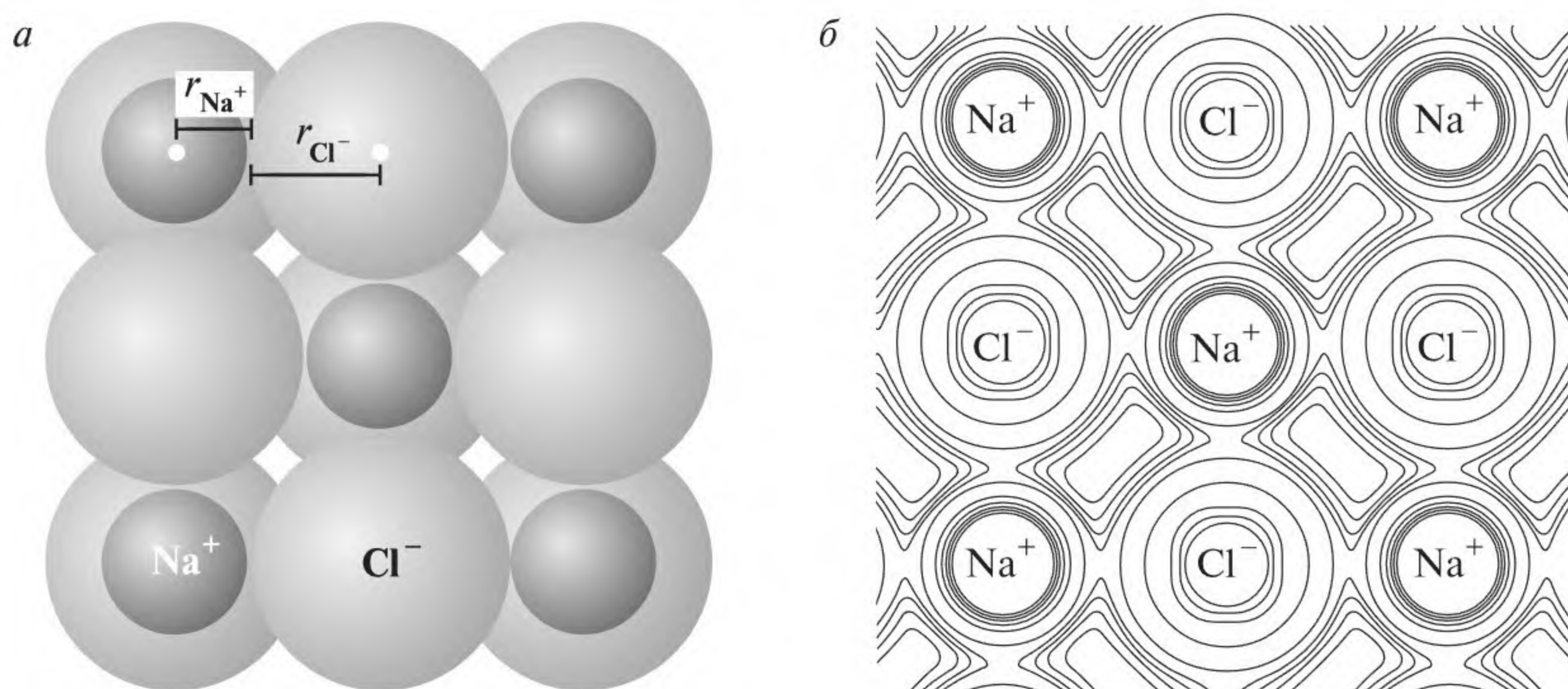


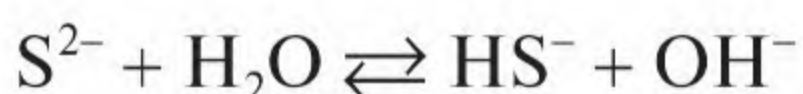
Рис. 2.2. Модель ионной решетки (а) и двухмерное изображение распределения электронной плотности (б) в кристалле хлорида натрия

огромные количества NaCl и KCl; они могут быть очищены, если это необходимо, простой перекристаллизацией.

Температуры плавления и кипения галогенидов обычно уменьшаются от фторидов к иодидам. Температуры плавления и кипения галогенидов натрия превосходят температуры соответствующих фазовых переходов аналогичных галогенидов лития, калия, рубидия и цезия (за исключением KI, температура плавления которого достаточно высока).

Строение галогенидов щелочных элементов хорошо описывается с помощью классической концепции ионного связывания. Однако из очень точных картин распределения электронной плотности, полученных в ходе рентгеноструктурного анализа LiF, NaCl и KCl, видно, что катион не имеет сферическую форму, а электронная плотность в пространстве между ионами хотя и падает до низких значений, но не становится равной нулю (рис. 2.2). Большинство галогенидов щелочных элементов имеют кристаллическую структуру NaCl. В этом случае становится возможным перекрывание *p*-орбиталей вдоль ортогональных направлений *x*, *y* и *z*, что способствует образованию молекулярных орбиталей в этих направлениях.

Сульфиды щелочных элементов бесцветны и хорошо растворимы в воде. Они обратимо гидролизуются, создавая в растворе щелочную среду:



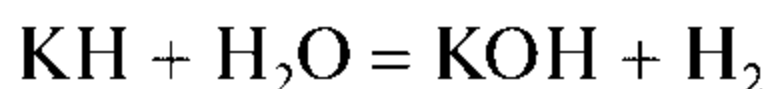
При взаимодействии сульфидов с большинством кислот выделяется газообразный H_2S .

2.3.4. Бинарные соединения с неметаллами

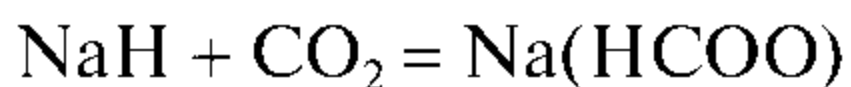
Бинарные соединения щелочных элементов — гидриды, нитриды, фосфиды и полисульфиды — получают прямым синтезом из простых веществ. В бинарных соединениях щелочные элементы всегда имеют степень окисления +I, а неметаллы — отрицательные степени окисления.

Гидриды щелочных металлов состава МН характеризуются, подобно галогенидам, ионной кристаллической решеткой, содержащей катионы M^+ и анионы H^- . Это подтверждается электролизом расплава LiH , в ходе которого водород выделяется на аноде. Гидриды щелочных элементов не растворяются в органических растворителях, однако хорошо растворимы в расплавах галогенидов. Вниз по группе термическая устойчивость гидридов щелочных элементов уменьшается, а реакционная способность увеличивается. Только гидрид лития плавится без разложения.

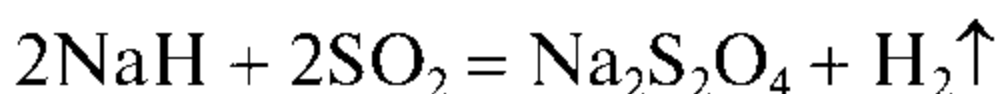
Гидриды всех щелочных металлов — сильнейшие восстановители; они могут быть окислены даже весьма слабыми окислителями. С водой они вступают в реакцию конмутации с выделением водорода, например:



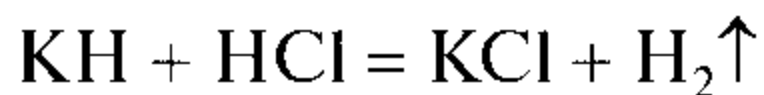
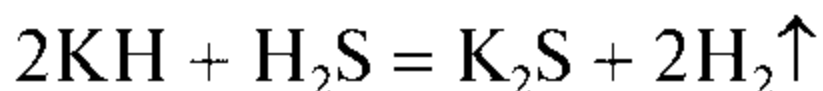
При взаимодействии с диоксидом углерода образуются соответствующие формиаты:



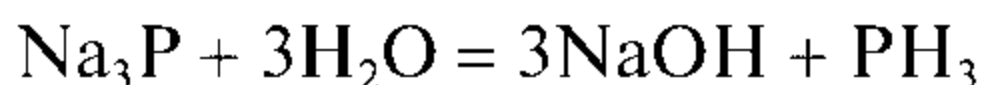
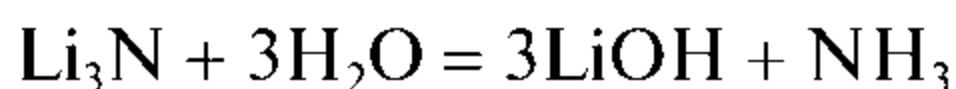
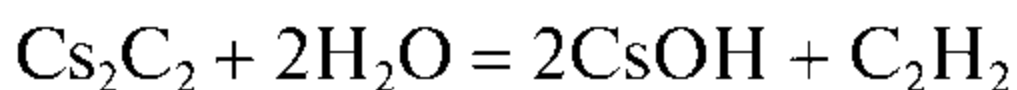
Действие диоксида серы приводит к образованию дитионита:



Гидриды щелочных элементов вступают также в реакции с кислотами и спиртами (нередко — с воспламенением). Они восстанавливают сероводород, хлороводород и другие вещества, содержащие водород(I):



Соединения щелочных элементов с углеродом, азотом, фосфором необратимо гидролизуются водой без изменения степеней окисления:



Необратимому гидролизу подвергаются также полисульфиды, амиды и имиды щелочных элементов.

2.3.5. Комплексные соединения

Несмотря на то что для щелочных элементов не характерно образование ковалентных связей, для них обнаружено существование вполне устойчивых комплексов. Так, катионы щелочных элементов образуют многочисленные гидраты, или аквакомплексы, и проявляют способность (хотя и слабую) к образованию амминокомплексов, например $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$. Обычно устойчивость координационных соединений уменьшается от лития к цезию. Однако обратный порядок изменения констант устойчивости также известен, например, для малоустойчивых комплексов с сульфат-, пероксодисульфат-, тиосульфат- и гексацианоферрат-ионами в водных растворах.

Для лития в настоящее время известно не менее 20 координационных многогранников с координационными числами от единицы до 12, однако наиболее распространенный координационный полиэдр для атома лития — октаэдр.

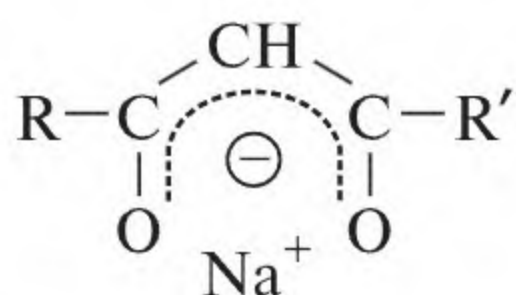


Рис. 2.3. Соединение катиона натрия с β -дикетонат-анионом

Наиболее устойчивы комплексы щелочных элементов с полидентатными лигандами. Хелатные комплексы с органическими полидентатными лигандами, например с β -дикетонатами (рис. 2.3), были впервые получены в 1925 г. Н. В. Сиджвиком⁸. Устойчивость этих комплексов достаточно низкая; соответственно значения равновесных констант образования невелики и почти во всех

случаях уменьшаются от лития к калию. Так, литий образует вполне устойчивый комплекс с ЭДТА (натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты). Вниз по группе устойчивость таких комплексов резко падает, а для рубидия и цезия они вообще не были получены.

В 1967 г. Педерсен⁹ сообщил о синтезе нескольких макроциклических полиэфиров, образующих устойчивые комплексы с катионами щелочных и других металлов. Для нового класса циклических полиэфиров он предложил термин «краун» (*от англ. crown — корона*), поскольку «молекулярная структура <...> может принимать форму короны или другую форму без физического повреждения эфира».

В цикле **краун-эфира** содержится более 11 атомов, из которых не менее четырех — гетероатомы (атомы кислорода). В тривиальных названиях краун-эфиров общее число атомов в цикле и число гетеро-

⁸ СИДЖВИК Невил Винсент (1873–1952) — английский химик. Работы в области теоретической органической химии. Установил строение различных типов комплексных соединений. Ввел (1925) понятие «хелаты».

⁹ ПЕДЕРСЕН Чарлз Джон (1904–1989) — американский химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1987). Известен своими разработками методов синтеза краун-эфиров, циклических полиэфиров, способных образовывать стабильные комплексы со щелочными металлами.

атомов обозначают цифрами, которые ставят соответственно до и после слова «краун». Такие названия намного короче систематических. Например, 12-краун-4 по систематической номенклатуре называется 1,4,7,10,13-тетраоксоциклододекан.

При образовании комплексов катион включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается там благодаря ион-дипольному взаимодействию со всеми гетероатомами.

Наилучшими координирующими реагентами оказались кольца из 15–24 атомов, которые включают от 5 до 8 атомов кислорода. Устойчивость соединений щелочных элементов с краун-эфирами в первую очередь определяется пространственными характеристиками лиганда. Размер внутренней полости лиганда должен соответствовать размеру катиона металла. Поэтому достаточно устойчивы комплексы лития с краунами-4 ($KЧ = 4$), натрия — с краунами-5 ($KЧ = 5$), а калия и рубидия — с краунами-6 ($KЧ = 6$) (рис. 2.4).

Аналогичные макрогетероциклы могут также координироваться через донорные атомы азота и серы. Интерес к таким лигандам обусловлен их использованием в биологическом моделировании: с их помощью удастся имитировать поведение некоторых природных нейтральных макроциклических антибиотиков.

Другая группа лигандов, которые в последнее время активно используются для координации катионов щелочных элементов, — макроциклические полидентатные лиганды, например $N\{(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2\}_3N$, которые основоположник супрамолекулярной химии Жан-Мари Лен¹⁰ назвал **криптами** (рис. 2.5). Такие комплексы находят все большее применение в жидкостной экстракции и межфазном катализе.

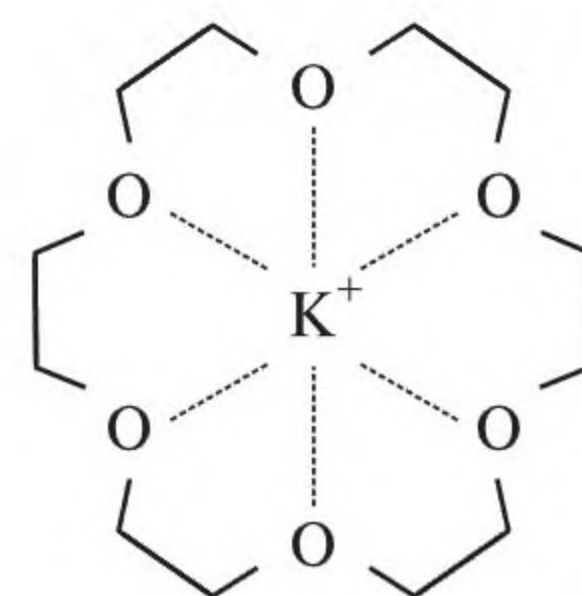


Рис. 2.4. Соединение катиона калия с 18-краун-6

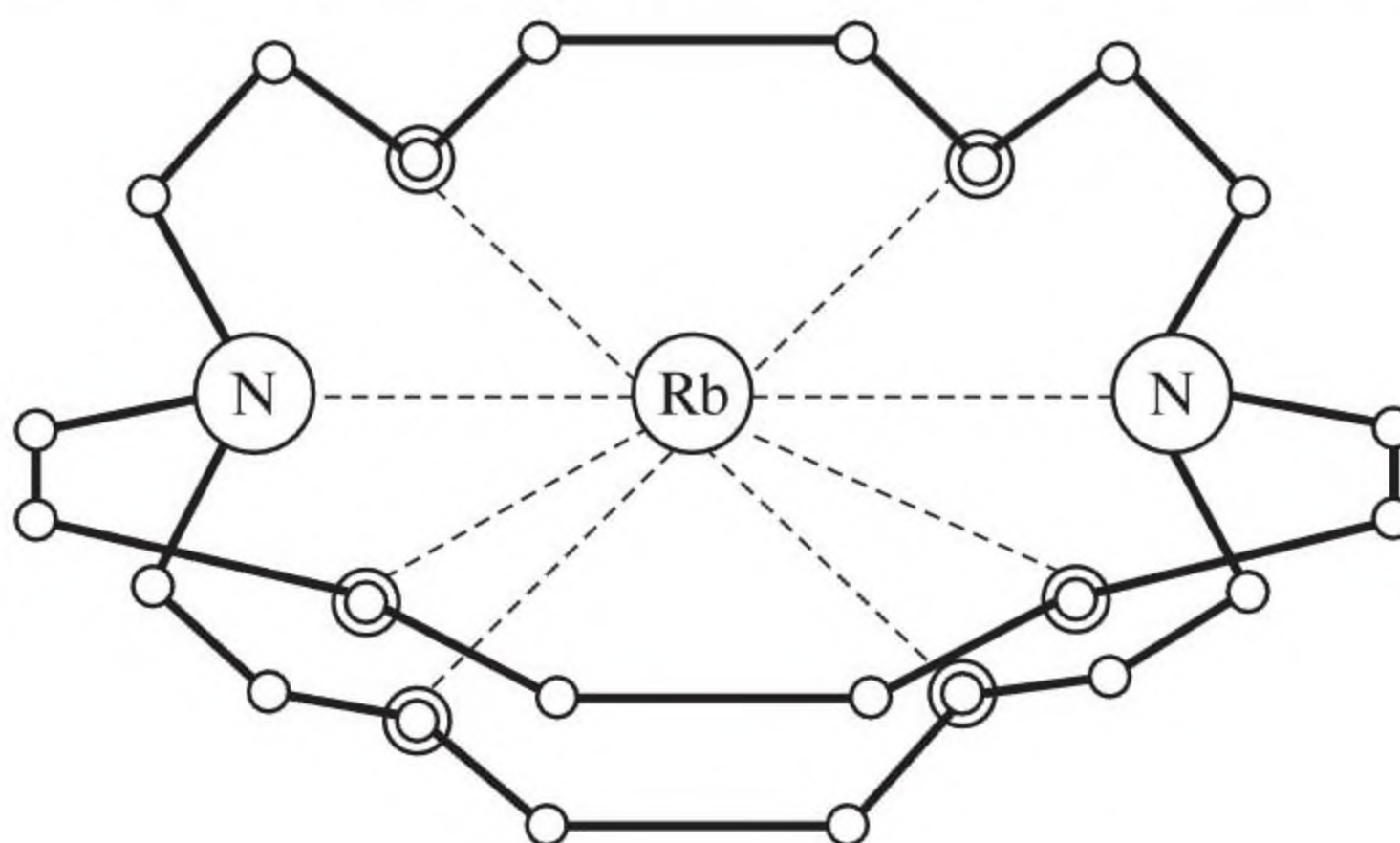


Рис. 2.5. Графическая формула комплекса $[Rb(crypt)]CNS \cdot H_2O$, где $crypt = N\{(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2\}_3N$

¹⁰ ЛЕН Жан-Мари (род. в 1939 г.) — французский химик, основоположник супрамолекулярной химии, лауреат Нобелевской премии по химии (1987). Основные направления исследований — органический синтез и химия комплексных соединений.

Одна из наиболее перспективных областей применения криптан-дов и других макроциклических полидентатных лигандов — защита чувствительных (крайне «мягких») анионов от поляризующего и дестабилизирующего действия катионных зарядов путем захватывания катионов (которое предотвращает их приближение к аниону). Например, озониды калия, рубидия и цезия образуют устойчивые растворы в типичных органических растворителях (таких как метиленхлорид, тетрагидрофуран или ацетонитрил), если катионы в их составе координированы краун-эфирами или криптандами. Это позволяет изучить ранее неизвестные особенности поведения O_3^- в растворе при комнатной температуре.

Наиболее впечатляющий пример применения криптан-дов — выделение комплексов, содержащих одноатомные анионы щелочных элементов. Например, при взаимодействии натрия с криптандом (в присутствии этиламина) была получена первая натридная соль, содержащая ионы Na^- . Аналогичным образом были получены калиды, рубидиды и цезиды; та же методика была использована для приготовления растворов и даже кристаллов **электридов**, в которых роль анионов могут играть «захваченные» электроны:



Типичные примеры электридов — $[K(\text{cryptand})]^+e^-$ и $[Cs(18\text{-crown-}6)]^+e^-$.

2.4. Особенности химии лития

2.4.1. Свойства атома

Литий и его соединения нередко отличаются по свойствам от других щелочных элементов IА-группы. Атом лития имеет существенно меньшие размеры, чем атомы остальных щелочных элементов, и характеризуется бóльшим притяжением электронов к ядру. Поэтому литий менее реакционноспособен, чем его аналоги. В то же время литий гораздо легче других щелочных металлов реагирует с азотом, углеродом, кремнием; эти свойства делают литий схожим с элементом IIА-группы магнием.

Сходство с магнием (так называемое **диагональное сходство**) обусловлено близостью ионных радиусов этих двух элементов: $r(Li^+) = 76$ пм, а $r(Mg^{2+}) = 72$ пм; для сравнения $r(Na^+) = 102$ пм, т. е. значительно больше.

Малые размеры атома лития приводят к тому, что он смешивается (образует сплавы) с натрием только при температуре ниже $380^\circ C$ и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием

(в то время как другие пары щелочных металлов смешиваются друг с другом в любых соотношениях¹¹).

При сравнении гидридов щелочных элементов обнаруживается меньшая полярность связи литий—водород, чем, например, связи натрий—водород. Это объясняет бóльшую, по сравнению с гидридами других щелочных металлов, термическую устойчивость гидроксида лития.

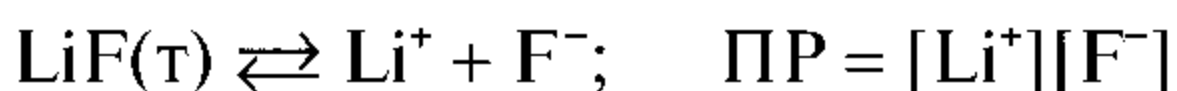
2.4.2. Соли

Литий, в отличие от других щелочных элементов, образует достаточно много малорастворимых солей — карбонат, силикаты, ортофосфат, фторид. В этом также проявляется его сходство с магнием.

Условие осаждения из водных растворов солей лития, имеющих в общем виде состав Li_nA , выражается следующим неравенством:

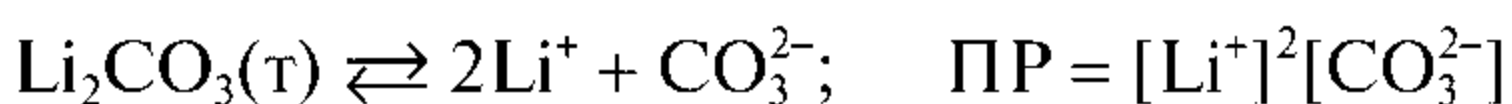
$$c(\text{Li}^+)^n c(\text{A}^{n-}) > \text{ПР}(\text{Li}_n\text{A}),$$

где $c(\text{Li}^+)$ и $c(\text{A}^{n-})$ — молярные концентрации катионов и анионов в растворе, из которого выпадает осадок соли. В полученном насыщенном растворе устанавливается гетерогенное (фазовое) равновесие между осадком соли и свободными ионами в растворе, которому соответствует константа фазового равновесия — произведение растворимости (ПР). Для увеличения полноты осаждения равновесие необходимо сдвинуть в сторону образования твердой соли. Например, в случае фторида лития фазовое равновесие



смещается влево при введении в раствор избытка фторид-ионов; при этом концентрация катионов лития в растворе над осадком понижается, а полнота осаждения лития и масса осадка увеличиваются.

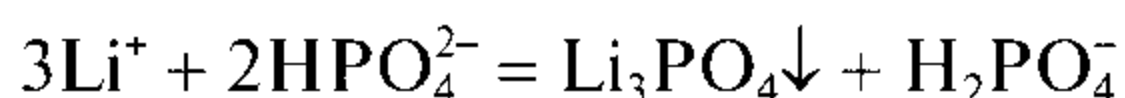
Интересно, что растворимость некоторых солей лития (карбоната, фторида, сульфата) снижается с повышением температуры. Например, растворимость карбоната лития при 25 °С составляет 1,27 г на 100 г воды, а при 75 °С — уже 0,85 г на 100 г воды. При нагревании фазовое равновесие



смещается влево, т. е. полнота осаждения карбоната лития и масса осадка увеличиваются. Это связано с тем, что растворение карбоната лития в воде — экзотермический процесс.

¹¹ Тройной сплав, содержащий 12% натрия, 47% калия и 41% цезия, имеет самую низкую температуру плавления для металлических систем (–78 °С).

Малорастворимые соли лития можно получить взаимодействием катионов лития со средними или кислыми солями других щелочных элементов:



Для объяснения этого процесса рассмотрим протолитические свойства гидроортофосфат-иона, относящегося к амфолитам. Этот ион может проявлять как основные, так и кислотные свойства. В первом случае реакцию протолиза характеризуют константой основности K_b , во втором — константой кислотности K_a :

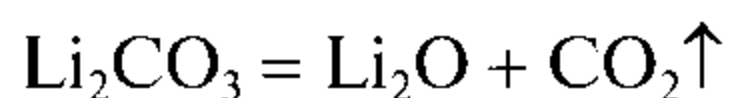


Поскольку $K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) > K_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$, у HPO_4^{2-} преобладают основные свойства, следовательно в растворе $[\text{PO}_4^{3-}] \ll [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \ll [\text{HPO}_4^{2-}]$. Это приводит к тому, что произведение концентраций ионов $c(\text{Li}^+)^3 c(\text{PO}_4^{3-})$ превышает ПР совсем незначительно и вместо выпадения осадка наблюдается только легкое помутнение. При подщелачивании полученного раствора равновесие (1) смещается влево, а равновесие (2) — вправо. Если щелочь добавлена в достаточном количестве, гидроортофосфат- и дигидроортофосфат-ионы полностью превратятся в ортофосфат-ионы. Количество осадка при этом увеличится:

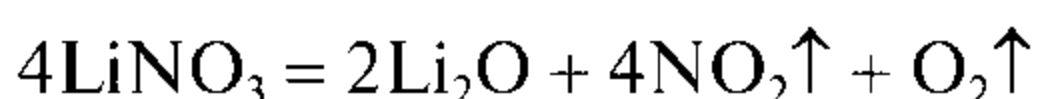


Соли лития с большими неполяризуемыми анионами, такими как ClO_4^- , значительно более растворимы, чем аналогичные соли других щелочных элементов, вероятно, из-за высокой энергии сольватации Li^+ . По этой же причине многие простые соли лития обычно гидратированы, а безводные соли часто гигроскопичны (поглощают влагу из воздуха).

Малые размеры катиона лития вызывают бóльшую дестабилизацию многих его соединений по сравнению с аналогичными соединениями других щелочных элементов. Так, термическая устойчивость гидроксида лития и его солей существенно ниже, чем для соединений других щелочных элементов с теми же анионами:

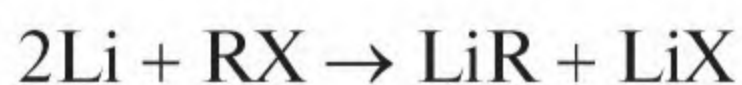


При термическом разложении нитрата лития, в отличие от нитратов других щелочных элементов, образуется оксид:

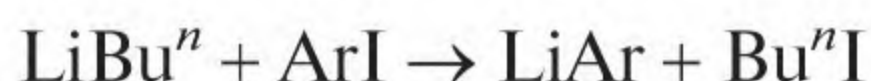


2.4.3. Литийорганические соединения

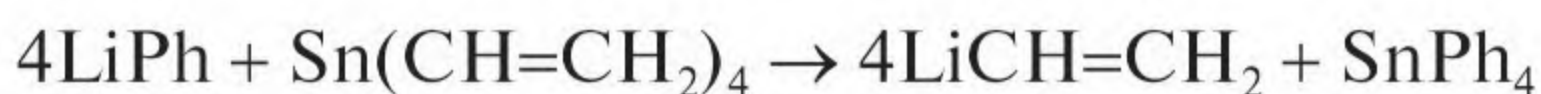
Наличие диагонального сходства лития с магнием предполагает, что литий может образовывать металлоорганические реагенты, подобные реактивам Гриньяра¹² (см. разд. 3.3.7). Литийорганические соединения легко получают непосредственным взаимодействием лития с алкилгалогенидами (обычно используют хлориды) в петролейном эфире, циклогексане, бензоле или диэтиловом эфире:



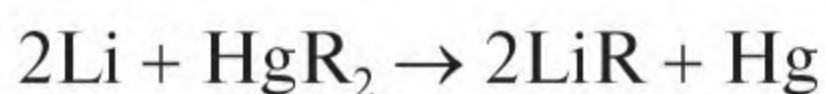
Из-за высокой активности как реагентов, так и продуктов необходимо использовать инертную атмосферу, исключая присутствие воздуха и влаги. Выход продукта существенно увеличивается при наличии в металлическом литии 0,5–1% натрия. Арильные (содержащие ароматические радикалы) производные лития лучше получать путем обмена металл—галоген с использованием *n*-бутиллития (соединения лития с *n*-бутильным радикалом) и арилиодида:



Наиболее удобный путь получения винильных, аллильных и других ненасыщенных производных лития — **трансметаллирование**, т. е. обмен атомами металлов, например:



Если продукт реакции необходимо выделить, а не использовать его в дальнейшем синтезе, применяют реакцию между избытком лития и ртутьорганическим соединением:



Литийорганические соединения термически неустойчивы; большинство из них постепенно разлагается до гидрида лития и алкена при комнатной или чуть более высокой температуре. Примеры наиболее устойчивых соединений — бесцветные кристаллические производные, содержащие метильный радикал LiMe (разлагается выше 200 °С), *n*-бутильный и *трет*-бутильный радикалы LiBu^n и LiBu^t (разлагаются в небольшой степени при выдерживании в течение нескольких дней при 100 °С).

Обычно алкильные производные лития имеют тетрамерное или гексамерное строение. По физическим свойствам эти олигомеры¹³

¹² ГРИНЬЯР Франсуа Огюст Виктор (1871–1935) — французский химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1912 г. за открытие широко применяющихся в органическом синтезе реактивов, представляющих собой арил- или алкилмагнигалогениды (реактивы Гриньяра).

¹³ Олигомер (от греч. «олигос» — малый, немногий и «мерос» — часть) — вещество, молекулы которого состоят из небольшого количества (до нескольких десятков) одинаковых структурных единиц (мономеров).

похожи на соединения с ковалентными связями (умеренно высокая летучесть, высокая растворимость в органических растворителях и низкая электропроводность в расплавленном состоянии). Несмотря на это, связи в центральном ядре $(\text{LiC})_n$ обычно считают ионными. Органические группы, внутри которых реализуются ковалентные связи, почти полностью окружают ионное ядро и поэтому определяют бóльшую часть физических свойств. Такие ионно-ковалентные олигомеры относят к **супрамолекулам** — продуктам взаимодействия молекулярных компонентов.

Наиболее подробно было изучено строение метиллития. Его кристаллическая решетка состоит из взаимосвязанных тетрамерных групп $(\text{LiMe})_4$. Отдельные кластеры $[\text{Li}_4\text{C}_4]$ состоят из тетраэдров, образованных четырьмя атомами лития (рис. 2.6). Они связаны тройной связью с атомами углерода, которые расположены над центром каждой грани и достраивают координационный полиэдр до искаженного куба. Кластеры объединены вдоль диагоналей куба мостиковыми метильными группами. Таким образом, координационное число атома углерода равно 7 — он образует связи с тремя атомами водорода и четырьмя атомами лития. Каждый атом лития взаимодействует с тремя другими атомами лития и с тремя атомами углерода внутри своего кластера, а также с одним атомом углерода и тремя атомами водорода в прилегающем кластере.

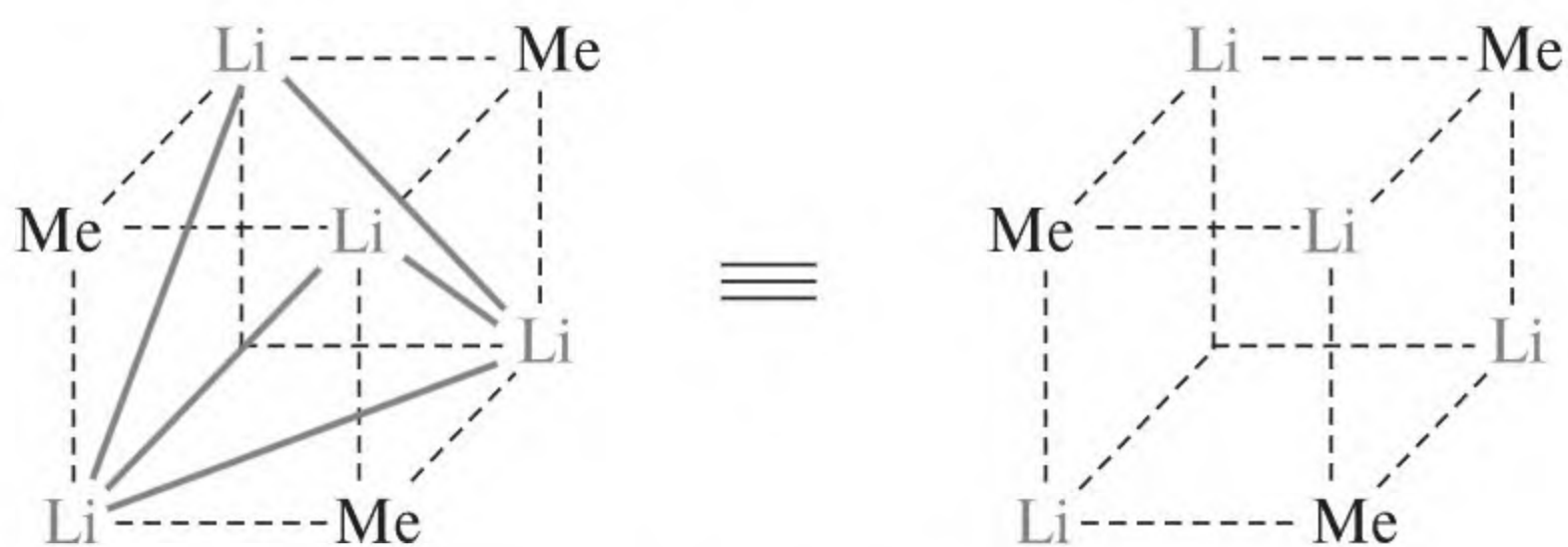


Рис. 2.6. Геометрия тетрамерного метиллития (четвертая метильная группа не показана)

Металлоорганические соединения лития, например метиллитий LiMe или *трет*-бутиллитий LiBu^t , в последние десятилетия все больше используются в промышленном и лабораторном органическом синтезе. Ежегодное производство *трет*-бутиллития уже превышает 1000 т. Его широко применяют в качестве катализатора полимеризации, алкилирующего агента и предшественника (прекурсора) многих металлоорганических реагентов. Во многих синтезах замена реактивов Гриньяра на аналогичные литийорганические соединения позволяет увеличить скорость реакции и исключить побочные реакции.

В реакциях литийорганических соединений с алкилиодидами или с карбонилами металлов формируются новые связи C—C ; например,

в последнем случае образуются альдегиды или кетоны. Термическое разложение LiR приводит к удалению атома водорода, находящегося в β -положении, с образованием алкена и гидрида лития; этот процесс используется в промышленности для получения алкенов с длинной концевой цепью. Арилпроизводные лития при взаимодействии с диоксидом углерода (в неполярных растворителях) образуют карбоновые кислоты, а с ароматическими кетонами — третичные спирты. Литий-органические соединения также часто используют в синтезе других металлоорганических соединений путем обмена металл—галоген.

При взаимодействии лития с алкинами в жидком аммиаке образуются карбиды. Связи металл—углерод в них более полярны, чем во всех остальных металлоорганических соединениях лития. В промышленном синтезе часто используют карбид LiHC_2 (самое обширное промышленное применение он находит в производстве витамина А).

2.5. Щелочные элементы в природе и технике

2.5.1. Природные формы

Натрий и калий входят в число десяти наиболее распространенных элементов земной коры (табл. 2.6). Остальные щелочные элементы относятся к редким.

Таблица 2.6

Распространенность щелочных элементов в земной коре

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Место по распространности	28	6	7	17	42	91
Массовая доля в земной коре, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,6	2,4	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$\sim 10^{-21}$
Атомная доля в земной коре, %	0,0160	2,03	1,100	0,0060	—	—

Из-за высокой химической активности щелочные металлы в свободном виде не встречаются. В литосфере щелочные элементы находятся главным образом в виде алюмосиликатов, например, полевых шпатов — альбита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Наиболее важные минералы лития — сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и лепидолит, который имеет примерный состав $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH}, \text{F})_3$,

а также более редкий минерал петалит $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$. Цезий встречается в гидратированном алюмосиликатном минерале поллуцит $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чистые рубидийсодержащие минералы неизвестны.

Большие отложения солей натрия и калия в сравнительно чистом виде существуют на всех континентах как результат испарения древних морей. Толщина пластов залежей некоторых из них может достигать 1 км и глубже. В настоящее время процесс образования этих солей продолжается в озере Солт-Лейк, Мертвом море и других местах. Натрий встречается в виде хлорида NaCl (галит, каменная соль), а также смешанного карбоната-гидрокарбоната $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (трон), нитрата NaNO_3 (селитра), сульфата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит), тетраборатов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кернит). Калий встречается в основном в виде простого хлорида KCl (сильвин), двойных хлоридов $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит) и $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), а также в виде безводного двойного сульфата $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (лангбейнит).

Хотя натрий и калий почти одинаково распространены в горных породах, содержание натрия в Мировом океане примерно в 30 раз больше, чем калия. Это связано, в частности, с тем, что многие соли калия, содержащие больший катион, менее растворимы, чем соли натрия; калий более прочно связывается в комплексных силикатах и алюмосиликатах в почве (в результате ионного обмена в глинах). Кроме того, калий, который выщелачивается из горных пород, в большей степени поглощается растениями.

Содержание лития в большинстве добываемых руд составляет 1–3%. Оно может быть увеличено флотацией до 4–6%. Для извлечения лития сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ нагревают до $\sim 1100^\circ\text{C}$, чтобы превратить его в более легкую и хрупкую форму, а затем промывают серной кислотой при 250°C и выщелачивают водой (т. е. выделяют в виде водного раствора) сульфат лития. Действие карбоната натрия и хлороводорода приводит к образованию соответственно карбоната и хлорида лития. Также хлорид может быть получен прокаливанием промытой руды с известняком CaCO_3 при 1000°C с последующим выщелачиванием водой в виде гидроксида лития и действием хлороводорода. В некоторых странах также широко используется добыча солей лития из природных рассолов (растворов, образовавшихся после выпадения солей в осадок).

Основными промышленными источниками натрия и калия служат их минералы. Кроме того, практически неиссякаемые запасы хлорида натрия имеются в природных рассолах и океанических водах (около 30 кг/м^3). Из них добывают примерно 1/3 часть NaCl .

Большую часть рубидия и цезия получают в качестве побочного продукта при производстве лития из лепидолита.

2.5.2. История открытия

Соединения натрия и калия известны с глубокой древности. Металлические натрий и калий были впервые получены в 1807 г. английским химиком Дэви¹⁴ путем электролиза влажного гидроксида натрия или соответственно калия на ртутном катоде. Эти металлы были выделены из образовавшейся на ртутном катоде амальгамы посредством отгонки ртути. Годом позже Гей-Люссак¹⁵ и Тенар¹⁶ получили натрий химическим путем — прокаливанием гидроксида натрия с железом, а калий — прокаливанием гидроксида калия с углем.

Название элемента «натрий» происходит от арабского слова «натрон», или «натрун», в переводе означающего моющее средство, ведь природная сода и едкий натр издавна применялись для изготовления мыла. Название элемента «калий» восходит к арабскому слову «аль-кали», обозначавшего едкие свойства золы морских растений.

Литий был открыт в 1817 г. шведским ученым Арфведсоном¹⁷. Он обнаружил, что большинство соединений лития похожи на соединения натрия и калия, однако карбонат и гидроксид лития значительно менее растворимы в воде. Литий впервые был выделен из минерала петалит, а позднее его обнаружили в сподумене и лепидолите. Название элемента происходит *от греч.* «литос» — камень¹⁸. В 1818 г. Дэви получил металлический литий электролизом гидроксида лития.

Рубидий (от *лат.* *rubidus* — темно-красный) и цезий (от *лат.* *caesius* — небесно-голубой) были открыты в 1861 г. и 1860 г. соответственно создателями спектрального анализа Бунзеном¹⁹ и Кирхгофом²⁰ и названы в соответствии с характеристическими линиями в спектрах.

¹⁴ ДЭВИ Гемфри (Хэмфри) (1778–1829) — английский физик и химик, один из основоположников электрохимии. В 1807–1808 гг. путем электролиза расплавленных солей и щелочей первым выделил металлические калий, натрий, барий, кальций, магний, литий, амальгаму стронция; впервые получил сплав алюминия с железом.

¹⁵ ГЕЙ-ЛЮССАК Жозеф Луи (1778–1850) — французский естествоиспытатель. Открыл закон теплового расширения газов и обнаружил, что газы соединяются друг с другом в простых кратных объемных отношениях. Он же разработал способ получения калия и натрия.

¹⁶ ТЕНАР Луи Жак (1777–1857) — французский химик, автор многочисленных работ в области химии и химической технологии.

¹⁷ АРФВЕДСОН Иоганн Аугуст (1792–1841) — шведский химик. В 1817 г. открыл элемент литий (в форме соединения); в дальнейшем работал над извлечением урана.

¹⁸ Литий был впервые найден в непримечательном минерале, очень похожем на обыкновенный камень.

¹⁹ БУНЗЕН Роберт Вильгельм (1811–1899) — немецкий химик. Совместно с Г. Р. Кирхгофом разработал принципы спектрального анализа; изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, газовую горелку, ледяной калориметр.

²⁰ КИРХГОФ Густав Роберт (1824–1887) — немецкий физик; основные работы посвящены электричеству, механике, оптике, математической физике, теории упругости, гидродинамике и термодинамике.

Франций в 1939 г. открыла Перей²¹, которая обнаружила, что изотоп ^{227}Ac может испускать не только β -, но и α -частицы. При этом он переходит в изотоп неизвестного элемента с порядковым номером 87. Новый элемент получил название в честь Франции — родины первооткрывательницы.

2.5.3. Применение

Металлический литий впервые был использован в коммерческих целях (в виде сплава со свинцом) в 20-е гг. прошлого века для изготовления закаленных подшипников. В настоящее время литий применяют в производстве высокопрочных легких алюминиевых сплавов для строительства самолетов. Литий также образует крайне легкие сплавы с магнием. Например, плотность сплава, содержащего 14% лития, 1% алюминия и 85% магния, составляет всего $1,35 \text{ г/см}^3$. Такие сплавы используют для изготовления бронированных пластин и элементов космических объектов. Кроме того, литий стал эффективным средством для удаления из расплавленных металлов растворенных в них газов. Небольшими добавками лития легируют чугун, бронзы, монель-металл (сплав, выплавляемый из медно-никелевых руд), а также сплавы на основе магния, алюминия, цинка, свинца и некоторых других металлов.

Мелкодисперсный элементарный литий ускоряет реакцию полимеризации изопрена. Расплавленный металлический ^7Li , который имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов, используется в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

Литий-ионные аккумуляторы широко применяются в таких устройствах, как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили. В 2019 году американец Джон Гуденаф, англичанин Стэнли Уиттингем и японец Акира Ёсино получили Нобелевскую премию по химии с формулировкой: «За развитие литий-ионных аккумуляторов».

Пероксид лития, самый легкий из всех пероксидов щелочных элементов, используется в космических аппаратах для получения кислорода.

Промышленное использование металлического натрия связано с его сильными восстановительными свойствами. Не так давно большая часть всего производимого натрия использовалась для получения тетраэтилсвинца PbEt_4 и тетраметилсвинца PbMe_4 (антидетонаторов для бензина) реакцией алкилхлоридов со сплавом натрия и свинца при высоком давлении. Сейчас этот метод синтеза признан крайне

²¹ ПЕРЕЙ (ПЕРЕ) Маргарита (1909–1975) — французский радиохимик. Основные работы посвящены радиохимии и изучению радиоактивности.

опасным для окружающей среды, поэтому его применение быстро сокращается.

Диспергированный натрий, так же как и литий, используют в качестве катализатора при производстве искусственных каучуков и эластомеров.

В настоящее время натрий все более активно применяют в качестве теплообменной жидкости в ядерных реакторах на быстрых нейтронах. Низкая температура плавления натрия, его низкая вязкость и малое сечение поглощения нейтронов в сочетании с чрезвычайно высокой теплоемкостью и теплопроводностью делают его (а также его сплавы с калием) незаменимым материалом в этой области.

Еще одна крупная область применения натрия — производство титана, циркония и других металлов восстановлением их хлоридов.

Небольшую часть промышленно производимого натрия используют для получения его соединений, таких как гидрид натрия NaH , алкоголяты натрия NaOR и пероксид натрия Na_2O_2 .

Соли натрия также очень широко применяются в промышленности: для получения гидроксида натрия, хлора и других реагентов, при производстве моющих средств, красителей и стекла, а также в пищевой промышленности. Гидроксид натрия используют в производстве искусственных волокон, красителей, для очистки нефтепродуктов. Пероксид натрия широко применяют в промышленных целях как отбеливатель для волокон, бумажной пульпы, шерсти и т. д. Реакция пероксида натрия с диоксидом углерода используется для регенерации кислорода в дыхательных аппаратах для подводников и пожарных.

Производство металлического калия является более сложным и энергозатратным процессом, поэтому он вырабатывается в гораздо меньших количествах, чем литий и натрий. Одна из основных областей применения калия — получение надпероксида KO_2 прямым сжиганием металла. Это соединение используется в дыхательных масках как запасной источник кислорода (в шахтах, подводных лодках и космических кораблях). Соли калия применяются также в качестве удобрений.

Металлические рубидий и цезий — компоненты материала катодов для фотоэлементов, фотоэлектрических умножителей и телевизионных электронно-лучевых трубок. Рубидий входит в состав смазочных композиций, используемых в реактивной и космической технике. Пары рубидия применяются в газоразрядных электрических трубках. Кроме того, соединения рубидия входят в состав специальных стекол и керамики.

Цезий используется в атомных стандартах времени. «Цезиевые часы» необыкновенно точны. Их действие основано на переходе между двумя состояниями атома цезия-133 — с параллельной и антипараллельной ориентацией собственных магнитных моментов ядра атома и валентного электрона. Длина волны электромагнитного излу-

чения, возникающего при данном переходе, составляет ровно 3,26 см. С 1967 г. Международная система единиц (СИ) определяет одну секунду как 9 192 631 770 соответствующих периодов колебаний. Изотоп ^{137}Cs используется в медицине и в дефектоскопии.

Характеристики катиона щелочного металла заметно влияют на свойства различных соединений и промышленных материалов. Например, мыло представляет собой соль щелочного металла, которая образуется при нейтрализации щелочью органической кислоты с длинной цепью, такой как стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Калиевые мыла — мягкие и легкоплавкие, поэтому их используют в жидких моющих средствах. Натриевые мыла имеют более высокие температуры плавления и служат основой для твердого мыла. Литиевые мыла имеют еще более высокие температуры плавления, поэтому их используют как загустители для высокотемпературных смазочных масел и смазок; они обеспечивают контакт с металлом в условиях стекания масла.

2.5.4. Биологическое значение

Ионы щелочных элементов играют важную роль в разнообразных биологических процессах: они входят в состав многих ферментов, участвуют в передаче нервных импульсов и т. д.

Натрий и калий регулируют процессы обмена веществ в живых организмах. В организме человека внутри клеток содержится большое количество ионов калия (около 0,12–0,16 моль/л), но относительно мало ионов натрия (0,01 моль/л). Содержание ионов натрия значительно выше во внеклеточной жидкости (около 0,12 моль/л), поэтому ионы калия контролируют внутриклеточную активность, а ионы натрия — межклеточную. Эти ионы не могут заменить друг друга.

Существование градиента концентрации Na^+ и K^+ с внутренней и внешней сторон клеточной мембраны приводит к возникновению разности потенциалов на противоположных сторонах мембраны. Нервные волокна способны передавать импульсы, а мышцы сокращаться именно благодаря существованию в клетке внутреннего отрицательного заряда (по отношению к внешней поверхности мембраны). Таким образом, ионы натрия и калия способствуют передаче нервного импульса, поэтому психическое состояние человека зависит от баланса этих ионов в организме. Концентрацию ионов натрия и калия, задерживаемых и выделяемых через почки, контролируют специальные гормоны.

Ионы калия входят в состав ферментов, которые катализируют транспорт ионов через биомембраны, окислительно-восстановительные и протолитические процессы. Они также служат для поддержа-

ния структуры клеточных стенок и контролируют их состояние. Ион натрия активирует несколько ферментов, которые не может активировать калий, так же как ион натрия не может воздействовать на калийзависимые ферменты. Когда ионы Na^+ и K^+ попадают внутрь клетки, они связываются в соответствии со своей химической активностью с различными лигандами. Роль таких лигандов выполняют макроциклические соединения, модельными аналогами которых можно считать краун-эфиры. Некоторые антибиотики (например, валиномицин) транспортируют ионы K^+ в митохондрии²².

Для работы $(\text{Na}^+ - \text{K}^+)$ -аденозинтрифосфатазы — мембранного фермента, катализирующего гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ), — требуются одновременно ионы натрия и калия. Транспортная АТФ-аза связывает и высвобождает ионы натрия и калия на определенных стадиях ферментативной реакции, поскольку сродство активных центров фермента к ионам натрия и калия по мере протекания реакции изменяется. При этом происходят конформационные изменения фермента, в результате которых катионы натрия и калия принимаются по одну сторону от мембраны, а высвобождаются по другую. Таким образом, одновременно с гидролизом АТФ происходит также селективное перемещение катионов щелочных элементов (работа так называемого **Na—K-насоса**).

Катионы калия крайне важны для жизни растений. Так, рост диких растений часто ограничивается именно доступностью калия.

Щелочные металлы пожароопасны, они требуют особых способов пожаротушения. Эти металлы должны храниться в инертной атмосфере аргона или углеводородов. Поскольку щелочные металлы реагируют с водой крайне бурно (с выделением большого количества теплоты), их остатки растворяют в этаноле.

Радиоактивные изотопы щелочных элементов, прежде всего цезия и франция, вызывают тяжелые заболевания.

Вопросы

2.1. Отметьте место лития в электрохимическом ряду напряжений и в Периодической системе относительно других щелочных элементов. Объясните кажущееся несоответствие, учитывая увеличение размеров катионов щелочных металлов с возрастанием порядкового номера элемента и, следовательно, ослабление связи катионов с их ближним окружением в составе гидратной оболочки.

2.2. Щелочные металлы в свободном виде обычно получают электролизом расплавов их галогенидов или гидроксидов. Укажите, какие

²² Митохондрии — это органеллы (внутриклеточные «органы»), отвечающие за энергетический обмен.

электроды при этом используют, составьте уравнения электрохимических реакций. Объясните, почему свободные щелочные металлы можно получить электролизом водных растворов их солей только при использовании ртутного катода. Предположите роль ртути в этом процессе. Как щелочной металл выделяют из амальгамы?

2.3. Составьте уравнения электрохимических реакций на электродах и запишите общие уравнения электролиза водных растворов: а) фторида калия; б) гидроксида лития; в) сульфата рубидия; г) смеси гидроксида и хлорида натрия.

2.4. Какой из щелочных металлов будет наиболее сильным восстановителем в реакции: а) с кислородом; б) с водой?

2.5. Какие вещества образуются при сгорании щелочных элементов на воздухе? Как эти продукты реагируют: а) с холодной водой; б) с водой при кипячении?

2.6. С сухим азотом литий реагирует только при нагревании, однако в присутствии следов влаги взаимодействие лития с азотом происходит и при комнатной температуре. Предложите возможный механизм участия воды в этой реакции.

2.7. Известно, что многие физико-химические свойства лития больше похожи на свойства магния, чем на свойства его ближайшего аналога из IA-группы — натрия. Рассмотрите проявление диагональной периодичности лития и магния на примерах получения и химических свойств их оксидов, нитридов, гидридов, гидроксидов, карбонатов, фторидов, ортофосфатов, перхлоратов.

2.8. Известно, что гидриды щелочных элементов в твердом состоянии нерастворимы в неполярных органических растворителях, но активно реагируют с водой; в расплаве они подвергаются электролизу, а в газообразном состоянии находятся в виде молекул МН. Какому типу химической связи соответствуют свойства этих гидридов?

3 Элементы группы IIA (2): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

3.1. Общая характеристика

3.1.1. Строение атомов. Изотопы

Во IIA-группе (2-й группе) Периодической системы находятся элементы бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Кальций, стронций, барий и радий имеют общее групповое название — **щелочноземельные элементы**²³, поскольку оксиды кальция, стронция и бария при обработке водой образуют щелочи. Однако часто щелочноземельными элементами называют все элементы группы.

На верхнем энергетическом уровне атомов этих элементов находятся два *s*-электрона (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Свойства атомов элементов группы IIA

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Электронная формула	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Атомный радиус, пм	113	160	197	215	217	223
Первая энтальпия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	899	738	590	549	503	509
Вторая энтальпия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1757	1451	1145	1064	965	972
Электроотрицательность по Полингу	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,97
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97

²³ *Землями* алхимики называли труднорастворимые оксиды: оксид магния — горькозем, оксид алюминия — глинозем, диоксид кремния — кремнезем и т. д.

У бериллия известен один стабильный изотоп, у магния и стронция их по три, у кальция — шесть, а у бария — 7. Все изотопы радия неустойчивы (радиоактивны). Наиболее долгоживущий изотоп ^{226}Ra (период полураспада 1600 лет) входит в состав природного ряда ^{238}U (массовые числа нуклонов в этом ряду отвечают формуле $4n - 2$).

3.1.2. Свойства атомов

Вниз по группе радиусы атомов закономерно возрастают, а значения энтальпии ионизации атомов и электроотрицательности уменьшаются (см. табл. 3.1). По сравнению со щелочными элементами первые энтальпии ионизации атомов существенно выше, тогда как вторые энтальпии ионизации ниже. Это свидетельствует о склонности элементов IIA-группы к образованию двухзарядных катионов. Действительно, у элементов IIA-группы в принципе возможны степени окисления +I и +II, но устойчивы только соединения со степенью окисления +II.

Электроотрицательность бериллия существенно выше, чем у магния и других элементов IIA-группы. Такое значение характерно для элементов, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства.

Химические связи в соединениях элементов IIA-группы менее полярны, чем в соединениях щелочных элементов. Это особенно заметно в случае бериллия, для которого не характерно образование ионных связей; его соединения с анионами кислот представляют собой полимеры или комплексы с ковалентными связями. В результате уменьшения склонности к формированию ионных связей элементы IIA-группы легче, чем щелочные элементы, образуют комплексные соединения, прочность которых уменьшается при переходе от бериллия к барию (координационные числа при этом возрастают от 4 до 8). Большинство соединений элементов IIA-группы, так же как и щелочных элементов, бесцветны, поскольку для катионов этих элементов в обычных условиях (при комнатной температуре) электронные переходы не характерны.

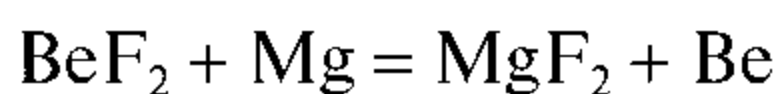
Электронные переходы в атомах элементов IIA-группы, которые происходят при нагревании их соединений, сопровождаются поглощением электромагнитного излучения видимой области спектра. Это приводит к окрашиванию пламени в характерные цвета: для кальция — в оранжево-красный, для стронция — в карминово-красный, для бария — в зеленый.

3.2. Простые вещества

3.2.1. Получение

Получение элементов IIА-группы в виде простых веществ возможно осуществить электрохимическими и химическими методами восстановления их соединений.

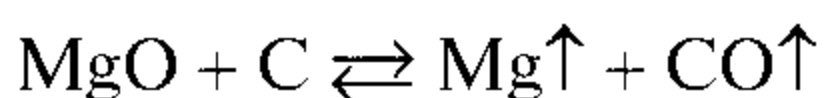
Для выделения металлического бериллия его оксид или гидроксид сначала переводят в хлорид или фторид. Металл получают электролизом расплавленных смесей хлоридов бериллия и щелочных элементов или металлотермическим действием магния на фторид бериллия при температуре $\sim 1300^\circ\text{C}$:



Для получения заготовок и изделий из бериллия в основном используют методы порошковой металлургии.

Магний производят в больших количествах электролизом расплава смеси хлоридов магния, калия и натрия, а также химическим восстановлением из оксида. Для электролитического процесса используют либо расплавленный безводный хлорид магния (при 750°C), либо, при более низкой температуре, гидратированный хлорид магния, который предварительно выделяют из морской воды. Содержание хлорида магния в расплаве составляет 5–8%. При снижении концентрации уменьшается практический выход магния, а при ее повышении увеличивается расход электроэнергии. Процесс проводят в специальных ваннах-электролизерах. Расплавленный магний всплывает на поверхность ванны, откуда его время от времени выбирают вакуум-ковшом и затем разливают по формам.

В кремнийтермическом процессе получения магния прокаленный доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ восстанавливают ферросилицием при пониженном давлении и температуре 1150°C . В качестве восстановителя применяют также карбид кальция (при $1280\text{--}1300^\circ\text{C}$) или углерод (выше 2100°C):



Образующую смесь монооксида углерода и паров магния необходимо быстро охлаждать инертным газом для предотвращения обратной реакции.

Металлический кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция — побочного продукта в процессе Сольве (также часто используют хлорид кальция, полученный при взаимодействии карбоната кальция с соляной кислотой).

Металлический стронций получают электролизом смеси расплавленных хлорида стронция (85%) и хлорида калия или аммония (15%) на никелевом или железном катоде при 800 °С. Стронций, полученный этим методом, обычно содержит 0,3–0,4% калия. Часто используют высокотемпературное восстановление оксида стронция алюминием:



При металлотермическом восстановлении оксида стронция кремнием или ферросилицием процесс ведут при 1000 °С в вакууме (в стальной трубке). Хлорид стронция восстанавливают металлическим магнием в атмосфере водорода.

Аналогичные методы используют для получения бария.

Так как температуры кипения образующихся металлов не очень высоки, их очищают перегонкой. При хранении на воздухе кальций, стронций и барий разрушаются. Эти металлы хранят под обезвоженным маслом или керосином.

3.2.2. Физические свойства

В чистом виде металлы IIA-группы имеют серебристо-белый цвет. Все они, кроме бериллия, очень мягкие. Температуры плавления и кипения вниз по группе изменяются немонотонно — они уменьшаются от бериллия к магнию и от кальция к барию (табл. 3.2). Это обусловлено изменением типа кристаллической структуры. Металлы IIA-группы плавятся и кипят при более высокой температуре, чем щелочные металлы, и имеют бóльшую плотность. Тем не менее эти металлы, так же как и щелочные, относят к числу легких (плотность бериллия, магния и кальция не превышает 2 г/см³).

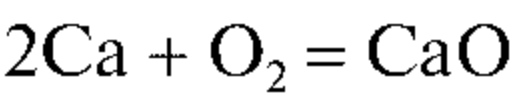
Таблица 3.2

Физические свойства элементов группы IIA

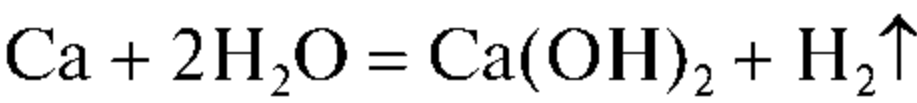
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т. пл., °С	1287	650	842	768	727
Т. кип., °С	2471	1105	1495	1390	1637
ρ, г/см³	1,816	1,74	1,54	2,63	3,780

3.2.3. Химические свойства

Щелочноземельные металлы химически весьма активны. На воздухе они быстро окисляются, например:



Барий самовоспламеняется при диспергировании на воздухе. При этом образуется не только оксид бария BaO, но и пероксид BaO₂. Щелочноземельные металлы также активно взаимодействуют с водой:



Бериллий и магний обладают меньшей активностью. При контакте с воздухом поверхность этих металлов окисляется и покрывается тонкой пленкой инертного оксида, которая защищает их от дальнейшего разрушения (происходит так называемая **пассивация**). Бериллий полностью окисляется кислородом воздуха только при температуре выше 800 °С, а магний в виде порошка или ленты загорается на воздухе ослепительно-ярким пламенем при температуре выше 400 °С.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы — сильные восстановители. Стандартные электродные потенциалы пар M²⁺/M для всех элементов IIА-группы, кроме бериллия, близки к соответствующим значениям для щелочных элементов (табл. 3.3). Это обусловлено прежде всего высокими энтальпиями гидратации катионов M²⁺, образующихся в водном растворе после окисления металлов.

Таблица 3.3

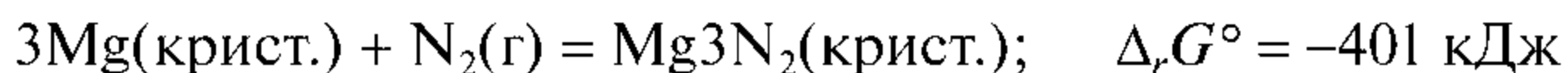
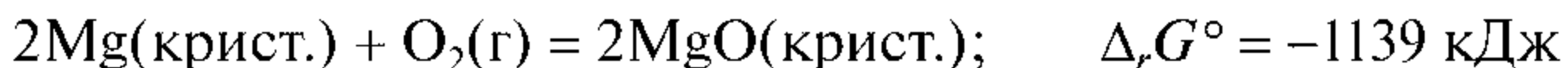
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар M²⁺/M

Элемент	φ°, В
Be	–1,847
Mg	–2,370
Ca	–2,864
Sr	–2,888
Ba	–2,905

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы взаимодействуют со многими неметаллами. Все они, кроме бериллия, реагируют при нагревании с водородом, образуя гидриды (магний вступает в эту реакцию при высоком давлении и в присутствии катализатора MgI₂). При нагревании все металлы IIА-группы легко окисляются галогена-

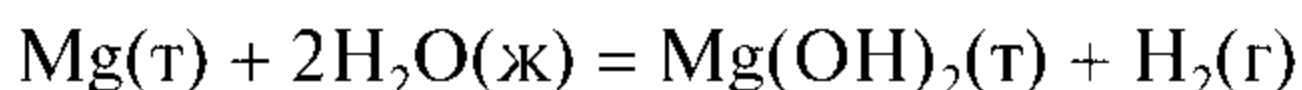
ми, серой и азотом. С углеродом при повышенной температуре они образуют карбиды различного состава, например Be_2C , Mg_2C_3 , MC_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Магний при сжигании на воздухе взаимодействует как с кислородом, так и с азотом. В результате образуется смесь оксида и нитрида магния:



Бериллий не реагирует с водой даже при температуре красного каления, несмотря на то что соответствующее значение разности стандартных потенциалов восстановления достаточно высоко. Это связано с пассивацией металла (при контакте с водой его поверхность покрывается прочной оксидной пленкой).

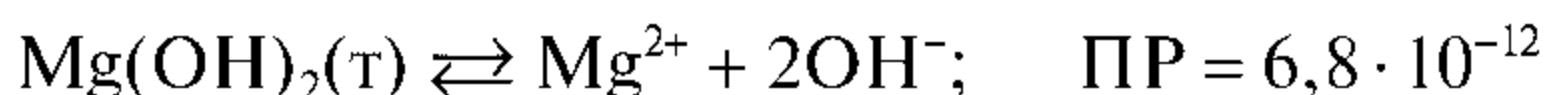
Для реакции с участием магния



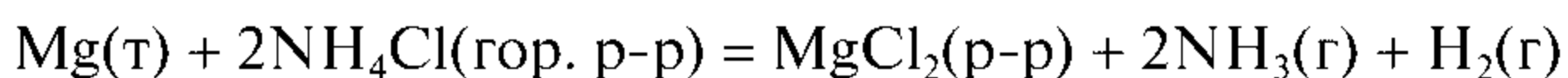
значение $\Delta\varphi^\circ = 1,861 \text{ В}$. Изменение стандартной энергии Гиббса для этой реакции равно

$$\Delta G^\circ = -834 - 2 \cdot (-237) = -360 \text{ кДж}$$

Тем не менее магний не взаимодействует с холодной водой, поскольку поверхность металла также пассивируется — покрывается пленкой малорастворимого гидроксида. Скорость диффузии молекул воды через слой гидроксида магния при комнатной температуре мала. Однако при повышении температуры скорость движения молекул воды увеличивается. Кроме того, растворимость гидроксида магния повышается, и защитная пленка становится тоньше. В кипящей воде реакция становится осуществимой, поскольку выделяющиеся в ходе реакции пузырьки водорода разрушают пленку гидроксида магния, обнажая реакционноспособный металл. После окончания реакции образуется насыщенный раствор гидроксида магния ($\text{pH} \sim 10,3$), в котором устанавливается равновесие

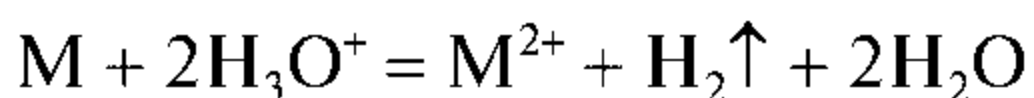


В слабокислой среде пленка основного гидроксида на поверхности магния неустойчива, поэтому под действием горячего концентрированного раствора хлорида аммония магний также растворяется:



Щелочноземельные металлы реагируют с водой уже при комнатной температуре.

Металлы группы IIA (как и IA) легко реагируют с кислотами с образованием солей:



Реакция не идет только в тех случаях, когда образуются малорастворимые соли — они пассивируют металл, препятствуя его дальнейшему растворению.

Металлический бериллий быстро растворяется в водном растворе NH_4HF_2 :



Протеканию реакции способствует образование устойчивого комплексного соединения. Эту реакцию используют в промышленности для получения безводного BeF_2 и очистки бериллия.

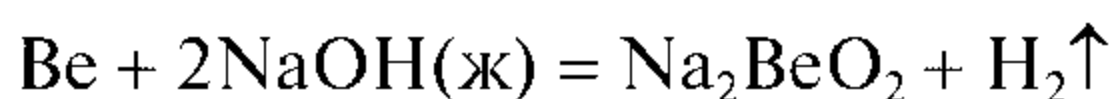
Действие концентрированной азотной кислоты на бериллий и магний приводит к их пассивации. Щелочноземельные металлы взаимодействуют с HNO_3 , восстанавливая ее преимущественно до катиона аммония либо до различных оксидов азота:



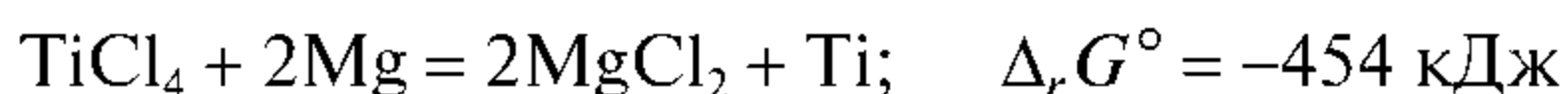
Со щелочами магний и щелочноземельные металлы не взаимодействуют. Амфотерный бериллий активно реагирует с растворами щелочей:



При взаимодействии с расплавом щелочи при 400–500 °C образуются диоксобериллаты:



Для всех металлов группы IIA (особенно для магния) характерны высокотемпературные реакции с оксидами (например, с B_2O_3), в ходе которых образуются оксиды элементов IIA-группы и соответствующие простые вещества. Процессы получения металлов, основанные на восстановлении их оксидов и галогенидов магнием, называют **магниетермией** (или магнийтермией). Магниетермию используют, в частности, для промышленного производства титана — очищенный $TiCl_4$ восстанавливают расплавленным магнием при 740–780 °C в инертной атмосфере:



Щелочноземельные металлы, так же как и щелочные, растворяются в жидком аммиаке с образованием электропроводных растворов

темно-синего цвета, содержащих сольватированные катионы и электроны. При испарении аммиака кристаллизуются комплексы состава $[M(NH_3)_6]$, которые постепенно превращаются в амиды $M(NH_2)_2$.

При высоких температурах металлы реагируют с аммиаком с образованием соответствующих нитридов и водорода (в случае бериллия и магния) либо гидридов кальция, стронция, бария.

3.3. Соединения

3.3.1. Кислородные соединения

Известно несколько типов кислородных соединений элементов IIA-группы. Все металлы этой группы образуют оксиды состава MO — термически устойчивые соединения с высокими и сравнительно близкими по величине температурами плавления (табл. 3.4). Эти оксиды можно получить сжиганием соответствующих металлов в кислороде или термическим разложением их карбонатов, гидроксидов, нитратов и других солей.

Таблица 3.4

Свойства оксидов элементов группы IIA

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	–609	–602	–635	–591	–548
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	–580	–569	–604	–560	–520
Т. пл., °C ²⁴	2507	2832	2627	2665	1913
Т. кип., °C	4260	3600	2850	~3000	~2000

Оксид бериллия (наиболее электроотрицательного из всех элементов IIA-группы) относится к амфотерным; оксиды остальных элементов — основны́е. Химическая активность оксидов возрастает сверху вниз по группе (от бериллия к барию).

Непрокаленный оксид бериллия гигроскопичен (адсорбирует до 34 масс. % воды). При температуре выше 1000 °C оксид бериллия реагирует с парами воды с образованием газообразного гидроксида. Оксид бериллия, прокаленный при температуре 500 °C и ниже, легко взаимодействует с кислотами и труднее с растворами щелочей. После прокаливания при температуре выше 727 °C BeO реагирует только со

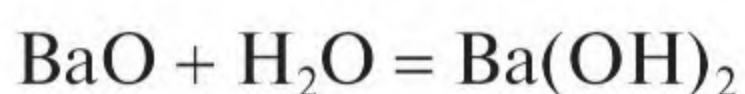
²⁴ Точность определения температуры составляет ±30 °C.

фтороводородной кислотой, горячей концентрированной серной кислотой и с расплавами щелочей. Оксид бериллия устойчив к воздействию расплавленных металлов (лития, натрия, калия, никеля и железа).

Реакционная способность оксида магния также зависит от температуры его получения. Оксид магния, прокаленный при 500–700 °С, активно реагирует с разбавленными кислотами и водой (с образованием соответствующих солей или гидроксида магния), поглощает диоксид углерода и водяной пар из воздуха. Оксид магния, полученный при 1200–1600 °С, отличается высокой кислото- и водостойкостью.

Оксиды магния и щелочноземельных элементов со щелочами не реагируют.

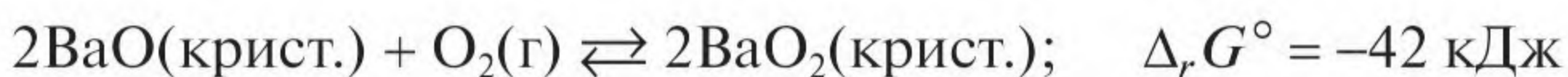
Оксиды щелочноземельных элементов взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов:



Эти оксиды поглощают из воздуха не только пары воды, но и диоксид углерода:

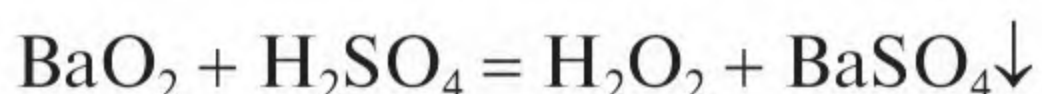
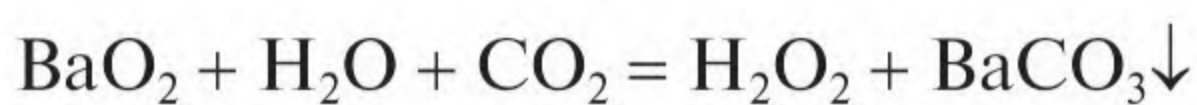


При осторожном нагревании оксида бария в присутствии кислорода образуется пероксид бария, устойчивый при температуре ниже 600 °С:



При температуре выше 800 °С он разлагается с образованием оксида бария и кислорода. Таким образом, используя эти реакции, можно выделять чистый кислород из атмосферного воздуха без использования сложного низкотемпературного оборудования.

Пероксид бария малорастворим в воде; в кислой среде он гидролизуется с образованием пероксида водорода (реакцию используют для лабораторного получения H_2O_2):



Устойчивость пероксидов MO_2 уменьшается вверх по группе (от бария к магнию). Пероксид бериллия вообще не был получен. MO_2 получают действием пероксида водорода на гидроксиды соответствующих элементов. При получении пероксида магния концентрация пероксида водорода должна быть не менее 30% (10 моль/л).

Для щелочноземельных элементов были получены также кристаллические надпероксиды состава $\text{M(O}_2)_2$, а для стронция и бария — озониды $\text{M(O}_3)_2$, однако эти соединения крайне неустойчивы.

3.3.2. Гидроксиды

Вниз по группе растворимость гидроксидов $M(OH)_2$ постепенно увеличивается; гидроксид бария уже относят к щелочам — хорошо растворимым сильным основаниям (табл. 3.5).

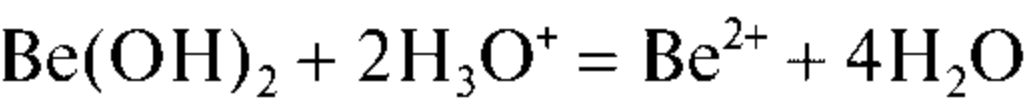
Таблица 3.5

Свойства гидроксидов элементов IIA-группы

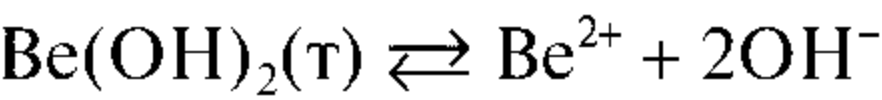
	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	–903	–925	–985	–957	–943
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	–816	–834	–897	–867	–854
Т. пл., °С	200 (с разл.)	480 (с разл.)	520 (с разл.)	460	408
V_s при 20 °С, г/100 г воды	—	—	0,160	0,81	3,89
ПР	$8,0 \cdot 10^{-23}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—

В ряду гидроксидов элементов IIA-группы (от бериллия к барию) наблюдается усиление основных свойств.

Малорастворимый гидроксид бериллия амфотерен. Он вступает в реакции как с кислотами, так и со щелочами. При этом образуются соли, которые содержат бериллий в составе катиона или аниона соответственно:



В обоих случаях происходит смещение равновесия вправо:

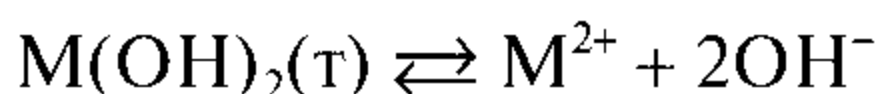


При добавлении кислоты катионы оксония нейтрализуют гидроксид-ионы в насыщенном растворе, понижая их концентрацию. При достаточной концентрации катионов оксония растворяется весь осадок. В щелочном растворе избыток гидроксид-ионов связывает катионы бериллия в растворимые гидроксокомплексы $[Be(OH)_4]^{2-}$, поэтому при достаточном количестве ионов OH^- осадок также растворяется.

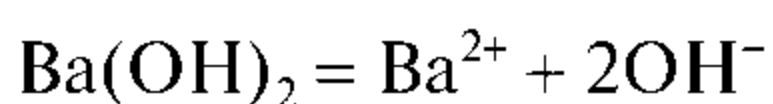
Гидроксокомплексы магния можно получить лишь при длительном взаимодействии его гидроксида с горячими концентрированными-

ми растворами щелочей. Щелочноземельные элементы гидроксокомплексов не образуют.

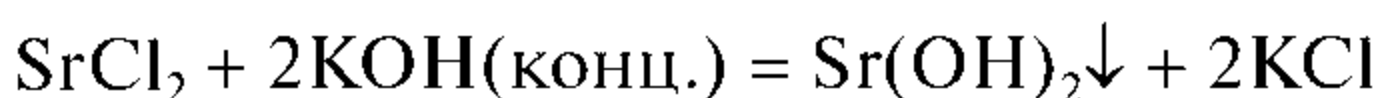
Несмотря на малую растворимость гидроксидов магния, кальция и стронция, их насыщенные растворы имеют щелочную среду. Это связано с появлением заметного количества гидроксид-ионов при установлении в системе фазового равновесия:



Достаточно хорошо растворимый гидроксид бария в водном растворе диссоциирует полностью (аналогично гидроксидам щелочных элементов):

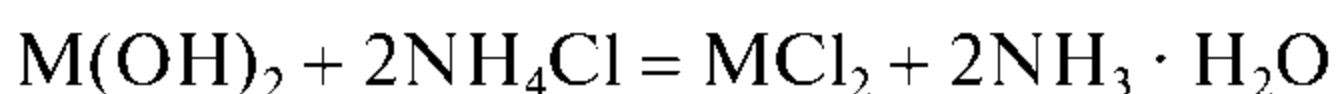


Способы получения гидроксидов элементов IIА-группы также определяются их растворимостью в воде и кислотно-основными свойствами. Так, гидроксид бария получают действием воды на металлический барий, его оксид или сульфид (при нагревании). Гидроксиды магния, кальция и стронция выпадают в осадок при действии на водные растворы их солей растворов КОН или NaOH в условиях, исключающих контакт реагентов с диоксидом углерода (для предотвращения образования примеси малорастворимых карбонатов). В случае стронция необходимо использовать концентрированные растворы щелочей:



Гидроксид бериллия выделить таким способом сложно, так как он легко реагирует даже с небольшим избытком щелочи. Для получения гидроксида бериллия на его соль действуют раствором аммиака. В таком растворе концентрация гидроксид-ионов оказывается недостаточной для образования гидроксокомплексов.

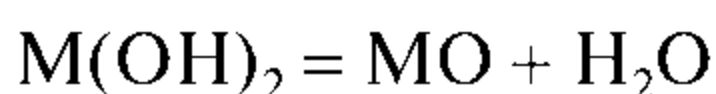
Поскольку растворимость гидроксида бериллия крайне мала, его нельзя перевести в раствор действием солей аммония. Для других малорастворимых гидроксидов элементов IIА-группы это оказывается возможным:



Растворение происходит потому, что в ходе гидролиза солей аммония образуются катионы оксония и среда в растворе становится кислой:



Гидроксиды всех элементов IIА-группы термически неустойчивы и при нагревании разлагаются:

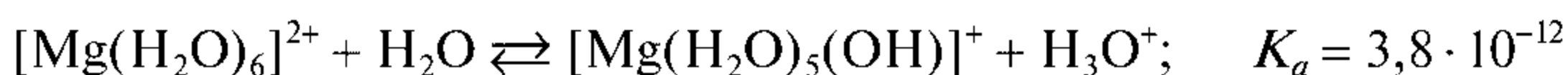
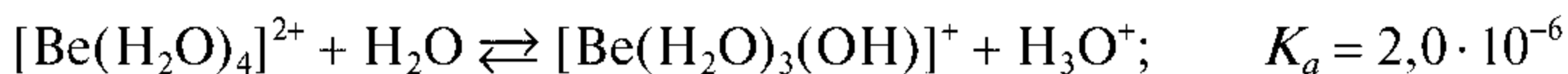


3.3.3. Соли

Большинство солей магния легко растворяются в воде; малорастворимы лишь его фторид, карбонат и ортофосфат. Среди солей щелочно-земельных элементов, наоборот, хорошо растворимы только нитраты, перхлораты, ацетаты и некоторые другие. Большая часть солей этих металлов малорастворимы в воде; соответственно, их легко получить реакциями ионного обмена.

Многие растворимые соли элементов IIA-группы образуют устойчивые кристаллогидраты. Безводные соли магния и кальция активно поглощают пары воды из воздуха, что позволяет использовать их в качестве осушителей. Например, благодаря относительно высокой энергии гидратации катиона магния безводный перхлорат магния (так называемый ангидрон) — крайне эффективный осушитель, близкий по свойствам к P_4O_{10} , но способный к регенерации при нагревании. Безводный хлорид кальция также относится к сильным водоотнимающим средствам; он поглощает воду вследствие комплексообразования и последующего растворения гидратированного комплексного соединения в гидратной воде. Однако безводный хлорид кальция нельзя использовать для осушения аммиака, поскольку в этом случае образуется аммиачный комплекс кальция.

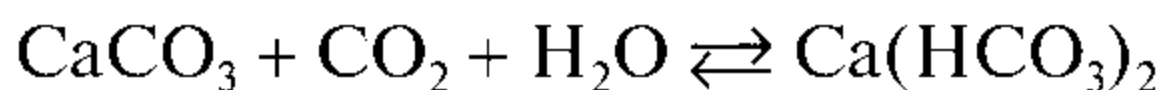
Гидратированные катионы (аквакатионы) бериллия и магния проявляют в водных растворах свойства слабых кислот:



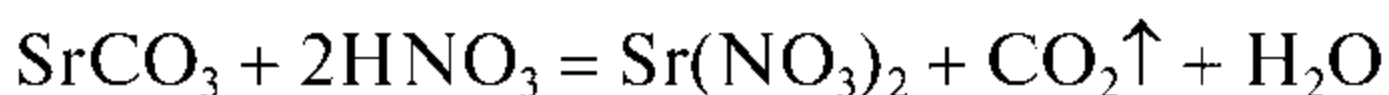
Катионы щелочноземельных элементов в обмене протонами не участвуют.

При взаимодействии водных растворов солей бериллия с растворимыми карбонатами образуется гидрокарбонат бериллия $Be_x(OH)_y(CO_3)_z$ — соединение переменного состава, которое при действии растворимых карбонатов легко переходит в соответствующие комплексные соединения, например $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$.

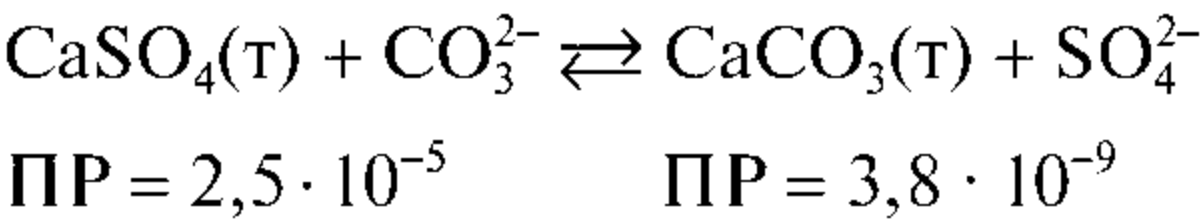
Малорастворимые карбонаты магния и щелочноземельных элементов известны только в безводном виде. В присутствии избытка диоксида углерода и воды карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты, а при кипячении происходит обратный процесс:



С кислотами карбонаты и гидрокарбонаты взаимодействуют с выделением диоксида углерода и образованием соответствующих солей:



Карбонат кальция — одна из наименее растворимых солей кальция. Он может быть осажден даже из насыщенных растворов других малорастворимых солей, например сульфата кальция: равновесие в системе, состоящей из осадков сульфата и карбоната кальция и насыщенного раствора этих солей в воде, смещено в сторону образования менее растворимого карбоната кальция:



При нагревании карбонаты магния и щелочноземельных элементов, не плавясь, разлагаются:



Термическая устойчивость карбонатов вниз по группе увеличивается (табл. 3.6). Это связано с ростом радиуса катиона, что приводит к уменьшению деформации окружающих анионов.

Таблица 3.6

Температуры разложения карбонатов магния и щелочноземельных элементов (при $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$)

Соль	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
Т. разл., °С	540	900	1290	1360

Сульфаты бериллия и магния хорошо растворимы в воде, тогда как сульфаты щелочноземельных элементов, особенно бария, — мало растворимы. Взаимодействие с сульфат-ионом — качественная реакция для обнаружения катиона бария.

Наиболее распространенной формой сульфата кальция является дигидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (широко известный гипс, а также алебастр — компактная, массивная, мелкозернистая форма, напоминающая мрамор). Кроме того, существует безводный CaSO_4 (ангидрит). После прокаливании при 150–165 °С гипс теряет примерно 2/3 кристаллизационной воды и образует полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, известный также как строительный алебастр, или парижская штукатурка (так как первоначально его получали из гипса, добытого на Монмартре). Нагревание при более высокой температуре (свыше 200 °С) приводит к образованию безводного сульфата кальция.

При нагревании сульфаты бериллия и магния плавятся без разложения; плавление сульфатов щелочноземельных элементов сопровождается частичным разложением.

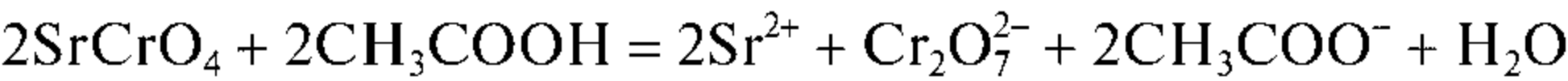
Растворимость сульфатов и хроматов щелочноземельных металлов вниз по группе монотонно уменьшается (табл. 3.7).

Таблица 3.7

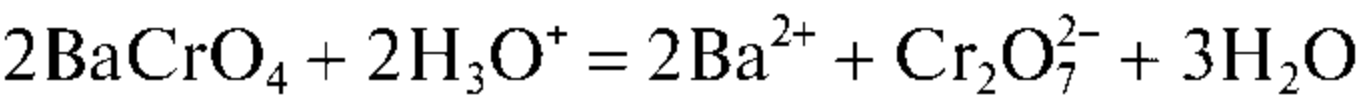
**Значения произведения растворимости для сульфатов
и хроматов щелочноземельных элементов**

Соль	ПР	Соль	ПР
CaSO ₄	2,5 · 10 ⁻⁵	CaCrO ₄	7,1 · 10 ⁻⁴
SrSO ₄	3,2 · 10 ⁻⁷	SrCrO ₄	2,7 · 10 ⁻⁵
BaSO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰	BaCrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰
RaSO ₄	4,3 · 10 ⁻¹¹		

Дихроматы всех элементов IIA-группы хорошо растворимы в воде. Эти соли образуются при действии кислот на хроматы. Переход хромата стронция в дихромат происходит даже при взаимодействии со слабыми кислотами, например уксусной:



Менее растворимый хромат бария удастся превратить в дихромат только действием растворов сильных кислот, в которых концентрация катионов оксония достаточно высока:



Этот способ можно использовать для разделения катионов стронция и бария при их совместном присутствии в растворе. Сначала осаждают хроматы стронция и бария, затем к осадку добавляют уксусную кислоту. После этого раствор, содержащий катионы стронция, отделяют фильтрованием от нерастворенного осадка хромата бария.

Из всех нитратов элементов IIA-группы в безводном состоянии кристаллизуется только Ba(NO₃)₂, а остальные образуют кристаллогидраты.

Нитраты бериллия и магния при нагревании разлагаются до начала плавления. В отличие от них, нитраты щелочноземельных элементов сначала плавятся, а только потом разлагаются. При термическом разложении нитратов щелочноземельных элементов сначала образуются нитриты соответствующих металлов, которые затем превращаются в оксиды металла и азота. Нитраты бериллия и магния сразу разлагаются до оксидов.

3.3.4. Галогениды

Галогениды элементов IIA-группы (кроме фторидов) хорошо растворимы в воде. Галогениды бериллия, по сути, относятся к ковалентным соединениям. Для галогенидов остальных элементов этой группы вклад ионной составляющей достаточно высок.

Безводные галогениды бериллия невозможно получить обменными реакциями в водных растворах вследствие образования гидратов, таких как $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{F}_2$. При попытках дегидратации этих соединений происходит их гидролиз. Поэтому основной способ получения BeF_2 — термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Фторид бериллия представляет собой стекловидный материал, который кристаллизуется с большим трудом. Его структура похожа на структуру кварцевого стекла (диоксида кремния SiO_2). Она представляет собой неупорядоченную сетку из атомов бериллия ($\text{КЧ} = 4$), связанных мостиками из атомов фтора. Фторид бериллия, подобно кварцу, существует в низкотемпературной α -форме, которая при 227°C переходит в β -форму. При температуре выше 270°C BeF_2 полностью кристаллизуется, образуя структуру, схожую с кристаллическим кварцем. Можно также получить полиморфы BeF_2 со структурой типа кристобалита и тридимита.

Структура фторобериллатов, которые образуются при взаимодействии BeF_2 с фторидами щелочных элементов и аммония, аналогична структуре соответствующих силикатов. В газовой фазе фторид бериллия существует в виде мономеров.

Хорошая растворимость фторида бериллия связана, предположительно, с очень высокой энтальпией сольватации иона бериллия (при образовании $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).

Фторид кальция CaF_2 , природный минерал флюорит, — один из немногих источников фтора (наряду с фторапатитами). Белый тугоплавкий (т. пл. 1418°C) фторид кальция малорастворим в воде, поэтому его используют для количественного определения. Другие ионные фториды также тугоплавки и малорастворимы в воде.

Хлориды элементов IIА-группы на воздухе обводняются (расплавляются); они имеют относительно низкие температуры плавления ($715\text{--}960^\circ\text{C}$). Эти соединения хорошо растворимы в воде и в спиртах; в водном растворе образуют многочисленные кристаллогидраты. Температура плавления эвтектики в системе $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ составляет -55°C .

Безводный хлорид бериллия удобно получать из соответствующего оксида. Для этого на смесь оксида бериллия и углерода действуют хлором при температуре $650\text{--}1000^\circ\text{C}$. Хлорид бериллия можно также получить прямым высокотемпературным хлорированием металлического бериллия либо карбида бериллия Be_2C . Эти же реакции используют для получения бромида и иодида бериллия.

Хлорид бериллия BeCl_2 имеет необычную цепочечную структуру с мостиковыми атомами хлора (рис. 3.1). В образовании связей участвуют s -, p_x -, p_y - и p_z -орбитали атома бериллия. В газовой фазе BeCl_2 образует димеры с sp^2 -гибридизацией. Их постепенная диссоциация на линейные мономеры с sp -гибридизацией продолжается до 900°C .

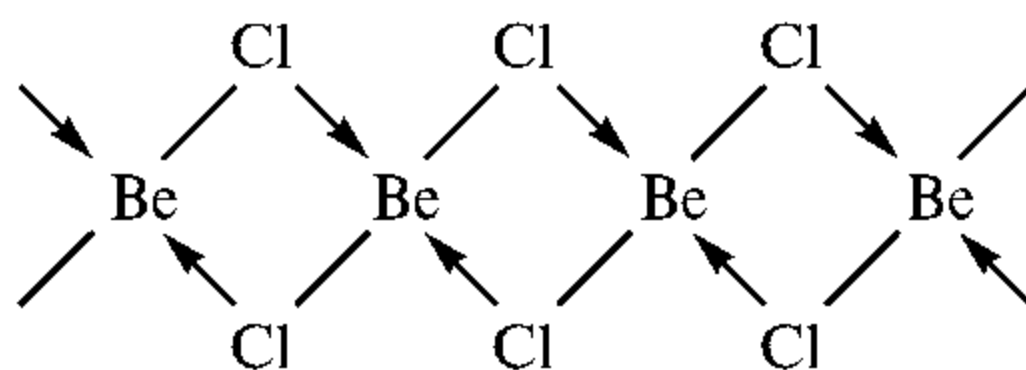


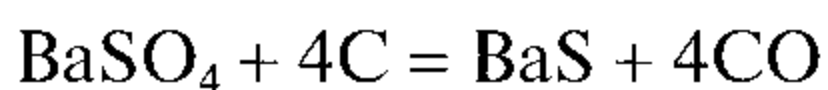
Рис. 3.1. Строение хлорида бериллия

Бромиды и иодиды бериллия похожи по свойствам на хлорид, однако для них характерны более низкие температуры плавления и еще бóльшая растворимость в воде, спиртах и эфирах. Бромид магния образует разнообразные кристаллосольваты, такие как $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$), $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{Me}_2\text{CO}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, а также многочисленные аммины с общей брутто-формулой $\text{MgBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 2-6$).

В газовой фазе мономерные молекулы галогенидов бериллия и магния, а также некоторых галогенидов кальция, практически линейны (что соответствует *sp*-гибридизации орбиталей центрального атома). Однако остальные галогениды щелочноземельных элементов MNaI_2 изогнуты — их валентный угол составляет от $\sim 105^\circ$ (например, для BaI_2) до 145° (для Ca). Несмотря на то что молекулы в газовой фазе весьма подвижны и ошибки в определении валентных углов довольно велики ($\pm 10^\circ$), их значения однозначно указывают на то, что равновесная геометрия MNaI_2 нелинейна.

В ряду фторидов элементов IIA-группы возрастающий размер атома металла приводит к увеличению его координационного числа от четырех (для Be) до шести (Mg) и восьми (Ca, Sr, Ba). Флюорит CaF_2 представляет собой стандартный структурный тип трехмерной кристаллической решетки. Атом кальция характеризуется кубической координацией восемью атомами фтора, а атом фтора — тетраэдрической координацией четырьмя атомами кальция. Можно сказать, что тетраэдрические полости гранецентрированной кубической решетки кальция заняты атомами фтора. Другие галогениды (хлориды, бромиды, иодиды) не имеют трехмерных структур. Галогениды бериллия образуют цепочки, а галогениды других элементов стремятся к формированию слоистых структур. В уникальной кристаллической структуре иодида стронция $\text{KCh}_{\text{Sr}} = 7$.

Сульфиды элементов IIA-группы можно получить не только непосредственно из металлов, но и, при высокой температуре, из их соединений:



В воде эти соединения растворяются плохо, при этом они частично разлагаются в ходе реакции гидролиза. Необратимому гидролизу подвергаются только сульфиды бериллия и магния.

Сульфиды щелочноземельных элементов, которые содержат в малых количествах примеси тяжелых металлов, обладают светонакопительным эффектом, излучая красное, оранжевое, голубое или зеленое свечение в темноте. Они входят в состав специальных светящихся красок, которые называют фосфорами.

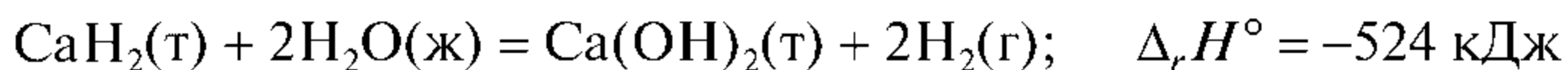
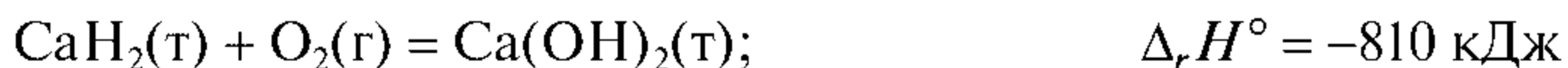
3.3.5. Бинарные соединения

Бинарные соединения элементов IIА-группы — гидриды, нитриды, фосфиды — чаще всего получают прямым синтезом из простых веществ. В бинарных соединениях щелочноземельные элементы всегда имеют степень окисления +II, а неметаллы — отрицательные степени окисления. Соединения элементов IIА-группы с углеродом, азотом и фосфором подвергаются необратимому гидролизу с образованием соответствующих гидроксидов.

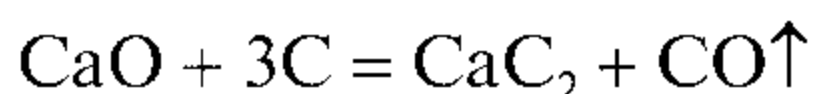
Гидриды магния, кальция, стронция и бария состава MH_2 образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Гидрид бериллия BeH_2 термодинамически неустойчив: для твердого гидроксида бериллия $\Delta_f G^\circ = 16$ кДж/моль. Это соединение синтезируют косвенным путем — из хлорида бериллия и гидроксида лития.

Водородные соединения щелочноземельных элементов имеют ионную кристаллическую решетку. Гидриды бериллия и магния — полимеры с мостиковыми атомами водорода. Координационное число бериллия и магния в них равно четырем. Такое строение приводит к резкому снижению термической устойчивости соединений (по сравнению с ионными гидроксидами). Гидрид бериллия при нагревании до $250^\circ C$ начинает разлагаться, теряя водород. В условиях комнатных температур это соединение умеренно устойчиво в воздухе и воде, но быстро разрушается под действием кислот; при этом происходит реакция конмутации с образованием молекулярного водорода.

Гидриды магния и щелочноземельных элементов легко окисляются кислородом воздуха и водой. Эти реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты:



Бинарные соединения элементов IIА-группы (например, карбиды) можно получить как из самих металлов, так и, при высокой температуре, из их соединений:



Поскольку состав карбидов разных элементов IIА-группы неодинаков, при их гидролизе выделяются углеводороды с различным строе-

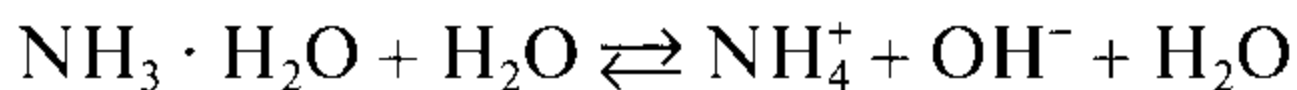
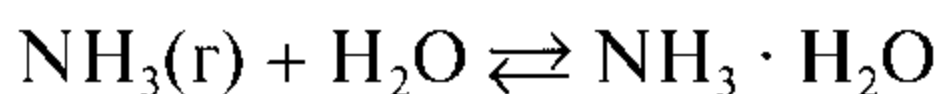
нием. Например, гидролиз карбида кальция приводит к образованию ацетилена, а карбида бериллия — к образованию метана:



При гидролизе бинарных нитридов образуется гидрат аммиака:



Если гидролиз нитрида магния проводить в щелочной среде, образуется не гидрат аммиака, а газообразный аммиак. Это связано с тем, что в щелочной среде равновесия



сдвигаются влево и растворимость аммиака резко понижается.

Гидролиз нитрида магния в кислой среде приводит к образованию катионов магния и аммония:



3.3.6. Комплексные соединения

Для элементов IIA-группы образование комплексов более характерно, чем для щелочных металлов. Особенно много комплексов образует бериллий, атом которого проявляет склонность к образованию ковалентных связей. В водном растворе бериллий входит в состав аквакатиона $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ в кислой среде или в состав гидроксоаниона $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ в щелочной среде. В присутствии избытка галогенид-ионов образуются ацидокомплексы, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$. Хлорид и другие галогениды бериллия также можно рассматривать как полиядерные комплексные соединения, в которых $\text{KЧ}_{\text{Be}} = 4$. В кристаллах хлорида бериллия содержатся бесконечные цепочки с мостиковыми атомами хлора. В газовой фазе (при температуре кипения) присутствует ~20% димерных молекул Be_2Cl_4 .

Поскольку атом бериллия обычно имеет координационное число, равное четырем, геометрия его комплексов — тетраэдрическая. Такие комплексы проявляют оптическую активность, в частности, при наличии асимметрических бидентатных лигандов типа бензоилацетонат-иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3^-$.

Известно много сольватов солей бериллия с молекулами различных органических растворителей. Например, хлорид бериллия хорошо растворяется в диэтиловом эфире и образует кристаллический комплекс состава $[\text{BeCl}_2\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (рис. 3.2).

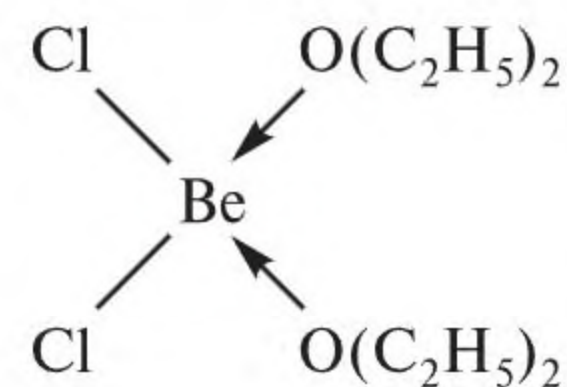


Рис. 3.2. Строение комплекса $[\text{BeCl}_2\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$

Более сильные σ -доноры, такие как H_2O или NH_3 , при взаимодействии с хлоридом бериллия образуют комплексы состава $[\text{BeL}_4]\text{Cl}_2$.

Среди устойчивых комплексов бериллия с ацидолигандами особенно интересны карбоксилатные (в том числе оксид-карбоксилатные) комплексы бериллия. Так, при действии уксусной кислоты на гидроксид или оксид бериллия образуется ацетатный комплекс бериллия — молекулярное соединение состава $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, в котором атом кислорода окружен четырьмя атомами бериллия (рис. 3.3). Эти четыре атома дополнительно соединены друг с другом бидентатными ацетатными лигандами; таким образом, каждый атом бериллия имеет окружение из четырех атомов кислорода. Соединение плавится при 285°C и кипит при 330°C , устойчиво к нагреванию и окислению в нежестких условиях, медленно гидролизуется горячей водой, но быстро разлагается кислотами (более сильными, чем уксусная) с образованием водных растворов соответствующей соли бериллия и свободной уксусной кислоты.

Помимо оксид-карбоксилатов, бериллий образует многочисленные хелаты и мостиковые комплексы с такими лигандами, как оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, алкоголяты, β -дикетонаты и 1,3-дикетонаты. Практически во всех случаях координационное число бериллия равно четырем, хотя иногда из-за стерических затруднений оно может понизиться до трех или даже до двух.

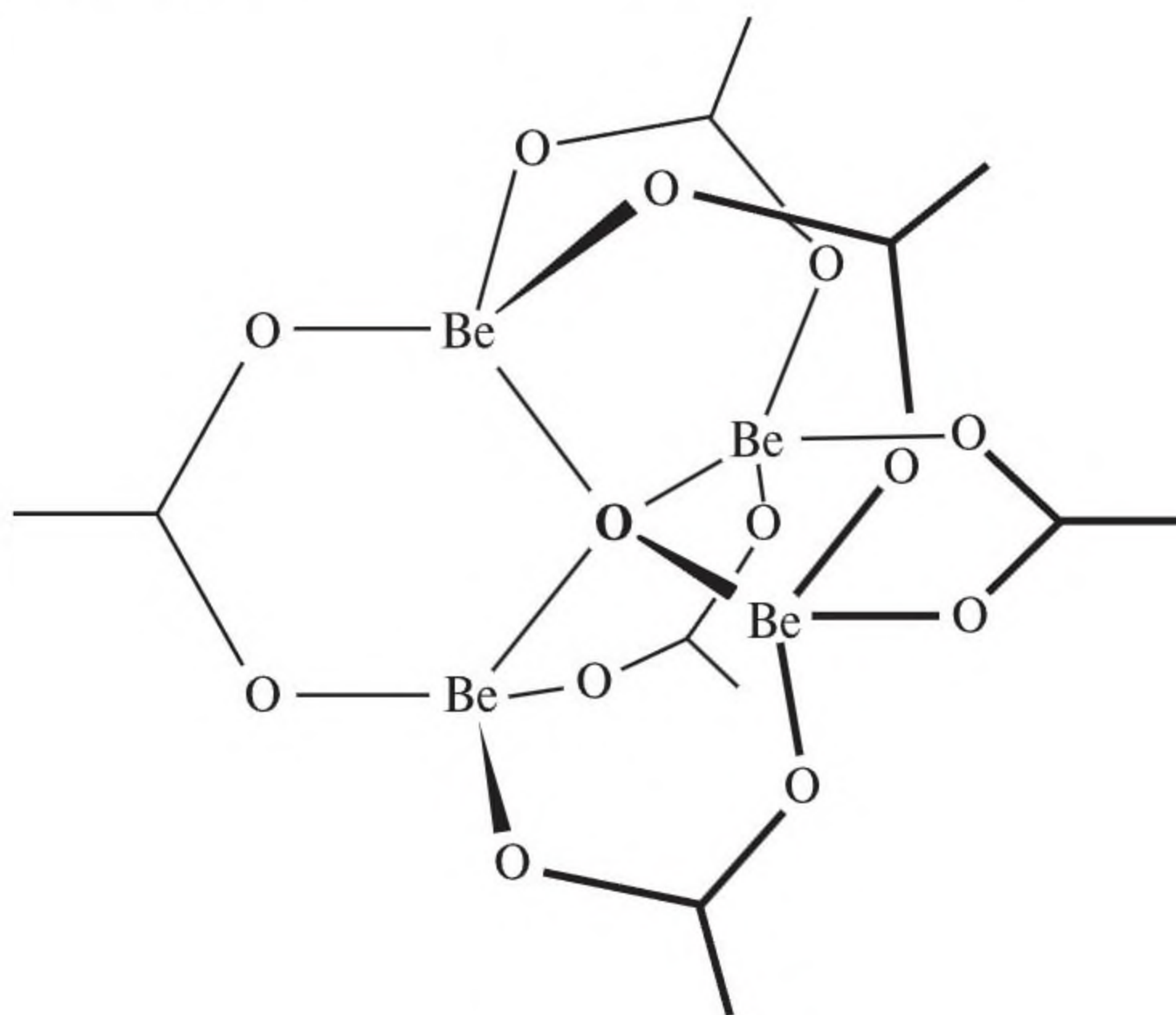


Рис. 3.3. Строение основного ацетата бериллия

Комплексы магния и щелочноземельных металлов с монодентатными лигандами малоустойчивы; тем не менее все эти металлы образуют аквакатионы ($KЧ = 6$). Из растворов солей магния в неводных растворителях, например в жидком аммиаке, обычно кристаллизуются сольваты соответствующих солей (комплексные соединения ионов магния с молекулами растворителя). Известно также несколько галогенидных комплексов состава $MHal_4^{2-}$, например анион в соединении $(NEt_4)_2[MgCl_4]$.

Более устойчивы комплексы магния и щелочноземельных металлов с полидентатными лигандами, например с этилендиаминтетраацетат-ионом (ЭДТА), краун-эфирами, криптандами, подандами (ациклическими аналогами краун-соединений). Кислородсодержащие комплексы, например с ЭДТА или полифосфатами, широко применяются в аналитической химии, а также для удаления ионов кальция из жесткой воды. Комплексы магния с полициклическими порфириновыми лигандами (хлорофиллы) — основные участники процесса фотосинтеза в зеленых частях растений.

3.3.7. Металлоорганические соединения

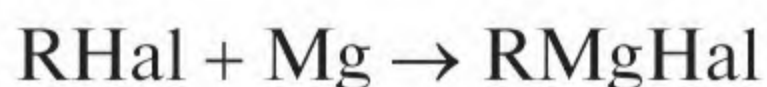
Бериллий и магний образуют устойчивые металлоорганические соединения. Вещества состава MR_2 (где R — алкильный радикал) содержат ковалентные связи и имеют полимерную структуру. Например, соединение $Be(CH_3)_2$ имеет цепочечное строение с тетраэдрическим расположением метильных групп вокруг атома бериллия. При нагревании $Be(CH_3)_2$ легко возгоняется; в парах он существует в виде димера или тримера. Все соединения BeR_2 самовоспламеняются на воздухе и в атмосфере диоксида углерода, бурно реагируют с водой и спиртами, образуют устойчивые комплексы с аминами, фосфинами и эфирами. Бериллийорганические соединения используют в качестве катализаторов димеризации и полимеризации алкенов, а также для получения металлического бериллия высокой чистоты.

Соединения MgR_2 термически неустойчивы, разлагаясь при нагревании с образованием соответствующего алкена и гидроксида магния. В кристаллическом состоянии они имеют структуру линейных полимеров с мостиковыми алкильными группами. Соединение $MgMe_2$ представляет собой нелетучий устойчивый до $\sim 250^\circ C$ полимер, нерастворимый в углеводородах и лишь немного растворимый в диэтиловом эфире. Соединение $MgEt_2$ и последующие гомологи очень похожи на $MgMe_2$, однако они разлагаются при более низкой температуре ($175\text{--}200^\circ C$). Сходное по свойствам соединение $MgPh_2$ нерастворимо в бензоле; оно растворяется в диэтиловом эфире с об-

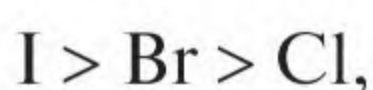
разованием мономерного комплекса $\text{MgPh}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ и разлагается при 280°C с образованием Ph_2 и металлического магния. Аналогичные соединения щелочноземельных элементов содержат ионные связи; они крайне неустойчивы.

Металлоорганические соединения магния состава RMgHal , где Hal — иод или другой галоген, широко применяют в органическом синтезе под названием **реактивов Гриньяра**.

Реактивы Гриньяра обычно получают простой реакцией



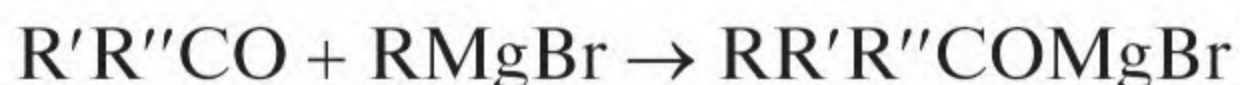
При этом раствор RHal в диэтиловом эфире добавляют при постоянном перемешивании к суспензии магния в этом же растворителе (при полном отсутствии воздуха и влаги). Вначале реакция обычно протекает медленно. Она может быть инициирована и ускорена добавлением кристаллика иода, который разрушает защитный слой оксида (гидроксида) на поверхности металла. Реакционная способность RHal зависит как от галогена:



так и от состава органического радикала, например алкилгалогениды более реакционноспособны, чем арилгалогениды. При получении реактивов Гриньяра обычно применяют RBr , так как RCl мало реакционноспособны, а реакции с RI сопровождаются различными побочными процессами.

Реактивы Гриньяра — наиболее важные металлоорганические соединения магния. Это обусловлено легкостью их получения и многообразием возможностей применения в органическом синтезе.

При взаимодействии реактива Гриньяра с формальдегидом образуются (в две стадии) первичные спирты; из других альдегидов получают вторичные спирты, а из кетонов — третичные, например:



Реактивы Гриньяра широко применяются для синтеза спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, эфиров и амидов. Это наиболее универсальные реагенты для создания связей углерод—углерод, углерод—азот, углерод—кислород, углерод—сера и т. д. Чаще всего магнийорганические соединения используют в реакциях с соединениями, содержащими поляризованную кратную связь, например $\text{C}=\text{O}$. Взаимодействием реактива Гриньяра с CO_2 получают карбоновые кислоты.

3.4. Особенности химии бериллия

3.4.1. Свойства атома

Отличие химических свойств бериллия от свойств остальных элементов IIA-группы связано в первую очередь с меньшими размерами атома и его большей электроотрицательностью. Поскольку бериллий, в отличие от других элементов своей группы, не имеет соединений с ионными связями, не известно ни одного соединения, в котором некоординированный атом бериллия имел бы заряд +2. В то же время для бериллия описаны многочисленные координационные соединения, а также металлоорганические соединения, в которых часто образуются многоцентровые связи. Бериллий, вследствие малого размера атома, почти всегда имеет координационное число, равное четырем. Он имеет много общих свойств с алюминием (вследствие диагональной периодичности). Это объясняется близостью значений радиусов этих элементов (112 и 143 пм соответственно) и их практически одинаковой электроотрицательностью (1,47 по шкале Оллреда–Рохова).

3.4.2. Простое вещество

В водных растворах потенциал восстановления бериллия намного ниже (по абсолютной величине), чем у его аналогов, что указывает на его большую электроотрицательность. Значение его стандартного потенциала близко к стандартному потенциалу алюминия (ср.: $\varphi^\circ(\text{Be}) = -1,847$ и $\varphi^\circ(\text{Al}) = -1,700$ В). Взаимодействие как бериллия, так и алюминия с разбавленными кислотами термодинамически выгодно, однако в обоих случаях оно происходит достаточно медленно, если поверхность вещества не зачищена от прочной оксидной пленки.

По устойчивости к коррозии во влажном воздухе бериллий благодаря пассивации (образованию защитного оксидного слоя) также напоминает алюминий. При этом тщательно отполированные образцы бериллия, в отличие от алюминия, долго сохраняют металлический блеск.

3.4.3. Поведение в водных растворах

Бериллий, так же как алюминий и германий, проявляет амфотерные свойства. Соли бериллия в воде гидролизуются с образованием различных аква- и гидроксокомплексов (состав этих комплексов

зависит от pH раствора). При соотношении $c(\text{OH}^-) : c(\text{Be}^{2+}) > 1$ начинается осаждение малорастворимого гидроксида бериллия. Дальнейшее добавление щелочи приводит к растворению осадка. Первоначально образуются полимерные анионы с примерным составом $[(\text{HO})_2\{\text{Be}(\mu\text{-OH})_2\}_n\text{Be}(\text{OH})_2]^{2-}$. При увеличении концентрации гидроксид-ионов происходит постепенная деполимеризация этого цепочечного аниона, в результате которой образуется моноядерный бериллатный анион $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Аналогичные процессы характерны для водных растворов соединений алюминия и цинка.

Поскольку бериллий гораздо легче других элементов своей группы вступает в реакции комплексообразования, его координационные соединения значительно более разнообразны. Уникальность бериллия проявляется, например, в образовании летучих молекулярных оксид-карбоксилатов с общей формулой $[\text{OBe}_4(\text{RCOO})_6]$, где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$. Эти белые кристаллические вещества хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, включая алканы, и нерастворимы в воде и низших спиртах. Эти соединения получают кипячением оксида или гидроксида бериллия с соответствующей карбоновой кислотой. Смешанные оксид-карбоксилаты могут быть получены реакцией $[\text{OBe}_4(\text{RCOO})_6]$ с карбоновой кислотой $\text{R}'\text{COOH}$ или ее хлорангидридом $\text{R}'\text{COCl}$. Типичный представитель оксид-карбоксилатов бериллия — рассмотренный выше основной ацетат бериллия $[\text{OBe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

Основной нитрат бериллия $[\text{OBe}_4(\text{NO}_3)_6]$ имеет аналогичную структуру с мостиковыми нитратными группами. Это соединение получают растворением хлорида бериллия в смеси димерного оксида азота(IV) (N_2O_4) и этилацетата; образующийся кристаллический сольват $[\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4]$ при нагревании разлагается на N_2O_4 и $[\text{OBe}_4(\text{NO}_3)_6]$.

Однако неспособность бериллия проявлять координационное число больше четырех приводит к тому, что ЭДТА, образующий прочные комплексы с магнием, кальцием и другими щелочноземельными металлами, очень слабо связывает атомы бериллия. Это различие имеет большое значение для аналитической химии.

3.4.4. Методы разделения бериллия и алюминия

Практически весь бериллий добывают из его природного алюмосиликата — берилла. Поскольку свойства бериллия и алюминия во многом близки, особое значение приобретают методы разделения этих элементов.

Гидроксидный метод разделения основан на том, что под действием растворов щелочей бериллий и алюминий образуют гидрок-

сокомплексы, например $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Комплекс бериллия менее устойчив (значение $\lg\beta_4$ составляет 18,42 и 32,50 для бериллия и алюминия соответственно), поэтому при кипячении он разрушается, образуя осадок гидроксида бериллия. Гидроксокомплексы алюминия в этих условиях остаются в растворе.

Другой распространенный метод разделения — **карбонатный**. При взаимодействии с карбонат-ионами происходит полный необратимый гидролиз солей алюминия с образованием осадка гидроксида алюминия и выделением углекислого газа. Катион бериллия образует с карбонат-ионами комплекс $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, хорошо растворимый в воде.

При использовании **оксиацетатного** метода действие уксусной кислоты на гидроксиды бериллия и алюминия приводит к образованию комплексных соединений состава $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ и $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$. Комплекс бериллия имеет молекулярное строение, поэтому он легко возгоняется и растворяется в неполярных жидкостях. Ионное соединение алюминия нелетучее, оно растворимо только в полярных средах.

Также применяют **хлоридный** метод разделения. Хлорид бериллия легко образует комплексы с органическими молекулами, поэтому он хорошо растворяется, например в диэтиловом эфире. Хлорид алюминия в диэтиловом эфире нерастворим. С другой стороны, хлорид алюминия более летуч, чем полимерный хлорид бериллия.

Фторидный метод разделения бериллия и алюминия основан на хорошей растворимости $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$, отличающей его от аналогичного комплекса $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При **сульфатном** методе разделение осуществляется путем осаждения из водных растворов малорастворимой двойной соли — алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (бериллий при этом малорастворимых солей не образует).

3.5. Элементы группы IIA в природе и технике

3.5.1. Природные формы

Магний и кальций относятся к наиболее распространенным элементам земной коры (табл. 3.8). Стронций и барий встречаются реже, а бериллий считается редким элементом. Радий — крайне редкий, рассеянный²⁵ элемент.

²⁵ Рассеянными называют элементы, не имеющие собственных месторождений.

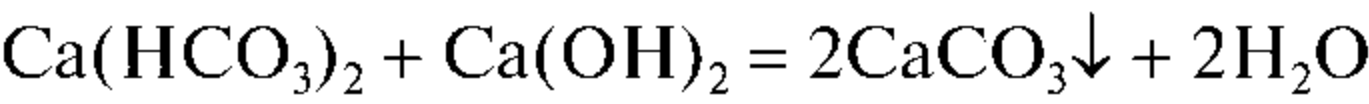
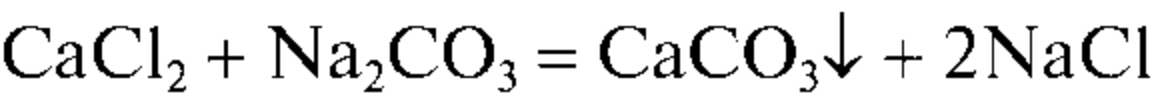
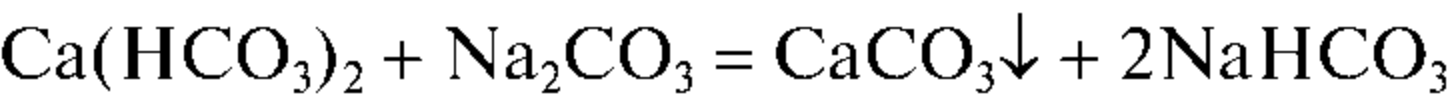
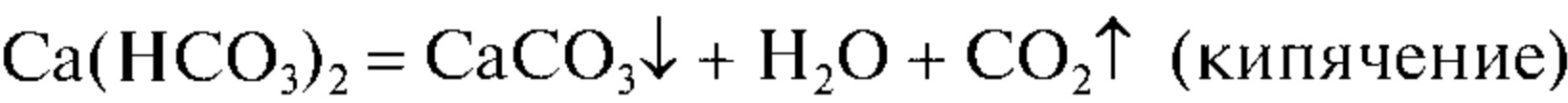
Таблица 3.8

Распространенность элементов IIА-группы в земной коре

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Место по рас- пространенности	48	8	5	23	19	84
Массовая доля в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,0	3,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$\sim 10^{-10}$
Атомная доля в земной коре, %	0,0011	1,42	1,50	0,0029	0,0034	—

Из-за высокой химической активности элементы IIА-группы в свободном (самородном) виде не встречаются.

Соли кальция и магния содержатся в соленой и пресной воде. Именно эти катионы обуславливают жесткость воды. Гидрокарбонаты создают временную, а хлориды и сульфаты — постоянную жесткость. При кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, образуется накипь, которая состоит из карбонатов этих металлов. В состав накипи может входить также сульфат кальция, поскольку растворимость этой соли понижается при нагревании. Образование накипи приводит, в частности, к нарушению нормальной работы водяных котлов и теплосетей. Для устранения жесткости воды используют кипячение, а также добавление карбоната натрия или гидроксида кальция; все это приводит к осаждению малорастворимых карбонатов:



Применяют и другие способы умягчения воды, например введение органических реагентов (таких как щавелевая кислота), ионный обмен, действие магнитного поля.

В литосфере элементы IIА-группы находятся главным образом в виде силикатов и алюмосиликатов; встречаются также карбонаты и сульфаты (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Минералы элементов группы IIA

Формула	Название
$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	Берилл и его окрашенные разновидности, содержащие ионы железа (зеленовато-голубой аквамарин) и хрома (зеленый изумруд)
$2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$	Фенакит
$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Карналлит
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Оливин
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Шпинель
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тальк
MgCO_3	Магнезит
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Анортит
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Волластонит
CaCO_3	Кальцит (известняк, мрамор, мел)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс
SrSO_4	Целестин
SrCO_3	Стронцианит
BaSO_4	Барит

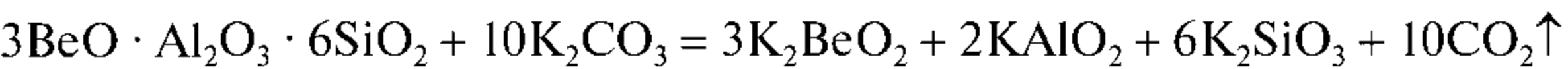
Бериллий выделяют из берилла $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ различными методами.

По **сернокислотному** методу берилл подвергают действию концентрированной серной кислоты в автоклаве при 300 °С, а затем спек обрабатывают водой:



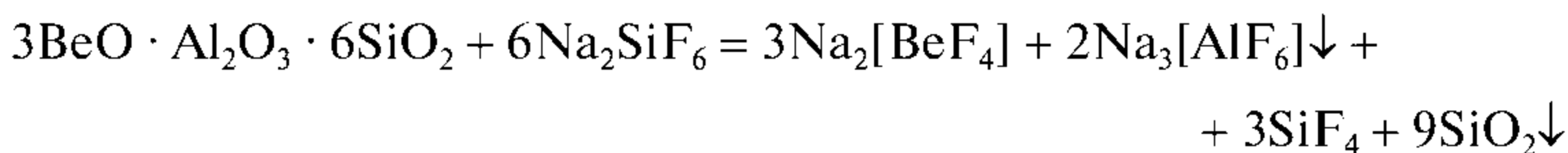
Используют также сплавление берилла с дисульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. При этом образуются растворимые в воде сульфаты бериллия, алюминия и калия, а диоксид кремния остается в осадке.

При использовании **щелочного** метода берилл спекают с содой или поташом (карбонатом калия):



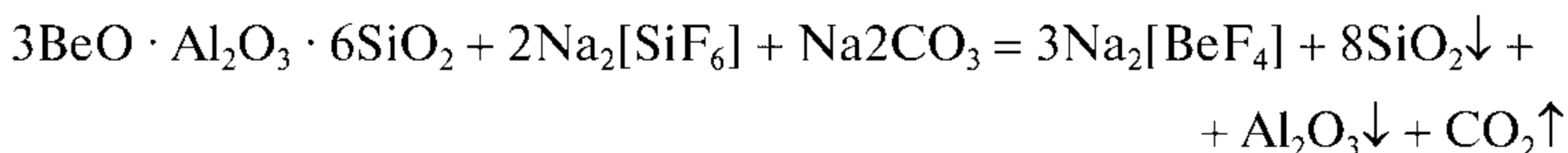
Образовавшиеся алюминаты и бериллаты выщелачивают водой.

Фторидный метод основан на спекании минерала с гексафторосиликатом натрия при температуре 750 °С:



Хорошо растворимый фторидный комплекс бериллия переходит в жидкую фазу, а фторидный комплекс алюминия остается в осадке.

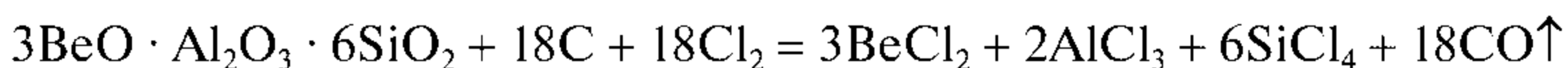
Одна из разновидностей фторидного метода включает спекание берилла со смесью $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ и Na_2CO_3 (при 700–750 °С). При этом образуется тетрафторобериллат натрия:



Затем растворимый тетрафторобериллат выщелачивают водой и из полученного раствора осаждают гидроксид бериллия при $\text{pH} \sim 12$.

К перспективным фторсодержащим реагентам для разложения силикатных горных пород относится также гидродифторид аммония NH_4HF_2 .

По хлоридному методу берилл при 1000 °С нагревают в атмосфере газообразного хлора в присутствии угля:



Затем хлориды бериллия и алюминия разделяют (хлорид алюминия более летуч).

При использовании **сульфатного** метода минерал сплавляют при 750 °С с карбонатом натрия или кальция, после чего спек обрабатывают концентрированной горячей серной кислотой. К образовавшемуся раствору сульфатов бериллия, алюминия и других металлов (кремний в виде $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ остается в осадке) добавляют сульфат аммония. Это приводит к осаждению большей части алюминия в виде алюмоаммонийных квасцов $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Оставшийся раствор обрабатывают избытком гидроксида натрия. В результате образуется раствор, содержащий $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ и различные гидроксоалюминаты натрия. При кипячении этого раствора гидроксобериллат-ионы разлагаются и осаждается гидроксид бериллия (гидроксоалюминаты при этом остаются в растворе).

Для получения металлического стронция из природного сырья целестиновый концентрат (SrSO_4) восстанавливают углем при нагревании до сульфида стронция. Затем сульфид стронция обрабатывают соляной кислотой, а полученный хлорид стронция обезвоживают. Другой минерал, стронцианитовый концентрат (SrCO_3), разлагают обжигом при 1200 °С, после чего образовавшийся оксид стронция растворяют в воде или кислотах. Нередко стронцианит сразу растворяют в азотной или соляной кислоте.

3.5.2. История открытия

Происхождение названия первого элемента IIA-группы восходит от наиболее известного бериллийсодержащего минерала — изумруда, имеющего зеленую окраску (*от греч.* бериллос — зеленый).

Название элемента «магний» происходит *от лат.* magnesia alba — белая магнезия (одно из названий минерала гидромагнезита, обнаруженного в окрестностях города Магнесия в Малой Азии).

Название элемента «кальций» берет начало *от лат.* calx — известь (по названию самого распространенного вещества, в котором содержится кальций).

Название элемента «стронций» происходит *от англ.* strontian — названия деревни в шотландском графстве Аргайлл, где был впервые обнаружен минерал стронцианит. Элемент барий получил свое название *от греч.* «барис» — тяжелый (указывая на высокую плотность его минерала барита).

Название «радий» (*от лат.* radius — луч) связано с радиоактивным излучением его ядер.

Бериллий был открыт Вокленом²⁶ в 1798 г. В 1828 г. Вёлер²⁷ и независимо от него Бюсси²⁸ получили бериллий в виде металла путем восстановления хлорида бериллия металлическим калием.

Магний, кальций, стронций и барий были впервые получены в 1808 г. Дэви¹⁴ путем электролиза их гидроксидов. В чистом виде магний был выделен Бюсси восстановлением хлорида магния металлическим калием.

Стронций как индивидуальный элемент идентифицировали Кроуфорд²⁹ и Крюйкшенк³⁰ (1787), а барий — Шееле³¹ и Ган³² (1774).

²⁶ ВОКЛЕН Луи Никола (1763–1829) — французский химик. Открыл хром (1797), бериллий (1798) и опубликовал (1799) одно из первых руководств по химическому анализу.

²⁷ ВЁЛЕР Фридрих (1800–1882) — немецкий химик. Впервые получил циановую кислоту и продукт ее взаимодействия с аммиаком — мочевины (первое синтетическое органическое соединение). Синтезировал и исследовал большое количество новых органических и неорганических соединений; известен также работами в области аналитической химии.

²⁸ БЮССИ Антуан-Александр-Брут (1794–1882) — французский химик и фармацевт.

²⁹ КРОУФОРД Адер (1748–1795) — шотландский химик и врач.

³⁰ КРЮЙКШЕНК Уильям (Уильям Крюйкшенк из Вулиджа; ок. 1740–1810 г.) — английский химик, первооткрыватель стронция (1787); создал (1802) первую электрическую батарею, пригодную для массового производства.

³¹ ШЕЕЛЕ Карл Вильгельм (1742–1786) — шведский химик. Разработал способы получения многих простых веществ и неорганических соединений, выделил и описал более половины известных в то время органических соединений.

³² ГАН Юхан Готлиб (1745–1818) — шведский химик и минералог. Впервые получил (1774) металлический марганец и изучил его свойства, в том же году открыл барий.

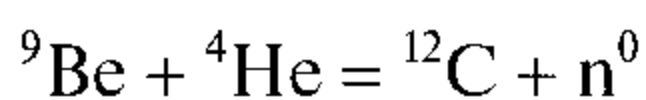
Радий был открыт вместе с полонием супругами Кюри³³ (1898) в процессе переработки урановой руды.

3.5.3. Применение

Легкость, тугоплавкость и относительная инертность бериллия делает его незаменимым конструкционным материалом, в первую очередь в авиа- и космической технике. Плотность атмосферостойкого сплава, состоящего из бериллия, лития и магния, составляет всего 1,2 г/см³. Бериллий также входит в состав многих других сплавов, например бериллиевой бронзы, содержащей 1–3% бериллия. Этот сплав отличается твердостью, уникальной упругостью, высокой химической стойкостью и механической прочностью. В 1926 г. была обнаружена способность бериллия заметно увеличивать твердость меди; к настоящему времени установлено, например, что добавление ~2% бериллия увеличивает прочность меди в шесть раз. Кроме того, сплавы меди с бериллием (которые обычно содержат также 0,25% кобальта) характеризуются высокой электропроводностью, прочностью и сопротивлением износу. Поскольку эти сплавы диамагнитны и устойчивы к коррозии, они используются в качестве материала движущихся частей двигателей самолетов, точных инструментов, управляющих реле в электронике и т. д. Кроме того, они не искрят, и поэтому широко применяются для изготовления ручного инструмента в нефтяной промышленности. Никелевый сплав, содержащий 2% бериллия, используется также при производстве высокотемпературных пружин, зажимов, мехов и электрических контактов.

С помощью бериллия улучшают качество поверхности деталей различных механизмов. После того как готовое изделие выдерживают в порошкообразном Be при 900–1000 °С, поверхность металла становится более твердой, чем у лучших сортов закаленной стали.

Кроме того, бериллий применяют в атомной промышленности для отражения и замедления нейтронов. Его используют также в качестве материала для окошек в рентгеновских трубках. Смесь соединений бериллия и радия долгое время применяли в качестве удобного лабораторного источника нейтронов, которые образуются в ядерной реакции



³³ КЮРИ Пьер (1859–1906) — французский физик, один из первых исследователей радиоактивности, лауреат Нобелевской премии по физике (1903). СКЛОДОВСКАЯ-КЮРИ Мария (1867–1934) — французский физик, один из основоположников ядерной физики. М. Склодовская-Кюри — единственная женщина, дважды ставшая лауреатом Нобелевской премии — по физике (1903) и по химии (1911).

Именно эту смесь использовал английский физик Дж. Чедвик, который в 1932 г. открыл нейтрон.

Магний входит в состав легких сплавов, которые характеризуются малой плотностью (не более $1,8 \text{ г/см}^3$), высокой прочностью, способностью к поглощению энергии удара и вибрационных колебаний. Этот металл отличается хорошей ковкостью и пластичностью; он поддается любым стандартным методам металлообработки (прокатка, штамповка, волочение, ковка, сварка, пайка, клепка), поэтому его широко применяют в качестве легкого конструкционного металла.

Магниевого сплавы обычно содержат более 90% магния, а также 2–9% алюминия, 1–3% цинка и 0,2–1% марганца. Часто в эти сплавы добавляют редкоземельные металлы (например, празеодим и неодим) или торий, что способствует сохранению прочности сплава при высоких температурах (до 450°C). Такие термостойкие сплавы можно использовать для изготовления корпусов автомобильных двигателей, а также фюзеляжей и шасси самолетов.

Магний применяют в производствах багажного, фотографического и оптического оборудования, а также для изготовления лестниц, мостков в доках, грузовых платформ, транспортеров и подъемников. Сплавы магния с алюминием используют в судостроении, поскольку они устойчивы к действию морской воды.

Добавление магния (до 5%) в промышленный алюминий заметно улучшает его механические свойства, свариваемость и устойчивость к коррозии. Магний (наряду со щелочноземельными металлами) широко применяют для катодной защиты³⁴ других металлов от коррозии, а также в качестве поглотителя кислорода и восстановителя при производстве бериллия, титана, циркония, гафния, урана и редкоземельных металлов.

В органическом синтезе магний применяется для получения реактивов Гриньяра, а также для обезвоживания органических веществ. Магний в виде ленты или порошка применяется в пиротехнике. Смеси порошкообразного магния с окислителями используют для изготовления осветительных и зажигательных смесей. Для получения разноцветных фейерверков к порошку Mg добавляют соли щелочных и щелочноземельных элементов.

Металлический кальций (так же как и остальные щелочноземельные металлы) используют, главным образом, для легирования других металлов. Так, добавки кальция в сплаве повышают прочность алюминиевых подшипников. С помощью кальция регулируют содержание углерода в чугунах и удаляют примесь висмута из свинца. Кальций применяется для очистки стали от кислорода, серы и фосфора; он служит

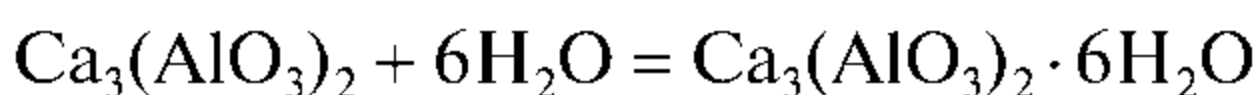
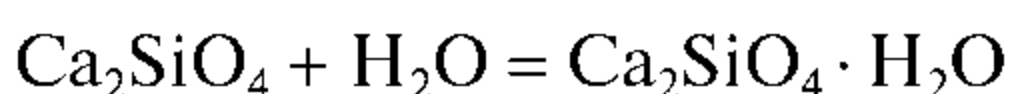
³⁴ Катодная защита — это электрохимический способ защиты, при которой потенциал металла смещают в более отрицательную область (относительно потенциала коррозии).

восстановителем в производствах многих металлов, например хрома, циркония, тория и урана. Кальций непосредственно взаимодействует с водородом, образуя гидрид кальция CaH_2 — удобный источник водорода.

Поскольку щелочноземельные металлы активно реагируют со многими газами, их используют в качестве газопоглотителей. Барий применяют при изготовлении анодов в химических источниках тока.

Оксиды магния и щелочноземельных элементов (например, жженая магнезия MgO и негашеная известь CaO) применяются в качестве огнеупорных и вяжущих материалов.

Оксид и другие соединения кальция входят в состав важнейших вяжущих веществ, используемых в строительстве, например цемента. Затверждение цемента под действием воды и диоксида углерода происходит благодаря протеканию многочисленных химических процессов с участием соединений кальция, кремния, алюминия, которые входят в состав цемента, например:



Кальцит CaCO_3 необходим при производстве строительных материалов, извести, цемента, стекла, бумаги. Магнезит MgCO_3 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ используются для изготовления огнеупорных кирпичей, облицовочного камня, минеральной ваты, фарфора. Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ широко применяется в строительном деле, цементной и бумажной промышленности, а также в медицине. «Схватывание» (затверждение) гипса основано на взаимодействии жженого гипса (строительного алебаstra) $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водой. В строительстве применяют также природные соединения магния, например тальк состава $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из асбеста ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) изготавливают огнезащитные ткани.

Продукт взаимодействия оксида (или карбоната) кальция с углеродом — карбид кальция CaC_2 — используют для производства ацетилена.

Для получения хлорной извести суспензию гидроксида кальция насыщают хлором. Хлорная известь содержит гипохлорит кальция — эффективное дезинфицирующее и отбеливающее средство.

Некоторые соединения элементов IIA-группы обладают уникальными электромагнитными свойствами. Так, двойной оксид бария и титана (титанат бария) относится к сегнетоэлектрикам³⁵.

³⁵ Сегнетоэлектрики — это кристаллические диэлектрики, которые обладают в определенном интервале температур спонтанной поляризацией (т. е. электрическим дипольным моментом).

3.5.4. Биологическое значение

В живых организмах бериллий не выполняет какой-либо значимой биологической функции. Летучие (и растворимые) соединения бериллия, в том числе и пыль, содержащая соединения бериллия, высокотоксичны. Бериллий обладает ярко выраженным аллергическим и канцерогенным действием. Он может замещать магний в некоторых ферментах, что приводит к нарушению их работы. Вдыхание атмосферного воздуха, содержащего бериллий, приводит к тяжелому заболеванию органов дыхания — бериллиозу.

Порфириновые комплексы магния — хлорофиллы — содержатся во всех зеленых частях растений и обеспечивают процесс фотосинтеза (превращения световой энергии в химическую энергию органических веществ).

Катионы магния входят в состав ферментов и коферментов, катализирующих реакции переноса групп (например, ацильных остатков тиоэфира карбоновой кислоты) при метаболических превращениях, а также многие окислительно-восстановительные и гидролитические процессы.

Содержащиеся в клетках катионы магния играют важную роль в стабилизации РНК и ДНК. Концентрация ионов магния внутри клетки выше, чем снаружи, в то время как содержание ионов кальция, наоборот, гораздо выше на поверхности клетки. Например, в эритроците человека концентрация ионов магния и кальция составляет 2,5 и 0,1 моль/кг соответственно. В среднем концентрация ионов кальция внутри и снаружи клетки составляет 10^{-6} и 10^{-3} моль/л соответственно, поэтому ионы кальция активируют внеклеточные ферменты, а ионы магния — внутриклеточные. В нормальных условиях клетки стремятся к выведению ионов кальция, и внезапное введение в клетку избытка ионов Ca^{2+} приводит к серьезным нарушениям ее работы. Предполагается, что ионы кальция, связываясь с мембраной нерва, влияют на ее проницаемость для других катионов. Кроме того, ионы кальция замещают ионы магния, активируя некоторые ферменты.

Сокращение мышц возникает в результате высвобождения ионов кальция из его запасов³⁶ при появлении нервного импульса в двигательном нерве, оканчивающемся в мышечном волокне.

Механизм свертывания крови представляет собой каскадный процесс, многие этапы которого зависят от присутствия ионов кальция, активирующих необходимые ферменты.

Характерная особенность роста костей, зубов, раковин и многих других структур — накопление кальция в соответствующих тканях.

³⁶ Ионы кальция накапливаются в специальных кальцийсвязывающих белках. В организме существует сложная система хранения и высвобождения кальция, в которых участвует, в частности, витамин D.

С другой стороны, накопление кальция в нетипичных участках приводит к образованию камней (твердой кристаллоподобной массы), остеоартриту, катарактам и артериальным нарушениям.

Природный стронций входит в состав микроорганизмов, растений и животных. Стронций, так же как и кальций, наиболее эффективно откладывается в костной ткани. Нерадиоактивный стронций заметно влияет на живые организмы только при воздействии некоторых факторов, например при дефиците кальция и витамина D, нарушении соотношения бария, молибдена, селена и других микроэлементов. В этих случаях стронций может вызывать у детей так называемые стронциевый рахит и урдовскую болезнь — поражение и деформацию суставов, задержку роста и другие нарушения.

Радиоактивный стронций, откладываясь в костной ткани, облучает костный мозг, что увеличивает риск возникновения злокачественных опухолей; при поступлении в организм в большом количестве он может вызвать лучевую болезнь.

Барий не входит в число жизненно важных микроэлементов. Его биологическая роль пока изучена недостаточно. Однако давно известно, что все растворимые в воде соединения бария высокотоксичны.

Щелочноземельные металлы относятся к пожароопасным веществам. Для утилизации этих металлов их обрабатывают этанолом, а полученные алкоголяты разрушают водой. Попадание щелочных металлов на кожу вызывает сильные ожоги.

Гидроксиды щелочноземельных элементов, особенно $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (имеющий тривиальное название «едкий барит»), достаточно агрессивны. Они разрушают ткани живых организмов.

Вопросы

3.1. Магний и щелочноземельные металлы проще всего получить электролизом расплава их галогенидов. Укажите, какие электроды можно для этого использовать. Составьте уравнения электрохимических реакций с участием MgCl_2 и SrBr_2 . Возможно ли выделение металлов при электролизе растворов тех же солей? Предположите, какой катод пришлось бы использовать при электролизе раствора.

3.2. По причине диагональной периодичности физико-химические свойства бериллия больше похожи на свойства алюминия, чем на свойства магния — ближайшего к магнию элемента IIA-группы. Перечислите как можно больше свойств: а) отличающих бериллий от магния; б) подтверждающих сходство бериллия и алюминия.

3.3. Какой еще фактор, помимо малого радиуса атома бериллия, препятствует образованию соединений этого элемента с координационным числом более четырех?

3.4. Твердый гидрид бериллия и твердый хлорид бериллия имеют полимерную структуру с мостиковыми анионами. Что общего в характере связей этих соединений и чем они различаются?

3.5. Хлорид кальция широко используют для удаления снега и льда с дорог и тротуаров. На каком свойстве CaCl_2 основано это применение?

ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

- ✓ Общая электронная формула:
 $[...]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^{1-6}$
- ✓ Степени окисления *p*-элементов в соединениях многообразны (от –IV до +VIII). Высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы короткопериодного варианта Периодической системы (исключение — кислород и фтор, а также легкие благородные газы).
- ✓ У элемента каждой группы в шестом периоде наиболее устойчива степень окисления, вычисляемая по формуле: номер группы минус два. Для VIA-группы из общего ряда свойств халькогенов выпадает полоний.
- ✓ Для *p*-элементов характерно образование кратных связей; наиболее распространенный тип гибридизации атомных орбиталей — sp^3 .
- ✓ Простые вещества и соединения *p*-элементов проявляют склонность к катенации — образованию цепочечных структур типа —Э—Э—Э— (например, O₃, P₄, S₈, Na₂Se₅, HN₃) и конденсированных частиц, содержащих цепи —Э—О—Э—О—Э— (например, H₂S₂O₇, Na₂B₄O₇)
- ✓ Для многих *p*-элементов характерны неметаллические свойства: высокая окислительная способность, склонность к образованию одноатомных анионов (например, S²⁻, Cl⁻) и сложных катионов (NH₄⁺, NO⁺ и т. д.).
- ✓ С увеличением порядкового номера *p*-элементов (сверху вниз по группе) усиливаются их металлические свойства.

4 Элементы группы IIIA (13): B, Al, In, Ga, Tl, Nh

4.1. Общая характеристика

4.1.1. Строение атомов. Изотопы

В IIIA-группу (13-ю группу) Периодической таблицы химических элементов входят элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий и нихоний. Электронная конфигурация высшего энергетического уровня у атомов этих элементов одинаковая — ns^2np^1 (табл. 4.1).

Все элементы IIIA-группы имеют нечетные порядковые номера и сравнительно небольшое число стабильных изотопов: известен один изотоп алюминия и по два — у остальных элементов (кроме нихония). Оба стабильных изотопа бора (^{10}B и ^{11}B) обладают ядерным спином; это имеет практическую ценность для спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Существенная разница в сечении нейтронного захвата для двух изотопов бора используется при их разделении в промышленном масштабе; доступность разделенных изотопов имеет большое значение для изучения химии бора, а также для разработки нейтронзахватной терапии с использованием ^{10}B (для лечения некоторых видов раковых опухолей). Для всех элементов данной группы известно по несколько радиоактивных изотопов.

4.1.2. Свойства атомов

Электронная конфигурация верхнего энергетического уровня для всех элементов IIIA-группы одинакова, однако строение предыдущих уровней существенно различается. Для бора и алюминия оно соответствует электронной конфигурации предшествующего благородного газа, для галлия и индия — конфигурации благородного газа с добавлением заполненного слоя d^{10} , а для таллия — конфигурации благородного газа плюс $4f^{14}5d^{10}$. Эти различия оказывают существенное влияние на закономерности изменения химических свойств сверху вниз по группе.

Атомные радиусы в парах Al, Ga и In, Tl очень близки; это связано с d - и f -сжатием атомов соответственно. При переходе от бора

Таблица 4.1

Свойства атомов элементов группы IIIA

	B	Al	Ga	In	Tl
Электронная формула	$[\text{He}]2s^22p^1$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Атомный радиус, пм	80–90	143	135	167	170
Первая энергия ионизации $M^0 \rightarrow M^+$, кДж/моль	801	578	579	558	589
Вторая энергия ионизации $M^+ \rightarrow M^{2+}$, кДж/моль	2427	1817	1979	1821	1971
Третья энергия ионизации $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$, кДж/моль	3660	2745	2963	2704	2878
Электроотрицательность по Полингу	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

к алюминию энергия ионизации уменьшается, однако дальнейшего уменьшения при переходе к галлию не происходит. Это обусловлено увеличением эффективного ядерного заряда: 10 дополнительных *d*-электронов атома галлия не полностью экранируют 10 дополнительных единиц положительного заряда его ядра. Подобным образом при переходе от галлия к индию энергия ионизации уменьшается, а при переходе к таллию — увеличивается. Следует отметить, что эти нарушения монотонности, существующие для элементов IIIA-группы, в IIIB-группе отсутствуют. Для содержащихся в ней скандия, иттрия и лантана характерно постепенное уменьшение энергии ионизации по сравнению с бором и алюминием. Это объясняется тем, что атомы всех пяти элементов имеют одно и то же строение предпоследнего уровня (аналогичное конфигурации благородного газа).

Электроотрицательность элементов группы IIIA невысока. Как и энергия ионизации, значение электроотрицательности сверху вниз по группе изменяется немонотонно. Самую высокую электроотрицательность имеет бор. Соответственно, по химическим свойствам бор относится к неметаллам; остальные элементы IIIA-группы амфотерны. Так, бор никогда не образует катионов, а остальные элементы (от алюминия до таллия), как правило, находятся в соединениях в виде положительно заряженных частиц.

Как видно из строения внешней электронной оболочки (см. табл. 4.1), для всех рассматриваемых элементов характерна степень окисления +III. Степень окисления +I для алюминия, галлия и индия гораздо менее устойчива. Устойчивость степени окисления +I в IIIA-группе монотонно возрастает от алюминия к таллию. Как и для других групп *p*-блока Периодической системы, свойства элемента шестого периода — таллия — существенно отличаются от свойств остальных элементов IIIA-группы. В частности, у таллия более устойчива степень окисления +I, а в степени окисления +III таллий проявляет сильные окислительные свойства. Дело в том, что при увеличении размера атома от алюминия к таллию происходит уменьшение энергии σ -связи. Это приводит к тому, что энергия, требуемая для вовлечения в связывание *s*-электронов, не компенсируется энергией, которая выделяется при образовании двух дополнительных связей.

Размеры ионов Tl^+ , Rb^+ и Cs^+ достаточно близки, а соединения Tl^I имеют много общего с соединениями щелочных элементов. Так, $TlOH$ хорошо растворим в воде и проявляет свойства сильного основания; Tl_2CO_3 умеренно растворим в воде и напоминает соответствующие соединения натрия и калия; Tl^I образует бесцветные, хорошо кристаллизующиеся соли многих кислородсодержащих кислот; эти соли, подобно солям рубидия и цезия, часто бывают безводными; среда водных растворов солей Tl^I , образованных слабыми кислотами, — щелочная

(в результате обратимого гидролиза анионов), т. е. катион таллия, так же как и катионы щелочных элементов, не вступает в протолитическое взаимодействие. С другой стороны, Tl^I также напоминает более поляризуемый ион Ag^+ . Например, его хромат, сульфид, арсенат и галогениды (за исключением фторида), так же как соответствующие соединения серебра(I), нерастворимы в воде и имеют ту же окраску, что и соли Ag^+ .

Атомы элементов IIIA-группы имеют четыре валентные sp -орбитали; кроме того, они все (за исключением бора) могут использовать для образования связей вакантные d -орбитали. Соответственно, эти элементы (особенно бор и алюминий) характеризуются высокой акцепторной способностью и легко образуют соединения с атомами-донорами. Так, молекула трифторида бора BF_3 (sp^2 -гибридизация, плоско-треугольная геометрия) присоединяет фторид-ион с образованием устойчивого тетрафтороборат-иона $[BF_4]^-$ (sp^3 -гибридизация, тетраэдр). Аналогичным образом молекула фторида алюминия AlF_3 (sp^2 -гибридизация, треугольная форма) переходит в гексафтороалюминат-ион $[AlF_6]^{3-}$ (sp^3d^2 -гибридизация, октаэдр).

Высокая акцепторная способность атомов элементов IIIA-группы проявляется также в образовании димерных галогенидов, содержащих мостиковые атомы галогена. В галогенидах алюминия, например в Al_2Cl_6 (рис. 4.1), каждый атом металла находится в тетраэдрическом окружении (sp^3 -гибридизация).

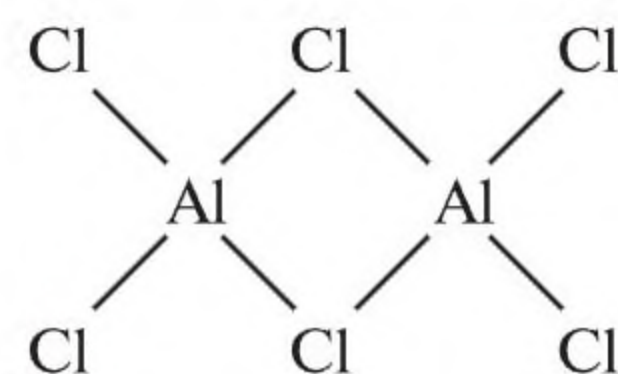
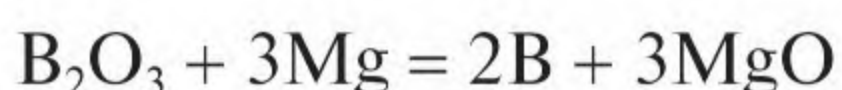


Рис. 4.1. Строение димера хлорида алюминия

4.2. Простые вещества

4.2.1. Получение

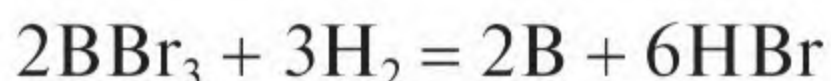
Для получения бора 95–98%-й чистоты используют восстановление его соединений металлами (например, Mg, Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe) при высокой температуре:



Крупнокристаллический бор (96%-й чистоты) получают восстановлением BCl_3 с помощью цинка при $900^\circ C$. Электролитическое восстановление расплавленных боратов или тетрафтороборатов (например, $K[BF_4]$) в расплаве KCl/KF при $800^\circ C$ позволяет получить порошкообразный бор 95%-й чистоты.

Наиболее эффективный метод получения бора высокой чистоты (более 99,9%) — восстановление летучих соединений бора (чаще

всего BCl_3 и BBr_3) водородом с использованием нагретой танталовой нити в качестве катализатора и подложки:

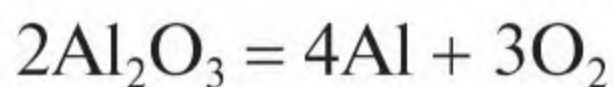


При температуре ниже 1000°C бор образуется в аморфном состоянии, а при более высоких температурах формируются его различные кристаллические модификации. С возрастанием температуры синтеза кристалличность продукта увеличивается.

Кристаллический бор может быть получен также термическим разложением BI_3 на тантале при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

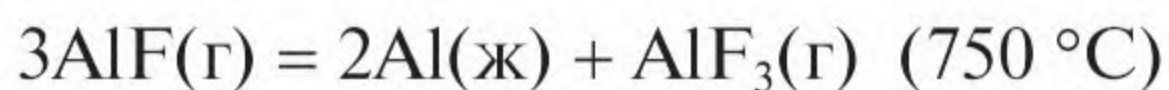
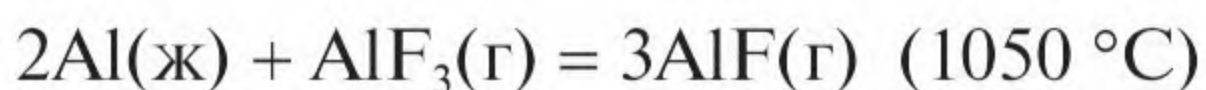
Водородные соединения бора (бораны) разлагаются с образованием аморфного бора при температуре 900°C .

Алюминий в промышленности получают электролизом оксида алюминия Al_2O_3 в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при $940\text{--}980^\circ\text{C}$. В этих условиях оксид алюминия диссоциирует на катионы Al^{3+} и анионы O^{2-} . При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде — кислород; суммарное уравнение реакции можно записать в виде



Электролиз проводят в стальной ванне, покрытой углеродом, которая выполняет функцию катода. В качестве анода используются углеродные электроды, которые постепенно выгорают под действием выделяющегося кислорода. Во время протекания электрохимических реакций поддерживают постоянный состав электролита (периодически добавляя Al_2O_3): $80\text{--}85\%$ $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $5\text{--}7\%$ CaF_2 , $5\text{--}7\%$ AlF_3 , $2\text{--}8\%$ Al_2O_3 . Для производства одной тонны металлического алюминия требуется $1,89\text{ т}$ Al_2O_3 , $\sim 0,45\text{ т}$ углеродного анодного материала, $0,07\text{ т}$ $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и $\sim 15\text{ тыс. кВт}\cdot\text{ч}$ электроэнергии. Следовательно, основное условие для эффективного промышленного производства алюминия — низкая стоимость электроэнергии.

Особо чистый алюминий получают **транспортной реакцией**³⁷ с трифторидом алюминия; промежуточным соединением в этой реакции считают монофторид алюминия:



Металлические галлий, индий и таллий получают электролизом водных растворов их соединений, а также восстановлением оксидов. Галлий, предназначенный для использования в полупроводниковой

³⁷ В ходе транспортной реакции очищаемое твердое или жидкое вещество при обратимом взаимодействии со специально подобранным газообразным реагентом образует газообразный продукт, который переносится (транспортируется) в другую часть системы, где подвергается разложению с выделением чистого вещества.

технике, очищают путем дальнейшей химической обработки кислотами и кислородом при высокой температуре с последующей кристаллизацией и зонной плавкой.

4.2.2. **Физические свойства**

В обычных условиях простые вещества элементов IIIA-группы представляют собой кристаллы серого цвета с металлическим блеском. Бор образует простые вещества с ковалентными связями — тугоплавкие неметаллические изоляторы (диэлектрики) с высокой твердостью. Алюминий, галлий, индий и таллий — легкоплавкие, достаточно мягкие металлы с низким электрическим сопротивлением (табл. 4.2). Поскольку получено всего лишь считаное число атомов нихония, его физические свойства не исследованы.

Таблица 4.2

Физические свойства бора, алюминия, галлия, индия и таллия

	B	Al	Ga	In	Tl
Т. пл., °C	2092	660,45	29,767	156,63	303,5
Т. кип., °C	4002	2520	2205	2073	1473
ρ, г/см ³	2,35	2,699	5,904	7,31	11,85

Металлический галлий отличается от остальных элементов очень низкой температурой плавления. Кристаллическая решетка галлия имеет молекулярное строение: в ее узлах расположены «молекулы» Ga₂, которые взаимодействуют между собой посредством слабых вандерваальсовых сил. Структура галлия очень похожа на структуру иода. Образование Ga₂ может быть следствием частичных парных взаимодействий неспаренных *p*-электронов соседних атомов. Следует отметить, что вследствие *d*-сжатия длина межатомных связей в металлическом галлии меньше, чем в алюминии.

Еще одно интересное свойство галлия — уменьшение его объема при плавлении: объем жидкой фазы оказывается на 3,4% меньше, чем твердой. Это явление известно также для некоторых других металлов (германия, сурьмы и висмута) и воды. Оно связано с тем, что при плавлении кристаллическая решетка разрушается и упаковка атомов в жидком состоянии оказывается более компактной.

4.2.3. Химические свойства

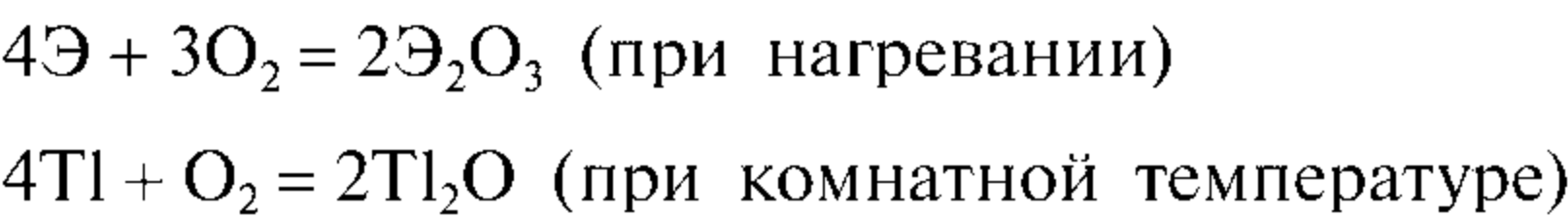
Бор весьма инертен; при комнатной температуре он реагирует только с фтором и, на поверхности, с кислородом. При нагревании химическая активность бора повышается. Бор проявляет свойства неметалла и не реагирует с кислотами-неокислителями³⁸. Другие элементы IIIA-группы проявляют металлические свойства. В электрохимическом ряду напряжений Al, Ga, In и Tl находятся среди активных металлов (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы элементов IIIA-группы

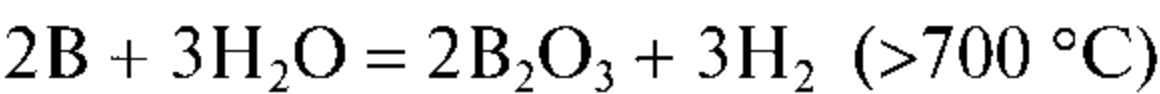
	B	Al	Ga	In	Tl ³⁹
$\varphi^\circ(\text{Э}(\text{OH})_3/\text{Э}), \text{ В}$	−0,890 (в кисл. среде)				
$\varphi^\circ(\text{Э}^{3+}/\text{Э}), \text{ В}$		−1,676	−0,529	−0,338	0,74
$\varphi^\circ(\text{Э}^+/\text{Э}), \text{ В}$		0,55	−0,79 (в кисл. среде)	−0,18	−0,336

Элементы IIIA-группы реагируют почти со всеми неметаллами, образуя бинарные соединения (рис. 4.2):



В результате реакций галлия и индия с мышьяком и сурьмой образуются соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами, например GaAs и InSb.

С водородом элементы IIIA-группы не взаимодействуют.
С водой бор реагирует только при высокой температуре:



Несмотря на то что алюминий — достаточно сильный восстановитель, в обычных условиях он не взаимодействует с водой, так как его

³⁸ Кислотами-неокислителями условно называют кислоты, анионы которых не проявляют окислительных свойств (например, HCl, H₂SiO₃, H₂SO₄(разб.)).

³⁹ Значение φ° для сопряженной пары $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ равно 1,28 В, т. е. Tl^{3+} — сильный окислитель. Величина 0,74 В, указанная в таблице, — это расчетное значение.

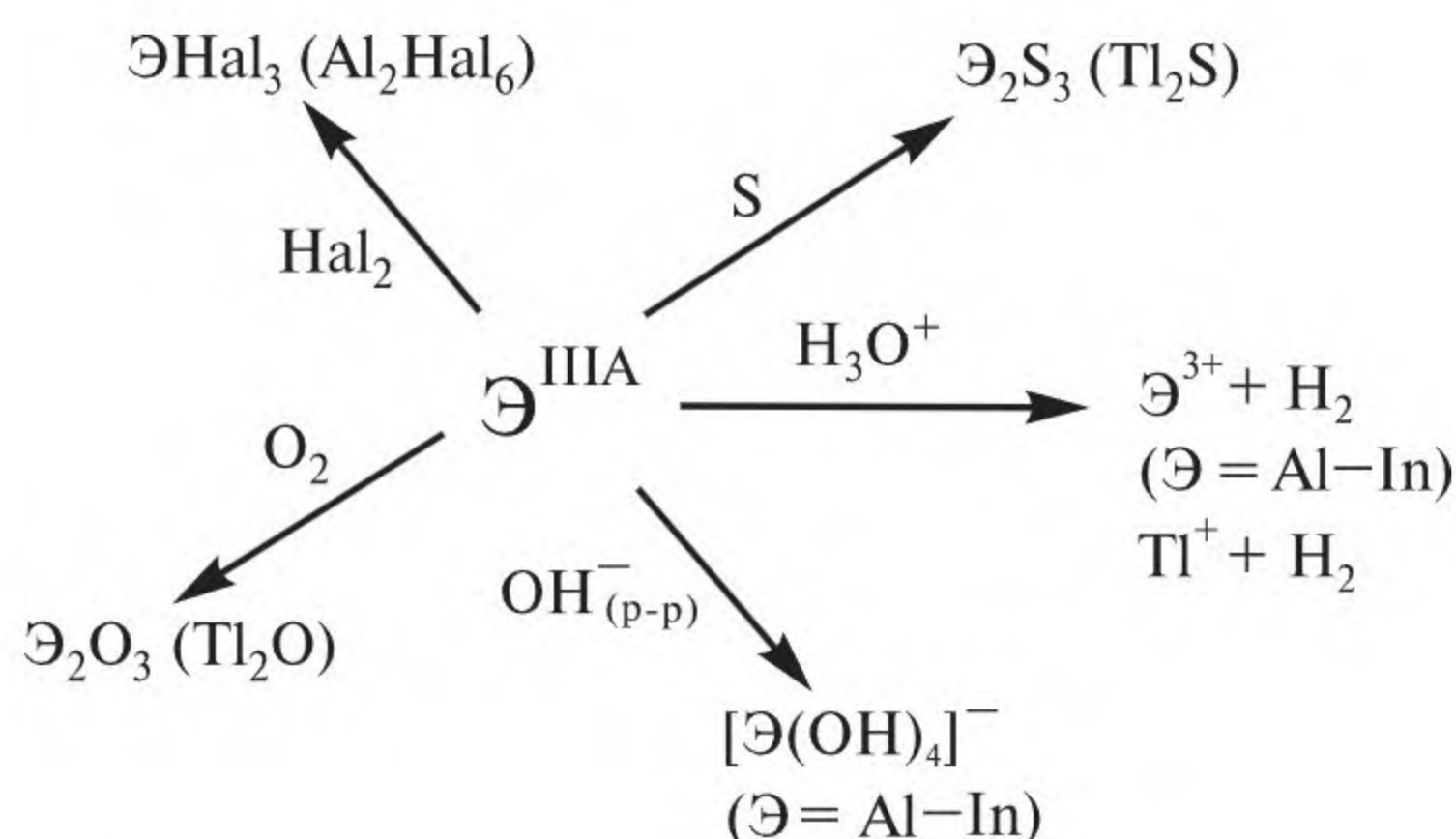
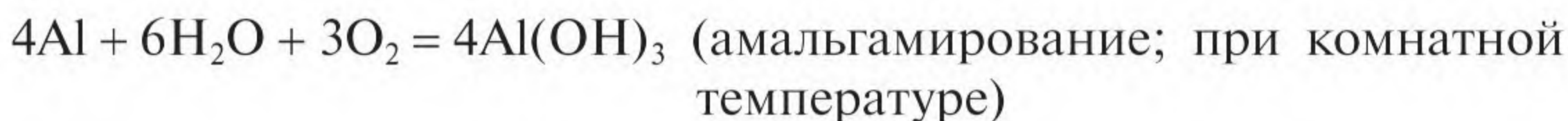


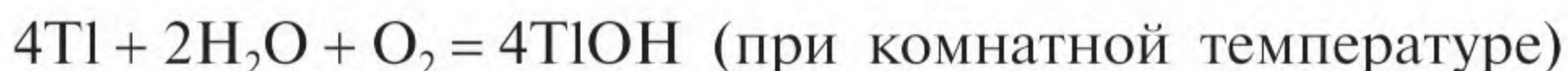
Рис. 4.2. Химические свойства элементов IIIA-группы

поверхность быстро пассивируется. При удалении оксидной пленки алюминий разрушается во влажной атмосфере:

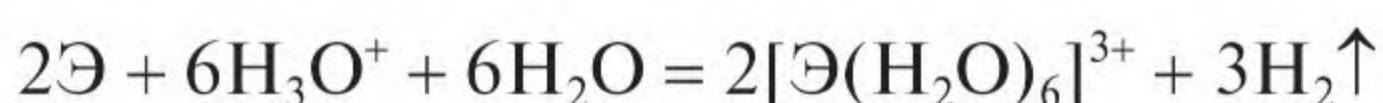


Галлий и индий с водой не взаимодействуют.

Металлический таллий легко вступает в реакцию с водяным паром или влажным воздухом с образованием гидроксида таллия(I):



Металлы IIIA-группы от алюминия до индия энергично взаимодействуют с кислотами-неокислителями с выделением водорода и образованием соответствующего трехзарядного катиона:



В тех же условиях таллий образует однозарядные катионы:



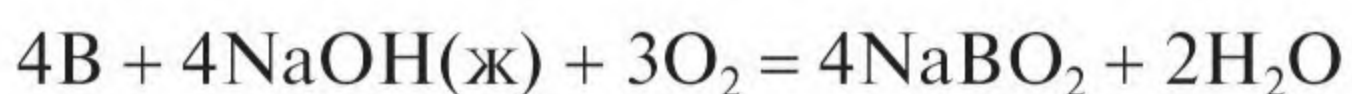
Концентрированные азотная и серная кислоты окисляют бор до гидроксида бора (борной кислоты) $\text{B}(\text{OH})_3$, например:



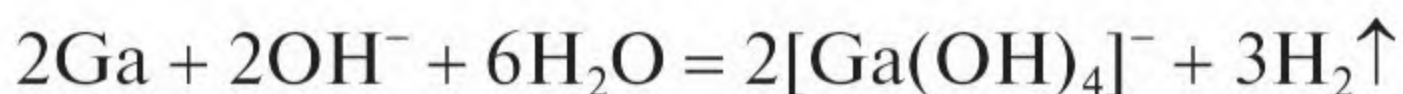
Алюминий, наоборот, при контакте с этими кислотами пассивируется. Однако он реагирует с разбавленной азотной кислотой:



Бор может быть переведен в растворимые соединения (бораты щелочных металлов) действием окислителя в расплаве щелочи:



Алюминий, галлий и индий также окисляются при обработке водными растворами щелочей; при этом они переходят в раствор в виде гидроксокомплексов, например:



Таллий в реакции со щелочами не вступает.

4.3. Соединения

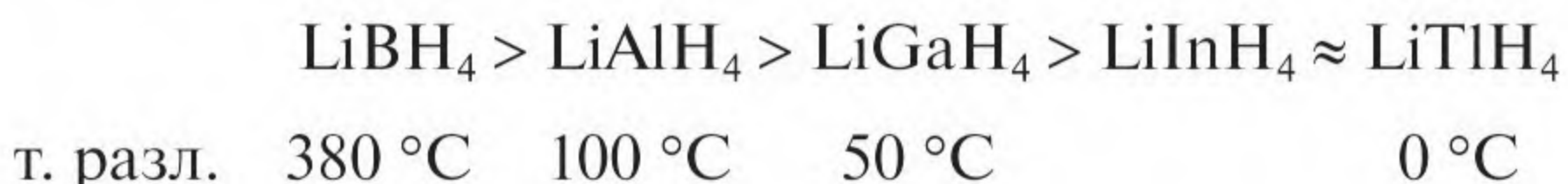
4.3.1. Водородные соединения

Стабильного водородного соединения бора состава BH_3 (моноборан) не существует. Эта частица образуется лишь как промежуточное соединение в малых количествах. Простейшее устойчивое водородное соединение бора — диборан (газообразный димер B_2H_6). При обычных условиях в газообразном состоянии находится также тетраборан состава B_4H_{10} . Бораны более сложного строения представляют собой жидкие или твердые вещества, которые активно реагируют с кислородом воздуха и с водой.

Гидрид алюминия AlH_3 — бесцветное нелетучее твердое вещество полимерного строения (состоит из фрагментов $\dots\text{—Al—H—Al—H—}\dots$). Гидрид AlH_3 термически неустойчив (разлагается при температуре выше $150\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$). Он относится к сильным восстановителям и, в частности, бурно реагирует с водой с выделением газообразного водорода.

Гидрид галлия еще менее устойчив — он разлагается на простые вещества даже при комнатной температуре. В газовой фазе молекулы этого вещества, аналогично диборанам, имеют состав Ga_2H_6 . При температуре ниже $-50\text{ }^\circ\text{C}$ димер полимеризуется с участием связей Ga—H—Ga с образованием $(\text{GaH}_3)_n$, где n , вероятно, равно четырем.

Все элементы IIIA-группы образуют гидридные комплексы $[\text{ЭH}_4]^-$, которые широко используются в органическом синтезе и в химии неводных растворов. Устойчивость таких комплексов монотонно уменьшается от бора к таллию. Так, температура разложения соответствующих солей лития убывает в ряду



Многие гидридные комплексы, такие как, например, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, часто используются в роли восстановителей в органическом синтезе. Например, они восстанавливают карбоксильную группу

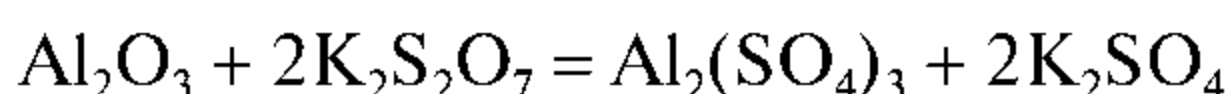
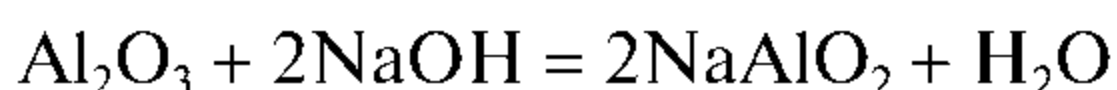
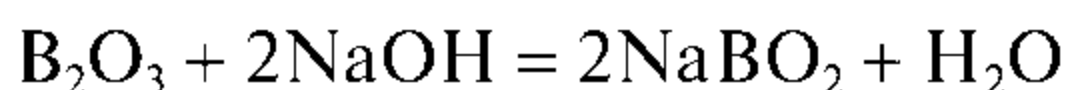
—COOH до —CH₂OH. Поскольку при обработке этих гидридов водой идет реакция конмутации, например



они могут также использоваться в качестве источников водорода.

4.3.2. Кислородные соединения

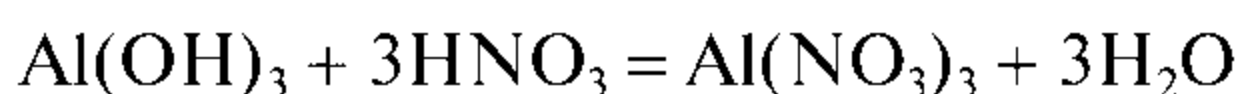
Оксид и гидроксид бора проявляют кислотные свойства, оксиды и гидроксиды алюминия, галлия, индия, таллия(III) амфотерны, а оксид и гидроксид таллия(I) обладают основными свойствами. Так, оксиды элементов IIIA-группы состава Э₂O₃ при сплавлении со щелочами образуют соли (бораты, алюминаты, галлаты и т. д.), а при сплавлении с дисульфатами — соответствующие сульфаты:



Оксиды Э₂O₃ с трудом вступают в реакции в растворах, поскольку имеют прочные кристаллические решетки.

В случае таллия более устойчив оксид состава Tl₂O; он реагирует с водой с образованием сильного основания, с кислотами образует соли таллия(I) и не реагирует со щелочами.

Гидроксиды алюминия, галлия, индия амфотерны. Они взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами с образованием соответствующих солей (в первом случае эти соли содержат аквакомплексы металлов, а во втором — гидроксокомплексы), например:



Кисотно-основные свойства кислородных соединений сверху вниз по IIIA-группе изменяются немонотонно. Так, Ga₂O₃ — несколько более кислотный оксид, чем Al₂O₃, и, соответственно, растворы галлатов более устойчивы, чем растворы алюминатов. Амфотерный оксид индия проявляет более сильные основные свойства, чем оксид галлия. Неравномерность изменения основных свойств может быть объяснена рассмотренными ранее электронными и размерными факторами. Таллий проявляет достаточно сильные основные свойства⁴⁰.

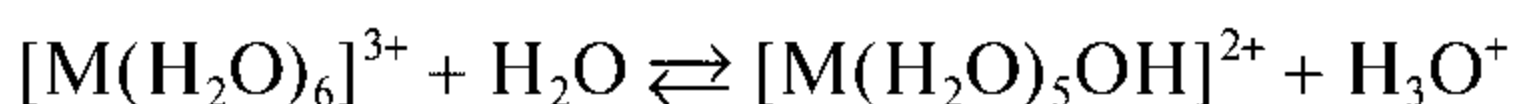
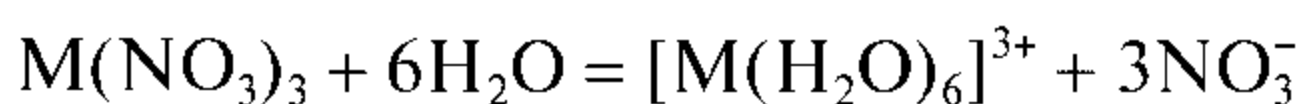
⁴⁰ На свойствах таллия удобно проиллюстрировать общее правило: элемент в низких степенях окисления проявляет более сильные основные свойства, чем в высшей. Соответственно, оксиды и гидроксиды элементов в низких степенях окисления — основные, а высшие оксиды и гидроксиды — более кислотные.

Однако его нельзя непосредственно сравнивать с другими элементами IIIA-группы, так как этот металл в отличие от своих аналогов по группе обычно существует в виде Tl(I).

Оксид Tl_2O гигроскопичен и при взаимодействии с водой образует гидроксид $TlOH$, проявляющий свойства щелочи. Черно-коричневый оксид $Tl_2^{III}O_3$ можно получить окислением $TlNO_3$ в водном растворе с помощью Cl_2 или Br_2 с последующим осаждением гидратированного оксида $Tl_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ и высушиванием. Известен черный смешанный оксид Tl_3O_4 .

4.3.3. Соли

Аквакатионы алюминия, галлия и индия в водном растворе подвергаются протолизу и проявляют свойства слабых кислот:



Значение $K_a \approx 10^{-5}$, 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-1} для $M = Al, Ga, In$ и Tl соответственно.

Самые известные соли этих элементов — двойные соли типа квасцов, которые отвечают составу $[M^I(H_2O)_6][M^{III}(H_2O)_6](SO_4)_2$, где M^I — Na, K, Rb, Cs, Tl; M^{III} — Al, Ga, In, Tl, Cr, Fe и т. п.

Соли таллия(I) проявляют большое сходство с солями калия и серебра(I).

4.3.4. Галогениды

Бор образует многочисленные галогениды, из которых наиболее устойчивы и лучше всего изучены мономерные тригалогениды $BHal_3$. Для всех четырех галогенов известны также соединения B_2Hal_4 ; фтор образует также частицы с бóльшим числом атомов бора, например B_3F_5 , B_8F_{12} . Димерные соединения бора по своему строению отличаются и от диборана, и от димерных галогенидов алюминия наличием

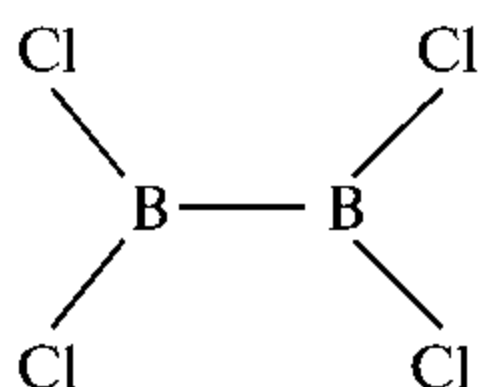


Рис. 4.3. Строение димерного соединения бора B_2Cl_4

связи бор—бор (рис. 4.3). Хлор образует ряд соединений состава B_nCl_n ($n = 4, 8-12$). Некоторые подобные соединения известны также для брома ($n = 7-10$) и иода (например, B_9I_9).

Трифториды алюминия, галлия, индия и таллия нелетучи и имеют значительно более высокие температуры плавления и теплоты образования, чем другие тригалогениды. Устойчивость

тригалогенидов понижается от алюминия к таллию. Тригалогениды таллия не только гораздо менее устойчивы, чем аналогичные соединения более легких металлов IIIA-группы, но также сильно отличаются от них по химическим свойствам.

Трииодид таллия TlI_3 образуется в виде черных кристаллов при выпаривании концентрированного водного раствора HI , содержащего эквимольные количества TlI и I_2 . Это соединение содержит линейный анион I_3^- , т. е. в роли катиона выступает $Tl(I)$, а не $Tl(III)$. Образование $Tl^I(I_3^-)$ в большей степени, чем $Tl^{+3}(I^-)_3$, соответствует стандартным потенциалам восстановления $\varphi^\circ(Tl^{+3}/Tl^+) = 1,28$ В и $\varphi^\circ(I_3^-/I^-) = 0,56$ В. Таким образом, ионы I^- в водном растворе быстро и полностью восстанавливают $Tl(III)$ до $Tl(I)$, окисляясь до I_3^- (точнее, $[I(I)_2]^-$).

Для всех четырех металлов известны не только три-, но и моногалогениды каждого галогена. Моногалогениды алюминия существуют только в виде короткоживущих двухатомных частиц в газовой фазе или, при очень низких температурах, в твердой фазе. Монофториды GaF и InF — нестабильные частицы, обнаруженные только в газовой фазе. Другие моногалогениды более устойчивы. Соединения $GaHal$ можно получить взаимодействием $GaHal_3$ с металлическим галлием. Их устойчивость возрастает с увеличением размера аниона. Крайне устойчивые вещества состава $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$, $Ga[GaBr_4]$ и $Ga[GaI_4]$ (которые лишь формально можно отнести к дигалогенидам) могут быть получены нагреванием эквимольных количеств $GaHal_3$ и Ga .

Наиболее устойчивая степень окисления таллия в галогенидах — это +I. Галогениды таллия(I) похожи на галогениды серебра(I). Фторид TlF легко получается в реакции водного раствора HF с Tl_2CO_3 . В отличие от других галогенидов, он хорошо растворим в воде. Соединения $TlCl$, $TlBr$ и TlI получают добавлением соответствующего галогенид-иона к подкисленным растворам растворимых солей $Tl(I)$, например перхлората, нитрата или сульфата.

Было получено также несколько других низших галогенидов таллия: соединения с брутто-формулами $TlCl_2$ и $TlBr_2$, которые представляют собой $Tl^I[Tl^{III}Hal_4]$, Tl_2Cl_3 , а также Tl_2Br_3 (состава $Tl_3^I[Tl^{III}Hal_6]$). Кроме того, известен Tl_3I_4 , который образуется как промежуточное соединение при получении $Tl^I(I_3)$ из TlI и I_2 .

4.3.5. Халькогениды

Сульфид бора B_2S_3 — бледно-желтое твердое вещество, склонное к образованию стекловидной фазы. Нагреванием B_2S_3 и серы до $300^\circ C$ в тщательно контролируемых условиях получен еще один сульфид бора со стехиометрическим составом BS_2 . С помощью масс-спектро-

метрии в пара́х, полученных в ходе реакции между твердым бором и Se_2 , было обнаружено мономерное соединение с селеном — BSe_2 .

Устойчивые халькогениды алюминия — Al_2S_3 (белый), Al_2Se_3 (серый) и Al_2Te_3 (темно-серый) — можно получить прямой реакцией из простых веществ при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$. В водном растворе все они подвергаются быстрому и необратимому гидролизу, например:



Таким образом, сульфид алюминия невозможно получить взаимодействием в растворе солей алюминия и сульфидов щелочных металлов — в этом случае сразу выпадает осадок гидроксида алюминия и выделяется газообразный сероводород.

Халькогениды галлия, индия и таллия более многочисленны, например таллий образует с серой соединения состава от Tl_2S до Tl_2S_9 . Эти халькогениды активно изучаются — помимо необычной стехиометрии многие из них интересны тем, что могут служить полупроводниками, фотопроводниками или световыми генераторами; для Tl_5Te_3 была обнаружена сверхпроводимость при низкой температуре.

В отличие от сульфидов бора, алюминия и галлия, сульфиды индия и таллия не подвергаются гидролизу и практически не растворяются в воде.

4.4. Особенности химии бора

4.4.1. Свойства атома

Неорганическая химия бора крайне сложна и разнообразна. Химические свойства бора определяются в первую очередь малыми размерами атома и высокой энергией ионизации. Электроотрицательность бора близка к электроотрицательности водорода, кремния и германия и немного уступает электроотрицательности углерода. В соответствии с электронной конфигурацией верхнего энергетического уровня $2s^2 2p^1$ наиболее устойчивой степенью окисления бора считается +III. Высокая энергия связей с участием бора приводит к тому, что степень окисления +I, которую проявляют Al, Ga, In и Tl, для бора нехарактерна. В атоме бора имеется четыре орбитали (s , p_x , p_y и p_z), способные участвовать в образовании ковалентных связей, и всего три валентных электрона. Таким образом, число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей; иногда говорят, что атом бора **электронодефицитен**. Это придает бору свойства акцептора электронной пары (кислоты Льюиса) и способность к многоцентровому связыванию.

Благодаря высокому сродству бора к кислороду химия боратов и родственных оксокомплексов достаточно обширна.

Малый размер атома бора позволяет получать как многочисленные соединения внедрения (металлоподобные бориды), так и разветвленные и неразветвленные цепи, плоские сетки и трехмерные образования высокой устойчивости, которые могут выступать в роли «хозяев» для захвата атомов металла в различных стехиометрических пропорциях.

Бор — единственный неметалл среди элементов IIIA-группы Периодической системы. Этот элемент имеет много общего с соседним углеродом и проявляет диагональное сходство с кремнием — например, способен образовывать ковалентные молекулярные соединения. Однако наличие электронодефицитного внешнего энергетического уровня у бора обуславливает существенное отличие химических свойств его атомов от элементов IVA-группы.

Проявление диагональной периодичности бора и кремния можно заметить по близким значениям их электроотрицательности, отнесению гидроксидов обоих элементов к слабым кислотам. Кроме того, оксиды бора и кремния достаточно термически устойчивы и тугоплавки. Для бора, как и для кремния, характерна **катенация** — образование связей бор—бор. Бораны по многим свойствам сходны с водородными соединениями кремния (силанами). В свойствах галогенидов бора и кремния также прослеживается аналогия.

4.4.2. Простое вещество

Бор в виде простого вещества существует в двух формах: кристаллической и аморфной. Кристаллический бор имеет более 15 полиморфных модификаций. В кристаллах бора присутствуют частицы B_{12} , имеющие форму икосаэдра⁴¹ (рис. 4.4). Для чистого бора известны только четыре аллотропные модификации; остальные содержат в кристаллической решетке неудаляемые примеси (например, C или N).

Определение точных физических свойств элементарного бора затруднено из-за его полиморфизма. Бор — крайне тугоплавкое вещество с низкой плотностью и очень низкой электропроводностью; по твердости он сопоставим с алмазом. Температура плавления наиболее устойчивой (β -ромбоэдрической) модификации состав-

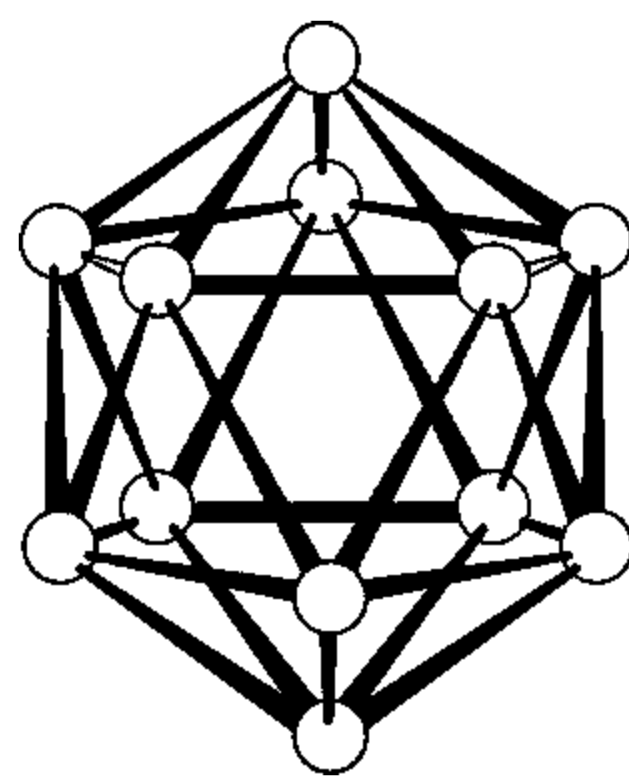
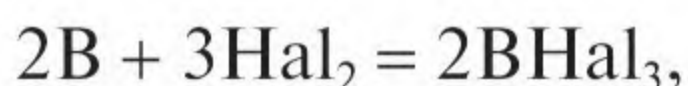


Рис. 4.4. Модель икосаэдра

⁴¹ Икосаэдр — это полиэдр с 12 вершинами и 20 треугольными гранями, которые соединены 30 ребрами.

ляет 2092 °С — это самое высокое значение т.пл. для неметаллов (за исключением углерода). Кристаллические формы бора в проходящем свете имеют темно-красную окраску, а порошкообразные (аморфные) формы — черную.

Кристаллический бор — химически инертное вещество. В обычных условиях бор реагирует только с фтором; хлор, бром и иод взаимодействуют с бором лишь при нагревании выше 400 °С:



где Hal = Cl, F, Br.

Высокие температуры (выше 600–1000 °С) способствуют протеканию реакции бора с кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и другими неметаллами. Однако даже в этих условиях бор не реагирует с водородом, германием, теллуром и благородными газами.

При повышенных температурах бор легко реагирует почти со всеми металлами, кроме серебра, золота, кадмия, ртути, галлия, индия, таллия, олова, свинца, сурьмы, висмута. Образующиеся бориды проявляют большое многообразие стехиометрических и структурных типов — их состав изменяется от M_5B до MB_{66} . Это твердые, химически инертные, нелетучие, тугоплавкие соединения. Бориды с высоким содержанием металла — проводники, а с высоким содержанием бора — изоляторы. Имеются также многочисленные нестехиометрические фазы разнообразного состава и много тройных (и более сложных) фаз, в которых соединения с бором образуют два и более металла.

Даже при нагревании бор не взаимодействует с галогеноводородными кислотами, в том числе и с плавиковой (фтороводородной). Медленно взаимодействуют с бором при нагревании только концентрированные азотная и серная кислоты, а также царская водка (смесь HCl и HNO_3). Азотной кислотой бор окисляется до $\text{B}(\text{OH})_3$. Кислород окисляет бор при сплавлении со щелочами с образованием метабората соответствующего щелочного металла MBO_2 .

4.4.3. Водородные соединения (бораны)

Бор образует более 50 нейтральных водородных соединений с общей формулой B_nH_m , имеющих групповое название «бораны» (рис. 4.5), и еще большее количество бороводородных анионов $\text{B}_n\text{H}_m^{x-}$.

Бораны впервые были получены в 1912 г. Штоком⁴² по реакции



Низшие бораны, например B_2H_6 и B_4H_{10} , — газообразные вещества, которые самовоспламеняются на воздухе и мгновенно реагиру-

⁴² ШТОК Альфред (1876–1946) — немецкий химик-неорганик. Первым исследовал гидриды бора и кремния и доказал отравляющее действие ртути.

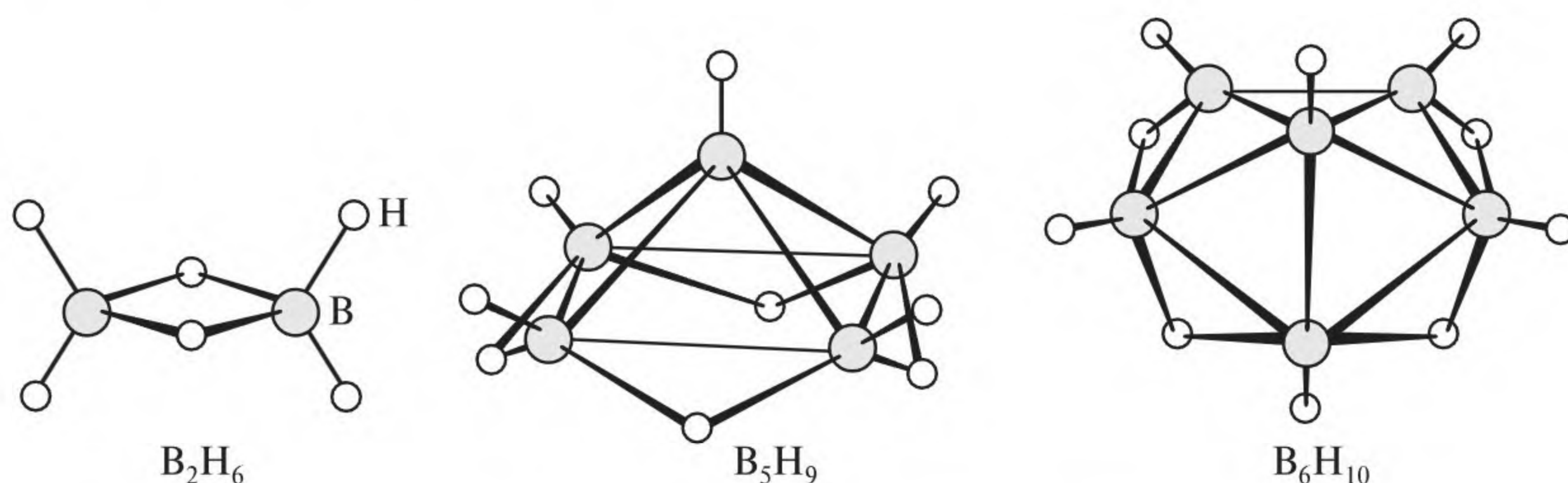


Рис. 4.5. Строение различных боранов

ют с водой. Бораны с бóльшим числом атомов водорода — жидкие или твердые вещества, достаточно устойчивые на воздухе. Эти соединения могут иметь довольно сложное строение; атомы бора в них соединены между собой ковалентными связями. Примером может служить декаборан(14) $B_{10}H_{14}$ — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $99^\circ C$, которое отличается высокой летучестью. Большинство боранов ядовиты и имеют неприятный запах.

Бораны можно разделить в соответствии с их структурой и стехиометрией на пять классов (хотя примеры самих нейтральных или незамещенных боранов известны не для всех этих классов):

- *клозо-бораны* (от греч. «клезос» — клетка) имеют полностью закрытую полиэдрическую структуру, которая содержит n атомов бора;
- *нидо-бораны* (от лат. *nidus* — гнездо) имеют незакрытую структуру, в которой кластер B_n занимает n вершин $(n+1)$ -вершинного полиэдра;
- *арахно-бораны* (от греч. «арахне» — паутина) имеют открытые (в большей степени, чем у *нидо-боранов*) кластеры, в которых атомы бора занимают n смежных вершин в $(n+2)$ -вершинном полиэдре;
- *гифо-бораны* (от греч. «гипе» — сеть) имеют наиболее открытые кластеры, в которых атомы бора занимают n смежных вершин в $(n+3)$ -вершинном полиэдре;
- *конъюнкто-бораны* (от лат. *conjuncto* — соединяю) имеют структуры, образованные связыванием двух (или более) предыдущих типов кластеров.

Описание строения боранов потребовало разработки совершенно новых структурных принципов и расширения теории молекулярных орбиталей (применительно к ковалентной связи). Бораны относятся к числу электронодефицитных соединений — в их молекулах не хватает электронов для образования традиционных двухэлектронных ковалентных связей. Например, в молекуле диборана B_2H_6 после образования каждым атомом бора трех σ -связей все валентные элек-

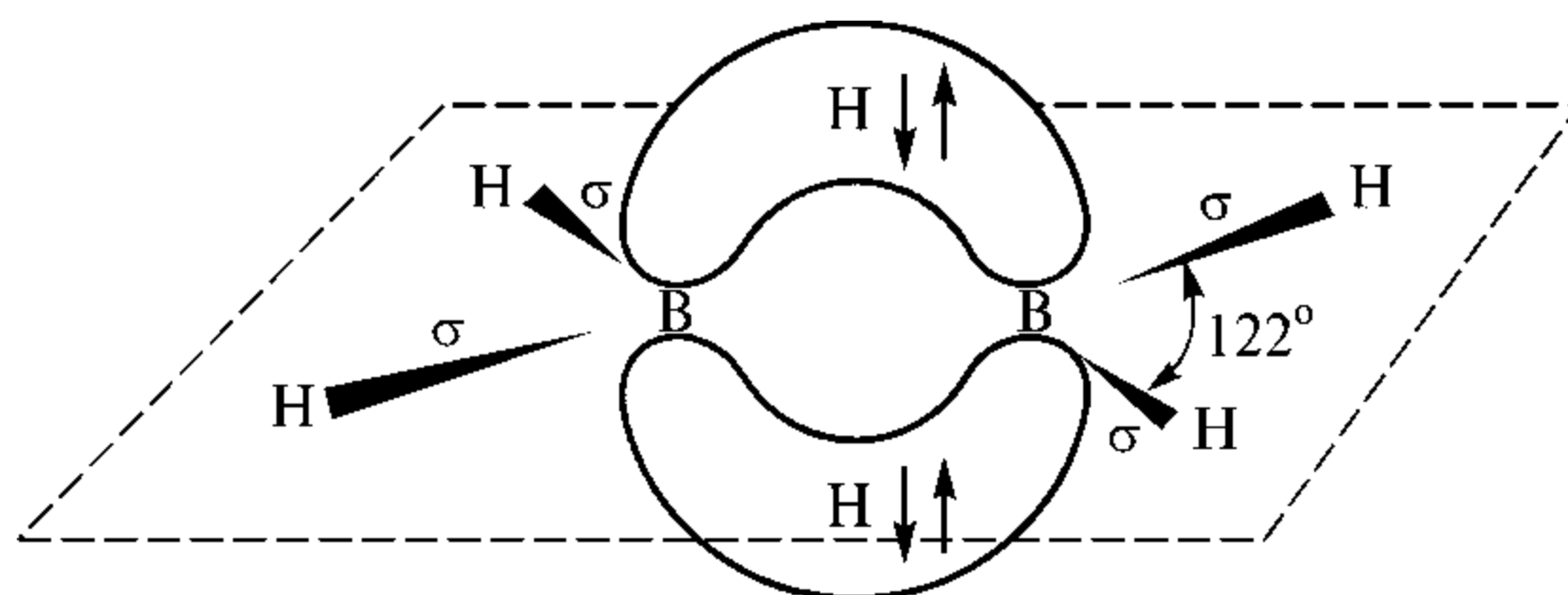
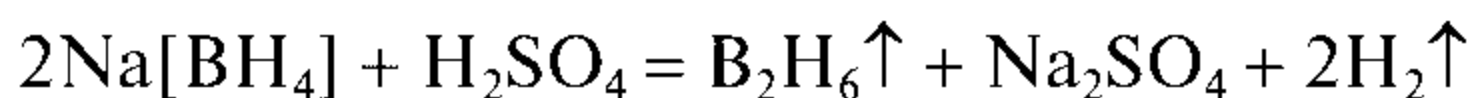


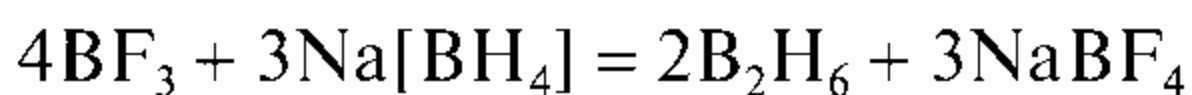
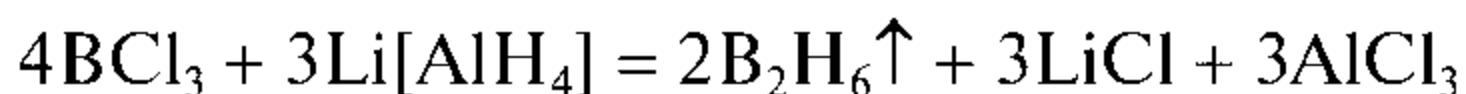
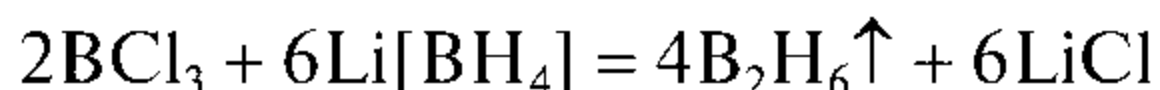
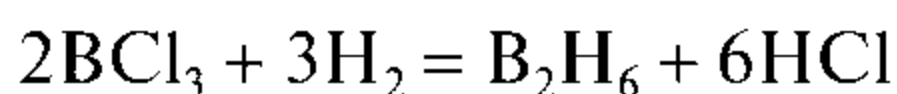
Рис. 4.6. Схематическое изображение «банановых» связей в молекуле диборана

троны оказываются израсходованными. Дополнительное связывание между атомами бора осуществляется через мостиковые атомы водорода. Существование таких трехцентровых двухэлектронных связей (их иногда называют «банановые») можно объяснить с позиций метода молекулярных орбиталей (рис. 4.6): каждая из двух пар электронов обеспечивает связывание трех атомов — двух атомов бора и одного атома водорода.

Диборан можно получить по реакции тетраборогидрида натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ с иодом, фосфорной или серной кислотой:

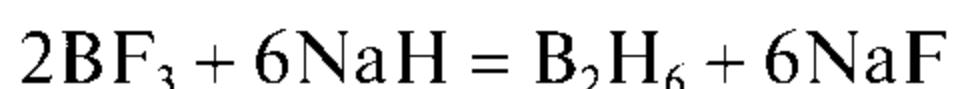


Реакция протекает достаточно бурно; выделяющийся диборан содержит примесь SO_2 . Более удобный метод получения диборана — взаимодействие тригалогенидов бора с H_2 , $\text{M}[\text{BH}_4]$ или $\text{M}[\text{AlH}_4]$, которое спокойно протекает в среде эфира:

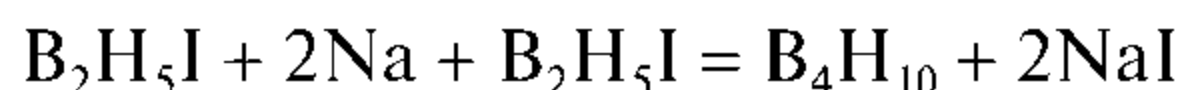


Такие реакции необходимо проводить в отсутствие H_2O и O_2 .

В промышленных масштабах бораны получают восстановлением газообразного BF_3 гидридом натрия NaH при 180°C ; продукт по мере образования улавливают для предотвращения последующего пиролиза:



Синтез тетраборана осуществляют путем разложения различными кислотами бориды магния; для получения высших боранов используют реакцию Вюрца (взаимодействие галогензамещенных низших боранов с металлическим натрием), например:



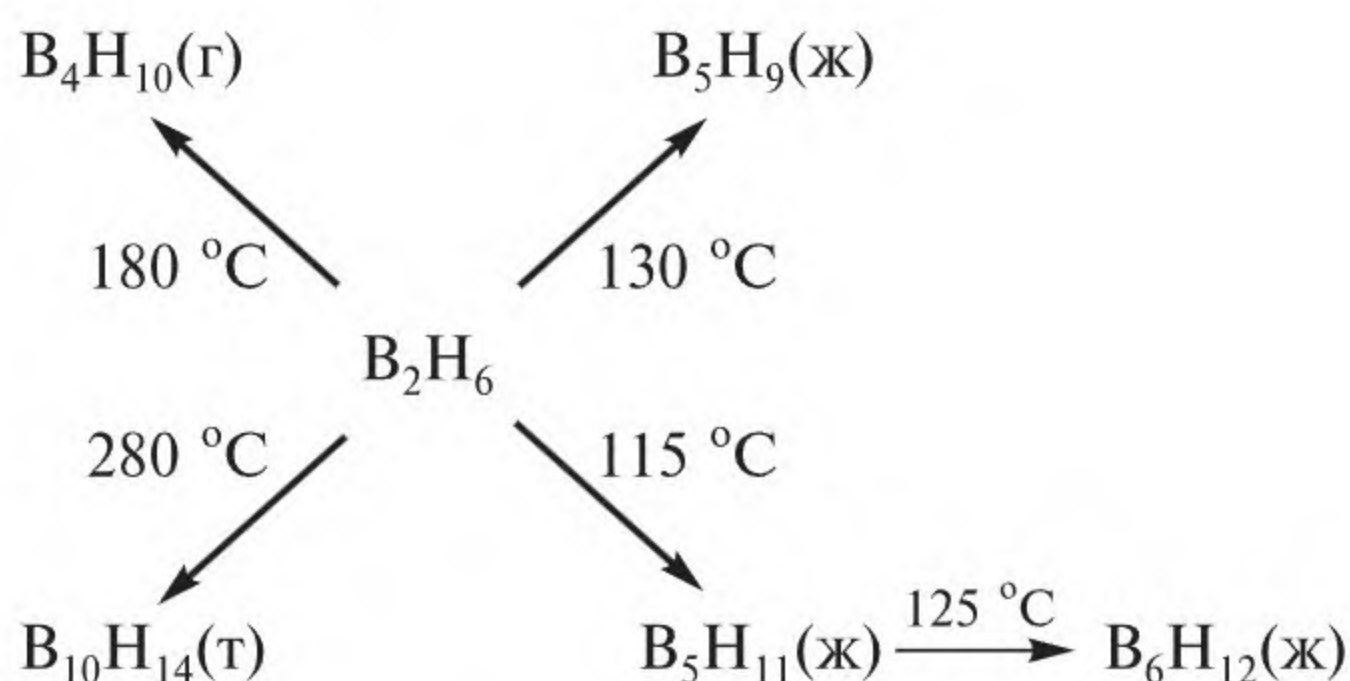
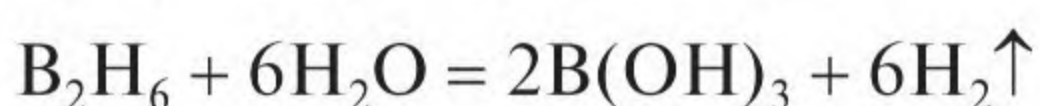
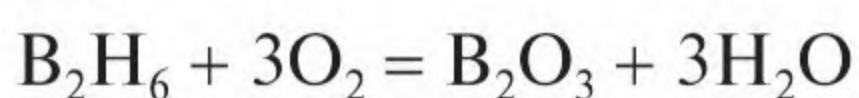


Рис. 4.7. Продукты пиролиза диборана

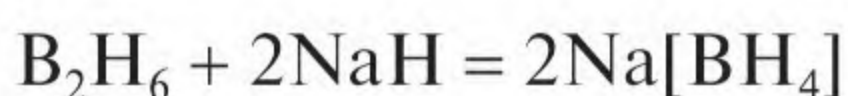
Тетраборан и более сложные бораны можно также получить пиролизом газообразного B_2H_6 в запаянном сосуде при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.7).

Бораны крайне реакционноспособны. Химические свойства боранов имеют некоторое сходство со свойствами углеводородов, однако в целом химия этих соединений принципиально отлична от органической, элементоорганической и неорганической химии. Большой вклад в развитие химии боранов внес Липскомб⁴³.

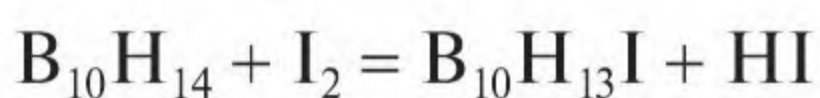
Диборан окисляется кислородом воздуха и активно реагирует с водой:



Он может также участвовать в реакциях комплексообразования, например:

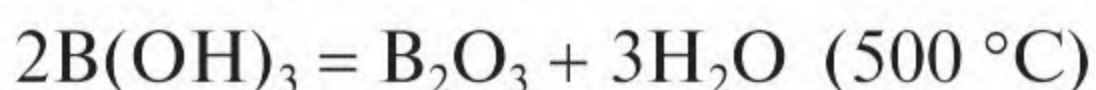


Бораны легко вступают в реакции замещения — атомы водорода в их составе могут быть замещены на галогены, цианид-ионы, органические радикалы и т. д., например:



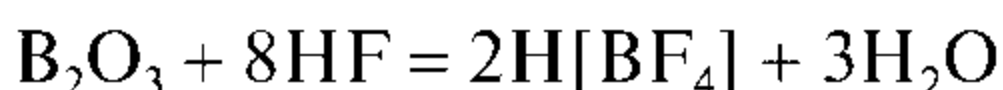
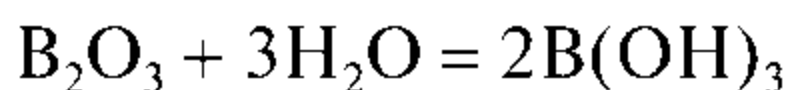
4.4.4. Кислородные соединения

Оксид бора B_2O_3 может быть как кристаллическим, так и аморфным. В обоих случаях он представляет собой бесцветное, очень твердое вещество с т. пл. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и т. кип. $\sim 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$; расплав B_2O_3 при охлаждении переходит в стеклообразное состояние. Обычно оксид бора получают дегидратацией борной кислоты:

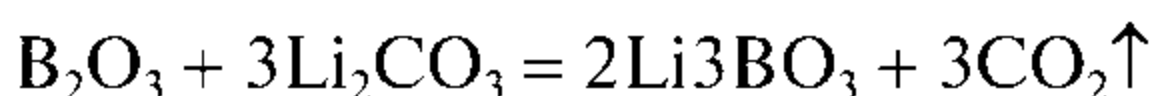
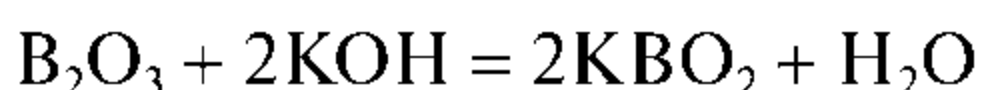


⁴³ ЛИПСКОМБ Уильям Нанн (1919–2011) — американский физико-химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1976).

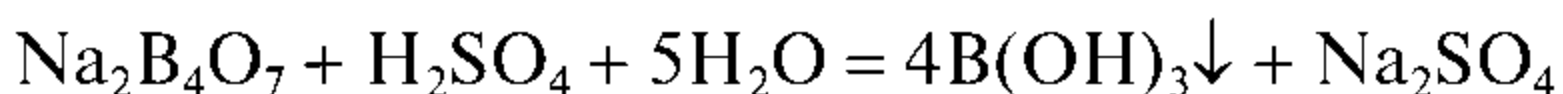
В кристаллическом состоянии оксид бора химически пассивен; аморфный B_2O_3 легко реагирует с водой (образуя гидроксид бора), со щелочами (с получением тетрагидроксобората щелочного металла), а также с фтороводородной кислотой (при этом образуется тетрафтороборат водорода):



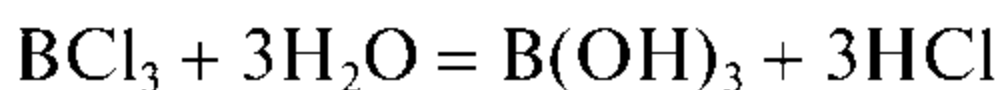
Расплавленный B_2O_3 легко растворяет оксиды многих металлов с образованием боратных стекол (часто с характерной интенсивной окраской). Бораты можно получить также сплавлением B_2O_3 со щелочами или с карбонатами:



Гидроксид бора $B(OH)_3$ (борная кислота) — белое кристаллическое вещество с т. пл. $\sim 170^\circ C$ (в условиях повышенного давления), умеренно растворимое в воде. И в промышленности, и в лаборатории $B(OH)_3$ получают путем подкисления раствора тетрабората натрия, при этом продукт выпадает в осадок:

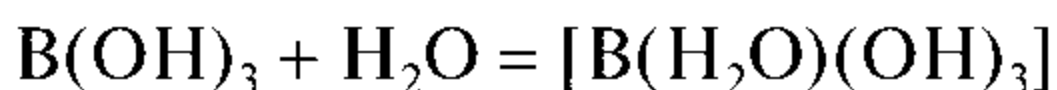


В лабораторных условиях для получения гидроксида бора используют также необратимый гидролиз галогенидов бора, например:



Молекула $B(OH)_3$ имеет плоско-треугольное строение (тип гибридизации атомных орбиталей бора — sp^2). В водном растворе в результате донорно-акцепторного взаимодействия $B(OH)_3$ образует гидрат. В этом гидрате орбитали центрального атома находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, которой соответствует тетраэдрическая геометрия частицы (рис. 4.8).

Оксид и гидроксид бора обладают кислотными свойствами. Это подтверждается реакцией протолиза гидратированной молекулы $B(OH)_3$ (борной кислоты) в воде:



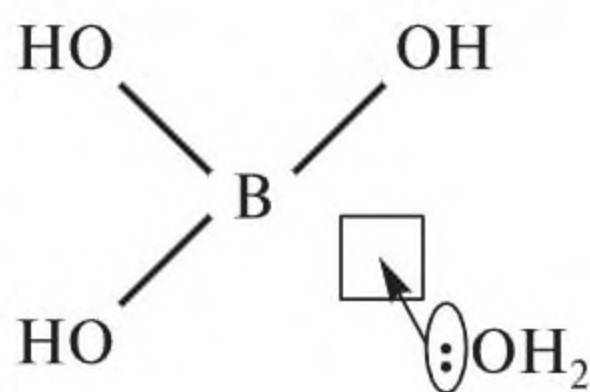


Рис. 4.8. Схема образования связи при гидратации молекулы B(OH)_3 в водном растворе

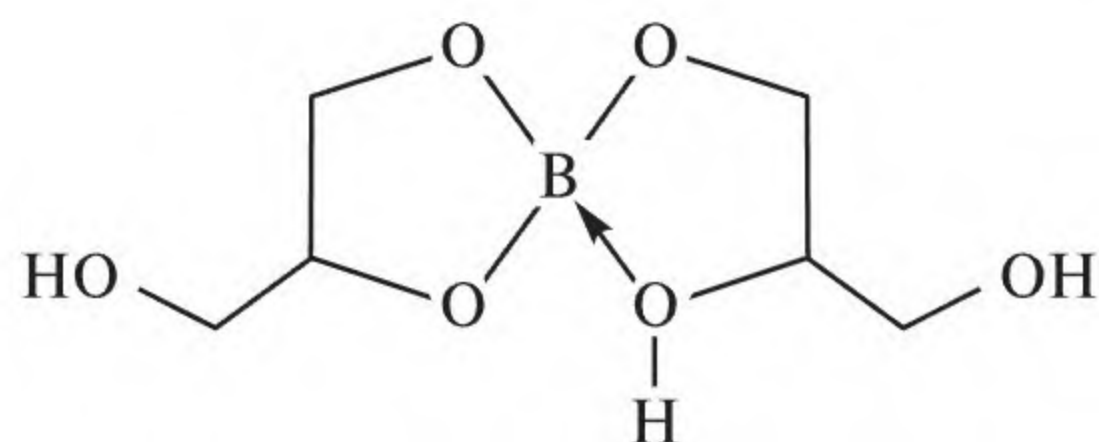
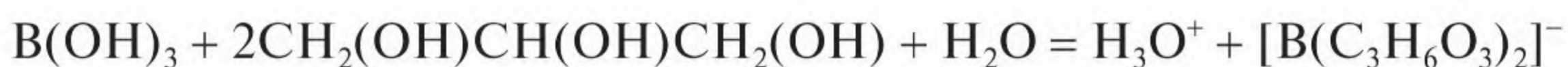
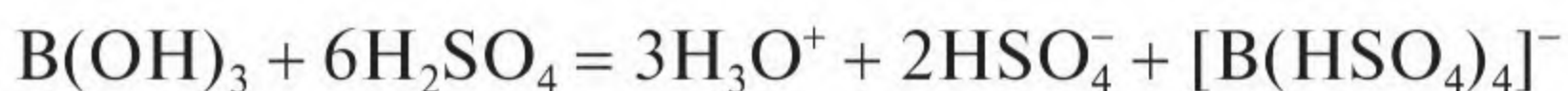


Рис. 4.9. Строение аниона $[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2]^-$ — продукта взаимодействия борной кислоты с глицерином

Кислотность B(OH)_3 существенно увеличивается при образовании хелатных комплексов с многоатомными спиртами, например с глицерином (рис. 4.9); в этом случае отщепление протона становится необратимым (как в реакции протолиза сильных кислот):



Также борная кислота становится сильной при использовании в качестве растворителя безводной серной кислоты:



При нагревании выше 100°C гидроксид бора постепенно дегидратируется с образованием моноклинной модификации метаборной кислоты HBO_2 . Она построена из цепей состава $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]_n$, в которых координационные числа различных атомов бора неодинаковы (многие атомы имеют КЧ = 4). При быстром охлаждении происходит переход в ромбическую модификацию HBO_2 , которая состоит из трехмерных частиц $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, объединенных в слои водородными связями; в этом случае все атомы бора имеют КЧ = 3. При нагревании B(OH)_3 до 175°C образуется кубическая HBO_2 , которая имеет каркасное строение; она содержит тетраэдрические группы $[\text{B(OH)}_4]$, часть из которых соединены водородными связями. Возрастание координационного числа атомов бора сопровождается увеличением плотности и температуры плавления HBO_2 . Дальнейшее нагревание гидроксида бора приводит к его полной дегидратации и образованию оксида бора.

Взаимодействие B(OH)_3 с H_2O_2 приводит к растворам пероксборной кислоты, которые, вероятно, содержат монопероксборат-ион $[\text{B(OH)}_3\text{OON}]^-$.

Бораты металлов по разнообразию состава и строения похожи на силикаты. Известны бораты (в том числе стекла), содержащие моноядерные (один атом бора), би-, три-, тетра- или пентаядерные структурные единицы или полимерные сетки (рис. 4.10).

Среди солей, содержащих бор, наиболее распространен тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (другое название — бура). Эта соль образуется

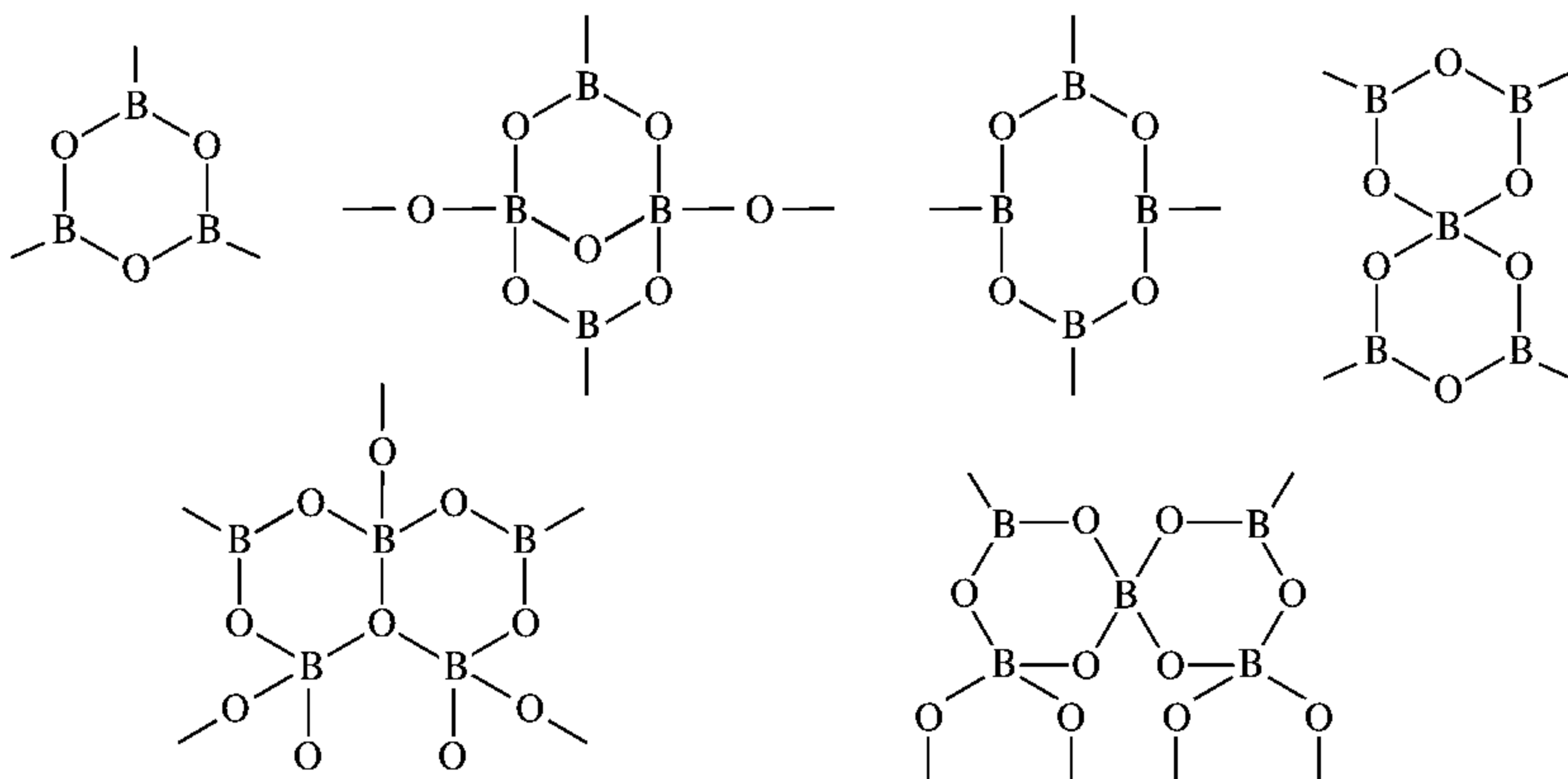
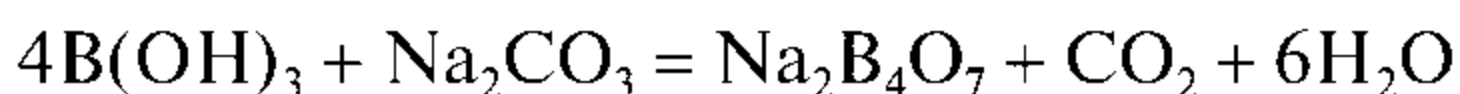
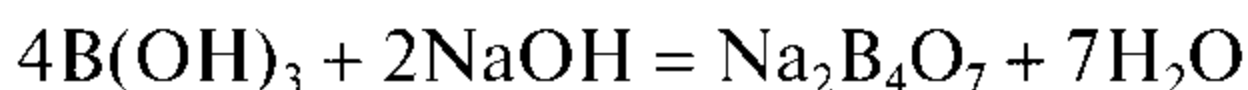


Рис. 4.10. Структурные формулы различных боратов

при растворении метабората натрия NaBO_2 в горячей воде, а также при нейтрализации $\text{B}(\text{OH})_3$ разбавленным раствором щелочи или раствором соды (карбоната натрия):



Тетраборат натрия содержит четырехядерный оксогидроксокомплекс $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, в структуре которого имеются два атома бора в плоско-треугольном окружении (sp^2 -гибридизация) и два атома бора в тетраэдрическом окружении (sp^3 -гибридизация) (рис. 4.11). Таким образом, формулу буры следует записывать как $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

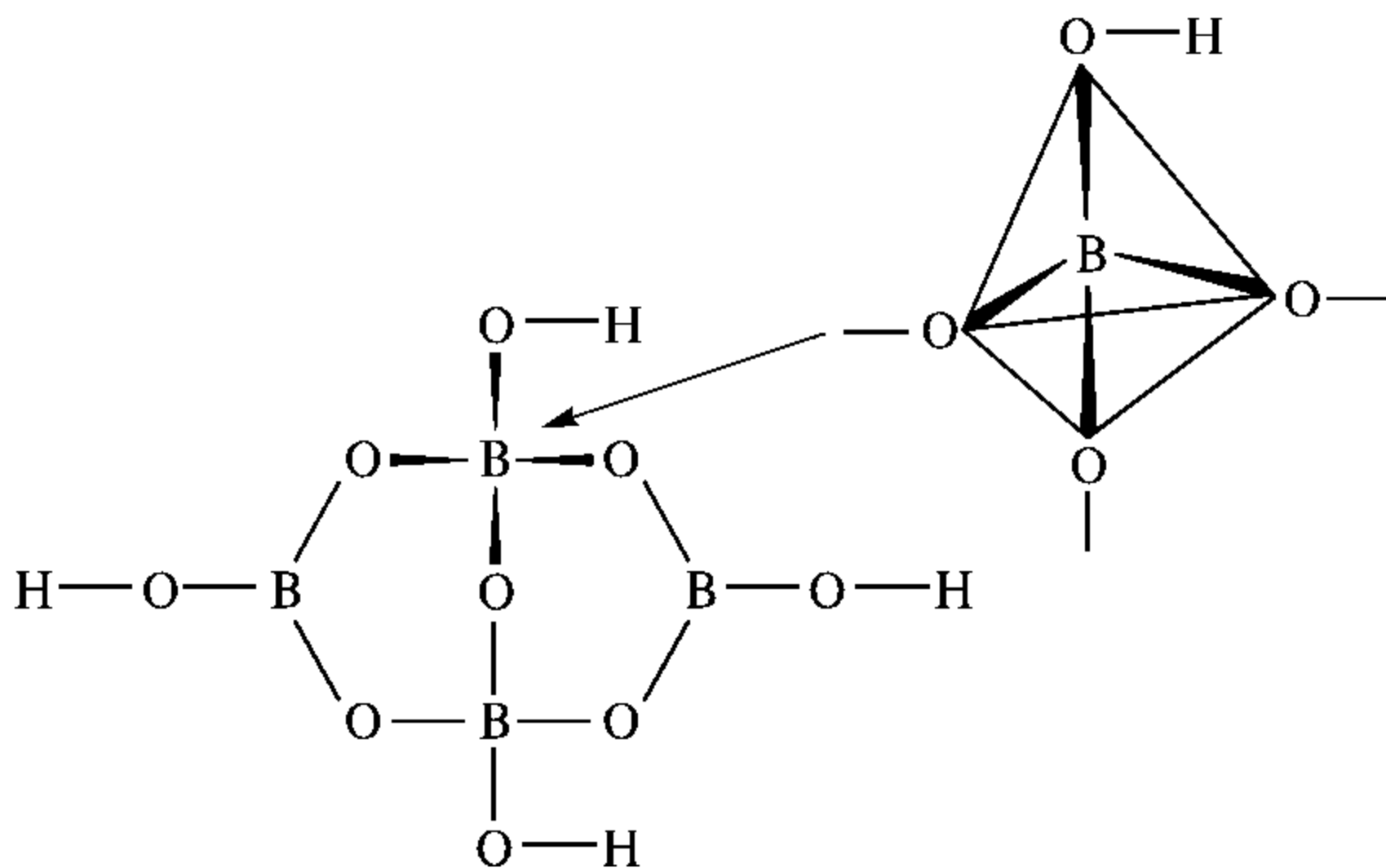


Рис. 4.11. Строение тетраборат-иона $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

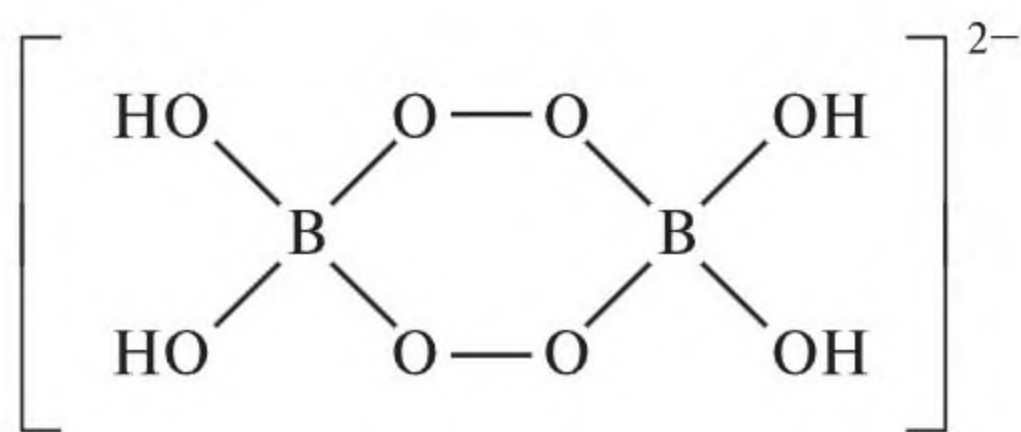
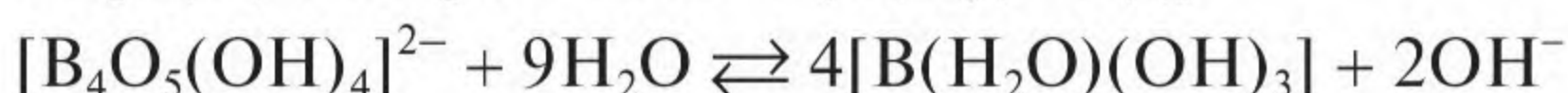


Рис. 4.12. Строение пероксоборатного аниона $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$

В водном растворе тетраборат натрия подвергается гидролизу:

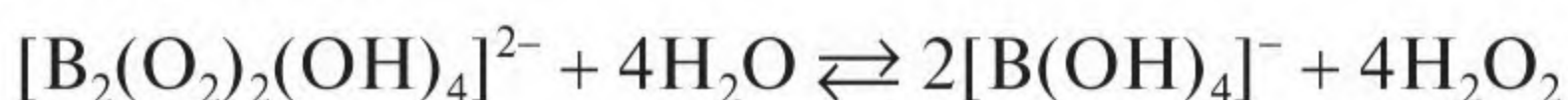


Стандартный раствор с концентрацией 0,01 моль/л при 25 °С имеет рН 9,18. Одновременное присутствие борной кислоты и буры придают раствору свойства буферного.

Еще одно распространенное кислородное соединение бора, пероксоборат натрия (перборат натрия) $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, имеет большое практическое значение. Его получают реакцией тетрабората натрия с пероксидом водорода:



Это соединение содержит пероксоанион $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ циклического биядерного тетраэдрического строения (рис. 4.12). Таким образом, формулу пероксобората натрия следует записывать как $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$. Пероксоборат натрия — один из основных компонентов стиральных порошков. В горячей воде (~90 °С) пероксоборат-ион гидролизует до H_2O_2 , который выполняет функцию отбеливателя:



Для обнаружения кислородных соединений бора используют их способность окрашивать пламя в зеленый цвет. Качественная реакция проводится путем поджигания борнометилового эфира, который образуется при реакции метанола (можно использовать также этанол) с тетраборатом натрия или гидроксидом бора в присутствии концентрированной серной кислоты:

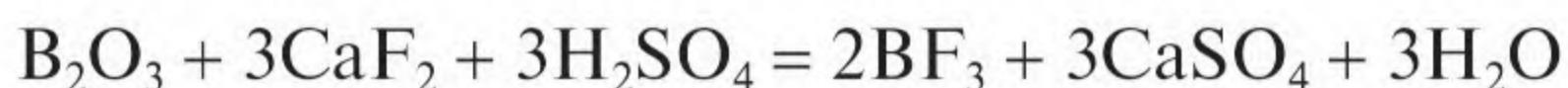


4.4.5. Бинарные соединения

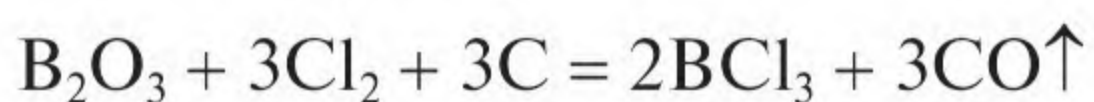
Тригалогениды бора — летучие, крайне реакционноспособные мономерные (не склонные к димеризации) молекулярные соединения. Их летучесть и температура плавления и изменяются так же, как у ис-

ходных галогенов: при комнатной температуре BF_3 и BCl_3 находятся в газообразном состоянии, BBr_3 — летучая жидкость, а BI_3 — твердое вещество. Все четыре соединения состоят из плоско-треугольных молекул, в которых угол Hal—B—Hal равен 120° (sp^2 -гибридизация).

В промышленности трифторид бора BF_3 получают в больших количествах фторированием оксида бора или боратов под действием флюорита и концентрированной серной кислоты:

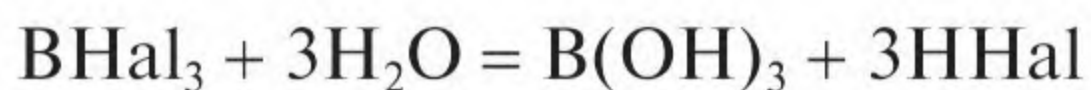


Соединения BCl_3 и BBr_3 синтезируют в промышленных масштабах взаимодействием оксида бора с галогенами в присутствии восстановителя, например:



Триiodид бора BI_3 образуется при взаимодействии LiBH_4 или NaBH_4 с элементарным иодом при 125 или 200°C соответственно.

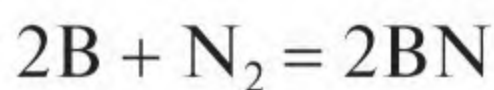
В растворе тригалогениды бора легко гидролизуются:



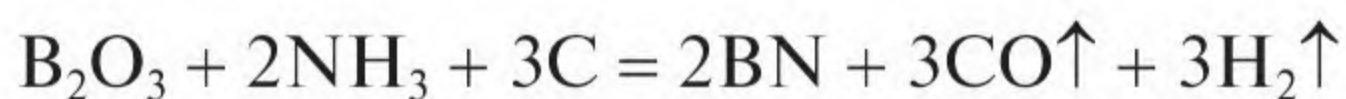
При пропускании тригалогенидов бора через электрический разряд образуются соединения состава B_2Hal_4 , устойчивость которых уменьшается в ряду $\text{B}_2\text{F}_4 > \text{B}_2\text{Cl}_4 > \text{B}_2\text{Br}_4$. Из этих соединений могут быть получены также другие низшие галогениды, многие из которых похожи на бороводороды.

Группа B—N изоэлектронна группе C—C , а размеры атомов и электроотрицательности этих трех элементов похожи (углерод по электроотрицательности немного превосходит бор и слегка уступает азоту). Поэтому соединения бора с азотом имеют определенное сходство с простыми и сложными веществами, образованными углеродом.

Нитрид бора BN можно получить прямой реакцией между простыми веществами при температуре выше 1200°C :



либо взаимодействием различных бор- и азотсодержащих соединений, например:



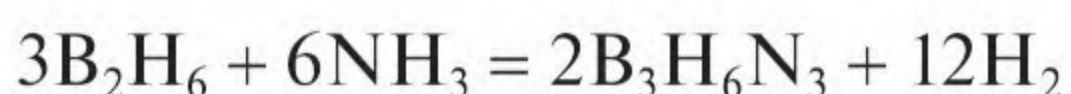
Образующаяся при этом гексагональная модификация нитрида бора имеет простую слоистую структуру, похожую на графит. Наиболее существенное отличие решетки BN — в упаковке слоев друг над другом, в структуре которой атом бора одного слоя расположен над атомом азота другого слоя. В отличие от графита, BN бесцветен и не обладает электропроводностью (это вещество используют в качестве изолятора). Нитрид бора устойчив к действию большинства реаген-

тов. Однако при действии на него фтора количественно (с практическим выходом, близким к 100%) образуются BF_3 и N_2 , а при действии фтороводородной кислоты — NH_4BF_4 (также количественно).

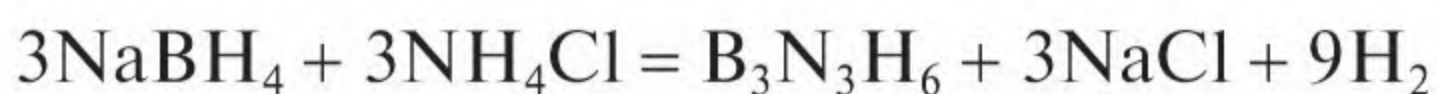
Гексагональную модификацию BN можно превратить в кубическую (со структурой типа сфалерита) при 1800°C и давлении 85 тыс. атм в присутствии щелочного или щелочноземельного металла в качестве катализатора. Эта модификация, которая носит название «боразон», по своим физическим свойствам напоминает алмаз. Плотность боразона равна $3,45\text{ г/см}^3$. Твердость боразона сопоставима с твердостью алмаза, однако он сильно превосходит алмаз по термостойкости и ударопрочности. При нагревании на воздухе медленное окисление боразона наблюдается лишь при 2000°C , тогда как алмаз сгорает на воздухе уже при 875°C . При нагревании в вакууме кристаллы боразона не изменяются даже при температуре более 2000°C . При температуре 2500°C и давлении 40 000 атм происходит переход боразона в гексагональный нитрид бора. Химическая стойкость боразона значительно выше гексагональной формы нитрида бора.

Еще одна модификация нитрида бора — типа вюрцита — может быть получена при более низких температурах, чем боразон. Помимо этого, нитрид бора может существовать в виде разнообразных аморфных модификаций, а также в виде нанотрубок.

Особый класс соединений бора с азотом образуют производные циклического боразина (или боразола) $(-\text{BN}-\text{NH}-)_3$. Последний часто называют «неорганический бензол». Впервые это вещество было выделено в виде бесцветной жидкости из смеси продуктов, полученных реакцией B_2H_6 с NH_3 :



Впоследствии были разработаны и другие методы получения боразина, например:



Молекула боразина представляет собой правильный плоский шестиугольный цикл, а его физические свойства очень напоминают свойства изоэлектронного бензола. Молекулу $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ можно изобразить в виде структуры Кекуле с наложением π -связывания на σ -связывание (рис. 4.13), однако по химическим свойствам боразин не относится к ароматическим соединениям. Например, он легко разлагается в кипящей воде:

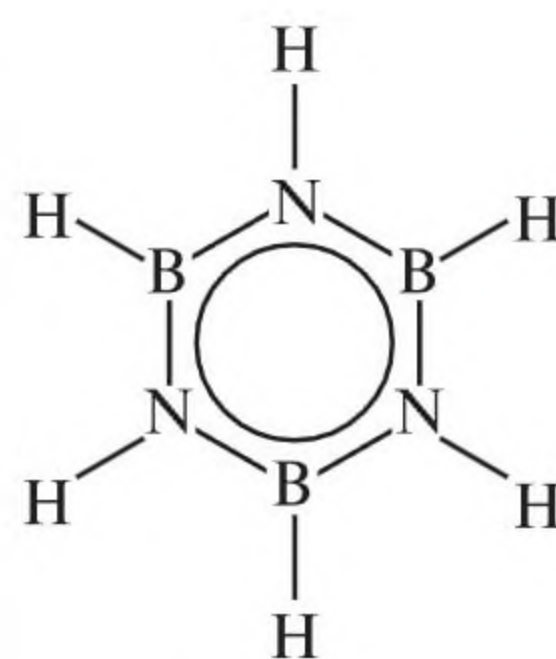
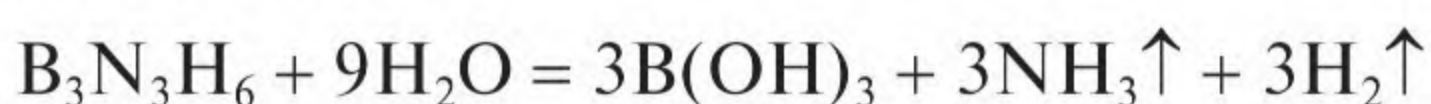


Рис. 4.13. Структурная формула боразина (боразола)

4.5. Особенности химии алюминия

4.5.1. Простое вещество

Алюминий — серебристо-белый блестящий металл, обладающий высокой пластичностью, ковкостью и тягучестью. Он занимает третье место после серебра и меди среди металлов по значениям теплопроводности и электрической проводимости. На воздухе алюминий быстро пассивируется — покрывается матовой защитной пленкой Al_2O_3 , весьма устойчивой и защищающей металл от коррозии. Алюминий пассивируется также дымящей (концентрированной) азотной кислотой. Это позволяет производить транспортировку и хранение HNO_3 в алюминиевых цистернах и баках.

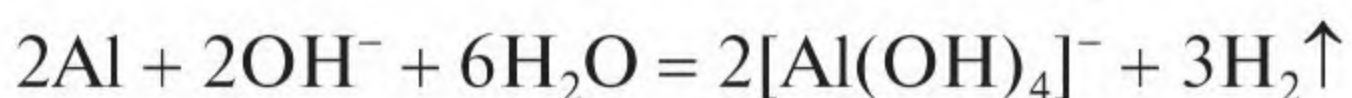
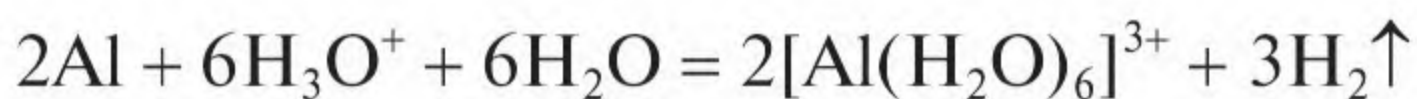
Если процесс пассивации подавляется, алюминий проявляет высокую химическую активность. В частности, амальгамированная поверхность алюминия не подвергается пассивации и, соответственно, легко взаимодействует с кислородом и влагой воздуха. При этом он разрушается с образованием белой рыхлой волокнистой массы, которая состоит из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlO}(\text{OH})$:



При погружении амальгамированного алюминия в воду протекает окислительно-восстановительная реакция, которая сопровождается выделением водорода:

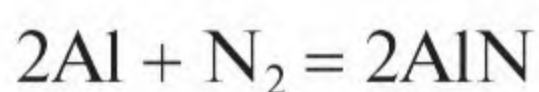
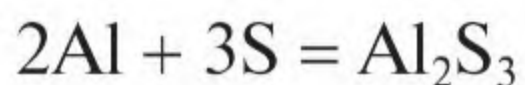
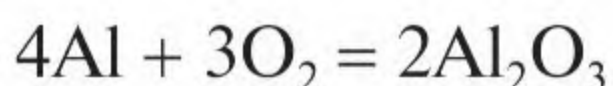


Поскольку алюминий — амфотерный элемент, он растворяется и в растворах кислот-неокислителей и в растворах щелочей с образованием солей:



В первом случае алюминий входит в состав аквакатиона, во втором — в состав комплексного аниона (при этом в роли окислителя выступает не щелочь, а вода).

Алюминий — сильный восстановитель; при нагревании он взаимодействует с кислородом, серой, азотом и углеродом:



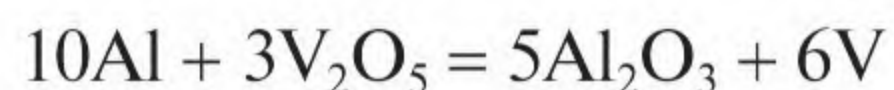
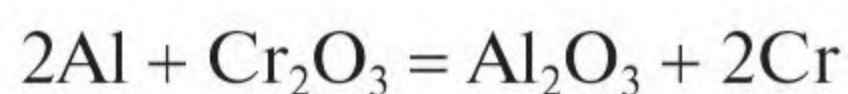
В качестве продуктов образуются бинарные соединения алюминия с преимущественно ковалентными связями. Некоторые из них, например сульфид алюминия Al_2S_3 и карбид алюминия Al_4C_3 , нацело разлагаются водой (подвергаются необратимому гидролизу):



Эти вещества применяют как реагенты для получения чистых газов H_2S и CH_4 .

С хлором, бромом и иодом алюминий реагирует уже при комнатной температуре.

В промышленности широко применяют **метод алюминотермии** — восстановления оксидов металлов металлическим алюминием:

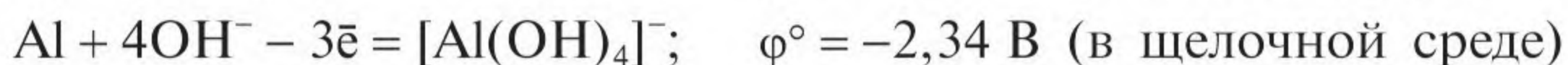
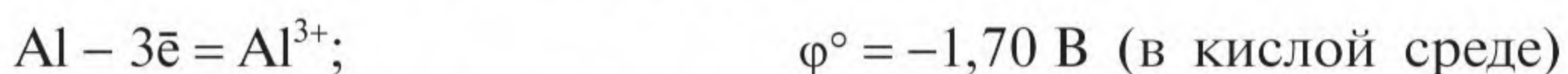


Алюминий восстанавливает также N^{V} до $\text{N}^{-\text{III}}$:



Движущей силой обеих реакций служит промежуточное выделение атомарного водорода H^0 , а во второй реакции — также образование устойчивого гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Восстановительные свойства алюминия более ярко выражены в щелочной среде. Это подтверждают справочные данные:



4.5.2. Кислородные соединения

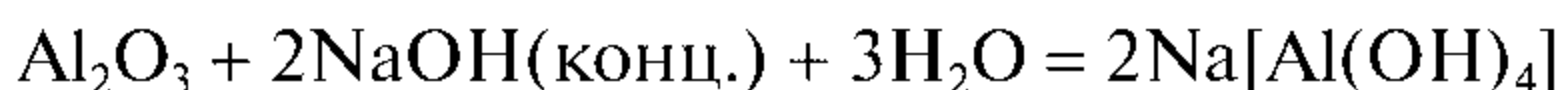
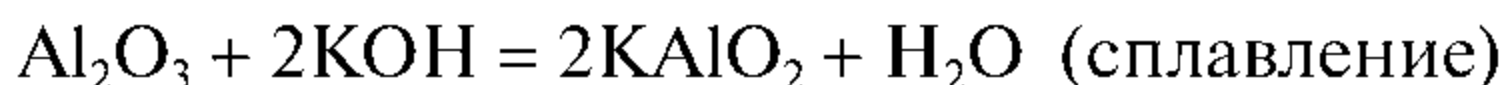
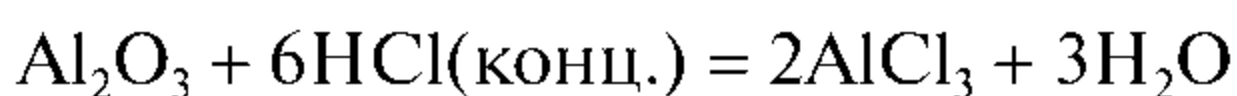
Оксид алюминия Al_2O_3 представляет собой либо белый аморфный порошок, либо очень твердые белые кристаллы. Он может существовать в виде нескольких модификаций. Наиболее устойчивая α -модификация Al_2O_3 — корунд; она встречается в природе в виде минерала. Крупные кристаллы α - Al_2O_3 , окрашенные примесями ионов различных металлов, высоко ценятся как драгоценные камни, например:

- красные кристаллы, содержащие $\text{Cr}(\text{III})$ — рубины;
- голубые кристаллы, содержащие $\text{Fe}(\text{II/III})$ и $\text{Ti}(\text{IV})$ — сапфиры;
- зеленые кристаллы, содержащие $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{V}(\text{III})$ — изумруды;
- фиолетовые кристаллы, содержащие $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Ti}(\text{IV})$ — аметисты;
- желтые кристаллы, содержащие $\text{Fe}(\text{III})$ — топазы.

Корунд очень тугоплавкое вещество: его температура плавления составляет $\sim 2050^\circ\text{C}$, а температура кипения равна $\sim 3000^\circ\text{C}$.

В промышленности чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают прокаливанием $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{AlO}(\text{OH})$ при высокой температуре ($\sim 1200^\circ\text{C}$). Этот полиморф образуется также при сжигании алюминия и при прокаливании различных солей алюминия.

Кристаллический Al_2O_3 химически пассивен. Реакционная способность аморфного Al_2O_3 немного выше — он медленно реагирует с кислотами и щелочами в растворе, проявляя амфотерные свойства:



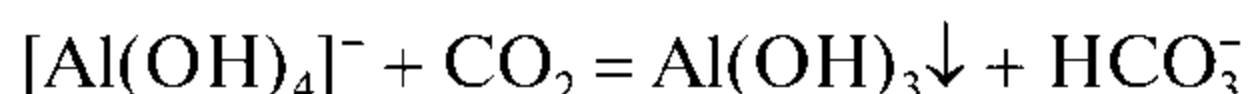
Гидроксид алюминия существует в форме $\text{AlO}(\text{OH})$ (метагидроксид алюминия) и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ образует белый аморфный гель или кристаллический порошок, практически нерастворимый в воде. При нагревании $\text{Al}(\text{OH})_3$ выше 170°C он ступенчато разлагается, теряя воду и образуя в качестве промежуточного продукта метагидроксид алюминия. Безводный оксид алюминия образуется уже при 150°C , однако для кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ требуется прокаливание при температуре выше 800°C .

При сплавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$ с NaOH образуется алюминат натрия NaAlO_2 .

Для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ на соли алюминия действуют гидратом аммиака; щелочи для этого обычно не используют, так как даже при небольшом избытке гидроксид-ионов осадок легко переходит в раствор (в виде гидроксокомплекса). При комнатной температуре образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$, а при нагревании — $\text{AlO}(\text{OH})$:



Также $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно получить пропусканием CO_2 через раствор гидроксокомплекса алюминия:

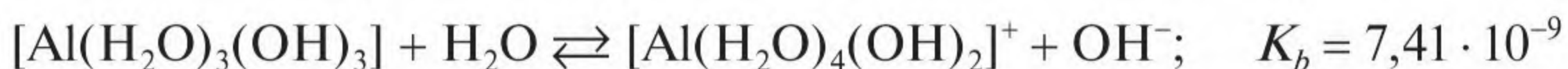
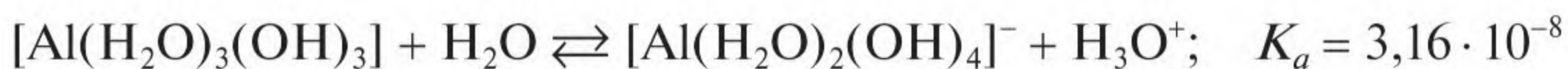


или действием на него соли аммония:



Гидроксид алюминия малорастворим в воде, однако он может в небольшой степени переходить в раствор в виде гидратированных частиц состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, которые проявляют свойства амфолита.

Сравним константы протолиза гидратированного гидроксида алюминия по кислотному и основному типу:

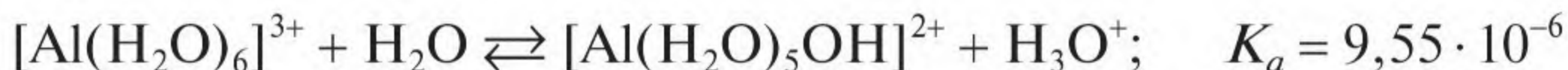


Из приведенных данных следует, что у гидроксида алюминия преобладают свойства слабой кислоты ($K_a > K_b$).

4.5.3. Поведение в водных растворах

Соли алюминия с анионами сильных кислот хорошо растворимы в воде. Широко известны двойные соли алюминия — так называемые квасцы состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ti}^+, \text{NH}_4^+$); наиболее распространены алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Аквакатион алюминия ($\text{КЧ} = 6$), который образуется при диссоциации солей, в значительной степени подвергается протолизу и создает в растворе достаточно кислую среду:



При подкислении водного раствора до $\text{pH} < 4$ равновесие протолиза смещается влево, и в растворе присутствуют только октаэдрические (с sp^3d^2 -гибридизацией орбиталей атома алюминия) аквакатионы состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При pH в диапазоне от 4 до 7 в растворе присутствует также значительное количество гидроксоаквакатионов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

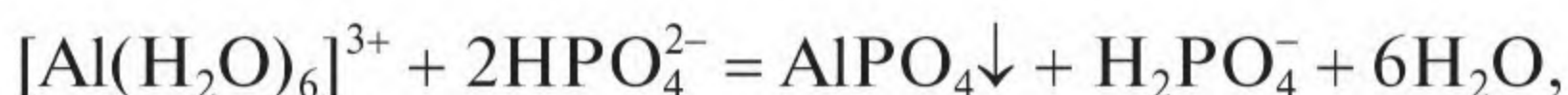
При дальнейшем повышении pH частицы $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ продолжают отщеплять H^+ (депротонироваться), образуя частицы $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Они легко димеризуются через гидроксомостики в ионы состава $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, т. е. $[\text{H}_8\text{Al}_2\text{O}_{10}]^{4+}$, которые также найдены в некоторых кристаллических солях. Этот процесс, характеризующийся образованием мостиковых гидроксогрупп (так называемых оловых групп), называют **оляцией**. Наряду с димерами образуются также высшие олигомеры, например $[\text{Al}_3(\text{OH})_{11}]^{2-}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ и $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$. Отщепление молекулы воды от мостиковых гидроксогрупп приводит к образованию мостиковых атомов кислорода — **оксоляции**. Из всех образующихся частиц наиболее интересен и хорошо охарактеризован тридекамерный катион $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, который имеет структуру Кеггина⁴⁴ (широко известную для гетерополисоединений молиб-

⁴⁴ Названа в честь Джеймса Ф. КЕГГИНА — аспиранта, который (под руководством нобелевского лауреата Лоуренса Брэгга) впервые описал подобную структуру в 1933 г.

дена и вольфрама) $[\text{AlO}_4\{\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_{12}]^{7+}$. В этом соединении центральная тетраэдрическая группа $[\text{AlO}_4]$ окружена октаэдрами $[\text{AlO}_6]$, которые объединены вершинами и ребрами.

При высоких значениях pH начинается образование гидроксоакванионов состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ (КЧ = 6, sp^3d^2 -гибридизация, искаженный октаэдр); при $\text{pH} > 12$ (избыток щелочи) эти анионы переходят в тетрагидроксоалюминат-ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (КЧ = 4, sp^3 -гибридизация, правильный тетраэдр).

Фторид алюминия AlF_3 и ортофосфат алюминия AlPO_4 нерастворимы в воде. Для осаждения AlPO_4 используют гидрофосфат-ионы:



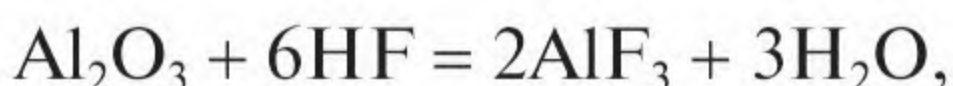
так как при использовании фосфата в результате гидролиза осаждается смесь основных солей алюминия.

Соли алюминия с анионами слабых кислот, например угольной или сероводородной, вообще не осаждаются из водного раствора, поскольку происходит их необратимый гидролиз:



4.5.4. Галогениды

Трифторид алюминия AlF_3 получают взаимодействием Al_2O_3 и HF :



а остальные тригалогениды — прямой экзотермической реакцией между простыми веществами:



Трифторид AlF_3 , в отличие от других тригалогенидов алюминия, нелетуч и нерастворим в воде; кроме того, он имеет крайне высокую температуру плавления (табл. 4.4). Эти различия объясняются в первую очередь неодинаковыми значениями координационного числа алюминия: для AlF_3 КЧ = 6, для AlCl_3 координационное число изменяется от шести до четырех (при температуре плавления), а для AlBr_3 и AlI_3 КЧ = 4. В AlF_3 каждый атом алюминия имеет октаэдрическое окружение из шести атомов фтора. Стехиометрическое соотношение 1:3 достигается благодаря объединению двух вершин октаэдра через атом фтора. В газовой фазе при 1000 °С молекулы AlF_3 имеют плоско-треугольную форму.

Таблица 4.4

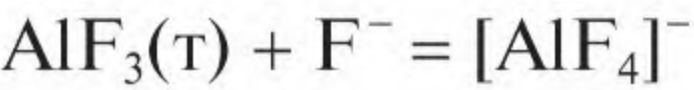
Свойства тригалогенидов алюминия

	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃
Т. пл., °C	1290	192	98	189
КЧ	6	6 → 4	4	4

Кристаллы AlCl₃ характеризуются слоистой решеткой с гексакоординационными атомами алюминия. Однако при температуре плавления в AlCl₃ происходит существенное изменение природы химической связи и соответственно структуры — образуются тетракоординационные молекулярные димеры Al₂Cl₆ (см. рис. 4.1). В результате происходит существенное (до 85%) увеличение объема вещества и уменьшение его электропроводности почти до нуля. В газовой фазе при низких температурах (около 150–200 °C) это соединение также представляет собой ковалентно связанные молекулярные димеры. Однако при более высоких температурах начинается диссоциация с образованием плоско-треугольных молекул AlCl₃.

В отличие от хлорида алюминия, его бромид и иодид образуют димерные молекулярные группы (Al₂Br₆ и Al₂I₆ соответственно) как в кристаллической фазе, так и в жидком и газообразном состоянии, поэтому плавление не вызывает заметных изменений их свойств.

Тригалогениды алюминия образуют большое число аддуктов и ацидокомплексов, например:



Образование низших галогенидов для алюминия мало характерно.

4.6. Элементы группы IIIA в природе и технике

4.6.1. Природные формы

Бор по распространенности на Земле занимает 37-е место, его содержание в земной коре составляет около $1 \cdot 10^{-3}\%$. В минералах бор всегда связан с кислородом и находится в природе преимущественно в виде боратов, таких как бура (тинкал) состава Na₂B₄O₇ · 10H₂O, кернит Na₂B₄O₇ · 4H₂O или борацит Mg₃(B₇O₁₃)Cl. Всего насчитывается более 80 минералов бора; среди них примечателен сассолин B(OH)₃ — природная борная кислота. В промышленности бор извлекают из морской воды и из воды соленых озер.

Из всех элементов IIIA-группы наиболее распространен алюминий; его содержание в земной коре достигает 7,57%. Алюминий занимает третье место по распространенности среди всех элементов (после кислорода и кремния) и первое — среди металлов.

Алюминий образует в природе многочисленные алюмосиликаты⁴⁵, часто очень сложного состава; его наиболее распространенные минералы — полевые шпаты, например ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$. Под действием воды и углекислого газа атмосферы, а также перепада температур, из алюмосиликатов образуется каолин $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, который затем распадается на бокситы (минералы, из которых извлекают алюминий) и диоксид кремния. Бокситы содержат различные формы гидратированного оксида алюминия: $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$ и т. д. Помимо бокситов, в качестве промышленного сырья для производства алюминия используются нефелин $K_{0,22}Na_{0,78}(AlSiO_4)$ и алунит $(K, Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$. При переработке нефелина, кроме гидроксидов алюминия, получают также карбонаты калия и натрия, портландцемент, соли рубидия и цезия, металлический галлий. Другие известные минералы алюминия — криолит $Na_3[AlF_6]$, а также корунд Al_2O_3 и его драгоценные разновидности — красный рубин (корунд с примесью до 0,6% хрома) и синий сапфир (корунд с примесью до 0,4% железа и титана).

Первая стадия производства алюминия включает добычу, очистку и дегидратацию боксита. Боксит переводят в водный раствор действием $NaOH$, отделяют нерастворимые примеси (так называемую «красную грязь»), осаждают гидроксид алюминия и прокаливают его при 1200 °С. Боксит, содержащий преимущественно $AlO(OH)$, требует более высокой концентрации $NaOH$ (200–300 г/л), а также более высокой температуры и давления (200–250 °С, 35 атм), чем боксит примерного состава $Al(OH)_3$ (100–150 г/л $NaOH$ и 120–140 °С соответственно).

Галлий, индий и таллий — рассеянные элементы; по распространенности на Земле они занимают соответственно 38-е, 68-е и 65-е места среди всех химических элементов. Их собственные минералы крайне редки. Наиболее распространен среди этих элементов галлий ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$), который обычно содержится в минералах алюминия, германия и цинка. Собственных минералов у галлия нет, поэтому его обычно получают попутно при переработке алюминиевого или цинкового сырья. Концентрирование соединений галлия осуществляют методами гидрометаллургии, а «черновой» металл извлекают из концентрата электролизом.

В отличие от галлия, индий относится к числу халькофильных (т. е. сопутствующих халькогенам) элементов и концентрируется, со-

⁴⁵ Алюмосиликатами называют силикаты, в которых часть атомов кремния замещена на атомы алюминия; они включают также катионы других металлов для компенсации заряда аниона.

ответственно, в сфалерите, галените, халькопирите, а также в смешанных сульфидных минералах олова, свинца и сурьмы. В природе иногда встречается самородный (металлический) индий, а также его собственные минералы: индит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{In}_2^{\text{III}})\text{S}_4$, рокезит $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{In}_2^{\text{III}})\text{S}_4$, джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$, сакурапит $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4$.

Таллий часто присутствует как изоморфная примесь в минералах цинка (сфалерит, вюрцит), свинца (галенит), железа (пирит, марказит). Собственные минералы таллия — лорандит TlAsS_2 , врбаит $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{Sb}^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}})_3\text{S}_5$, авиценнит Tl_2O_3 — встречаются крайне редко.

4.6.2. История открытия

Природные соединения бора, в основном бура, были известны с раннего Средневековья. Буру (*на санскр.* — тинкал) ввозили в Европу из Тибета; ее использовали при ковке металлов, особенно золота и серебра. В Европе тинкал часто называли бораксом (*от араб.* *boğax*, а также *перс.* *būrah*). В 1808 г. Гей-Люссак¹⁵ и Тенар¹⁶ выделили бор из B_2O_3 путем нагревания с металлическим калием в медной трубке. Они предложили назвать полученный элемент борой (*boga*) или бором (*bore*). Дэви¹⁴, повторив опыт Гей-Люссака и Тенара, также получил этот элемент и назвал его борацием. Образцы бора чистотой 95–98% значительно позже (1892) получил Муассан⁴⁶, использовавший восстановление B_2O_3 магнием. Высокочистый (свыше 99%) бор был впервые выделен в XX в., а многие его кристаллические формы были получены лишь в последние несколько десятилетий. Это связано, прежде всего, с тугоплавкостью бора и большой скоростью его взаимодействия (при высокой температуре) с азотом, кислородом и большинством металлов. Английское название элемента «boron», произведенное от названия, предложенного Дэви, указывает и на источник элемента, и на его сходство с углеродом (*лат.* *carbon*): «*bor(ax + carb)on*».

Вяжущие вещества, содержащие алюминий, были известны с глубокой древности. Так, уже в Древнем Египте добывали квасцы — древние римляне обозначали их словом «alumen». В 1754 г. Маргграф⁴⁷ выделил из квасцов «бесцветную землю» (оксид алюминия), названную позже глиноземом, так как она была найдена в глине. Лавуазье³ высказал предположение, что глинозем — это оксид еще неизвестного металла. А в 1807 г. Дэви, безуспешно пытавшийся получить алюминий электролизом глинозема, дал предполагаемому металлу

⁴⁶ МУАССАН Фердинанд Фредерик Анри (1852–1907) — французский химик. Впервые получил фтор, а также получил и исследовал многие соединения этого элемента. Лауреат Нобелевской премии по химии (1906).

⁴⁷ МАРГГРАФ Андреас Сигизмунд (1709–1782) — немецкий химик.

название «алюмиум» или «алюминум». В 1825 г. Эрстед⁴⁸, пропуская хлор через раскаленную смесь глинозема с углем, получил безводный хлорид алюминия и обработал его амальгамой калия при нагревании. Испарив ртуть, он получил металл, по внешнему виду похожий на олово. Так впервые был выделен металлический алюминий. В 1827 г. Вёлеру²⁷ удалось получить металлический алюминий более эффективным способом — путем нагревания безводного AlCl_3 с металлическим калием. И наконец, в 1854 г. Девиль⁴⁹ разработал промышленный способ получения алюминия, основанный на вытеснении алюминия металлическим натрием из двойного хлорида натрия и алюминия состава $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$.

В 1871 г. Менделеев предсказал существование аналога алюминия — экаалюминия — и на основе Периодического закона описал основные свойства этого элемента. Он был уверен также, что экаалюминий будет открыт методом спектрального анализа. В 1875 г. Лекок де Буабодран⁵⁰, исследуя цинковую обманку с горы Пьерфитт (Пиренеи), спектроскопически обнаружил новый элемент, выделил соединения этого элемента и изучил некоторые их свойства. Новому элементу он дал название «галлий» — в честь своей родины Франции (*лат.* Gallia). Открытие галлия было важным подтверждением Периодического закона, и Менделеев крайне высоко оценил вклад Лекока де Буабодрана в дело укрепления своих позиций.

В 1863 г. сотрудники металлургической лаборатории Фрейбергской горной академии в Саксонии обнаружили в спектре одного из образцов цинковой обманки две яркие синие линии, не принадлежавшие ни одному из известных элементов. Вскоре им удалось выделить из минерала незначительное количество (менее 0,1%) нового элемента, который был назван индием (*от лат.* indigo, названия синей краски).

Таллий был открыт Круксом⁵¹, который в 1861 г. обнаружил в спектре отходов сернокислотного производства новую ярко-зеленую линию. Ученому удалось выделить очень малое количество соединения нового элемента; он дал этому элементу название «таллий» (*от греч.* «таллос» — молодая зеленая ветвь). Почти одновременно с Круксом похожим путем новый элемент также обнаружил Лами⁵². Он получил

⁴⁸ ЭРСТЕД Ханс Кристиан (1777–1851) — датский физик, известный исследованиями явлений электромагнетизма.

⁴⁹ СЕНТ-КЛЕР ДЕВИЛЬ Анри (1818–1881) — французский физико-химик. Разработал промышленный способ получения алюминия, ввел в теоретическую химию понятия о диссоциации.

⁵⁰ ЛЕКОК ДЕ БУАБОДРАН Поль Эмиль (1838–1912) — французский химик. Основные работы посвящены изучению и систематизации спектров неорганических веществ.

⁵¹ КРУКС Уильям (1832–1919) — английский химик и физик. Крукс вошел в историю как человек, открывший таллий и впервые получивший гелий в лабораторных условиях.

⁵² ЛАМИ Клод Огюст (1820–1878) — французский химик.

14 г металлического таллия и подробно описал его свойства, однако его сообщение появилось на несколько месяцев позже, поэтому приоритет открытия таллия остался за Круксом.

В феврале 2004 г. были опубликованы результаты экспериментов, проведенных сотрудниками Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия) совместно с Ливерморской национальной лабораторией (США), в результате которых было получено четыре ядра элемента 113 (изотопы с массовыми числами 283 и 284). В сентябре того же года о синтезе изотопа элемента 113 с массовым числом 278 в количестве одного атома объявила группа из Японии. С 2004 по 2012 г. японским ученым удалось зарегистрировать всего три случая возникновения атомов элемента 113. В 2007 г. в Дубне были синтезированы два атома еще одного изотопа этого же элемента с массовым числом 282 и в 2010 г. — два изотопа с массовыми числами 282 и 286. Элемент получил название «нихоний» (Nihonium, Nh), созвучное с одним из вариантов названия Японии — Нихон.

4.6.3. Применение

Из минералов бора промышленно получают оксид бора, борную кислоту, бораты, эфиры борной кислоты, тугоплавкие соединения бора (бориды и т. д.), галогениды бора, а также бораны, карбораны⁵³ и другие борорганические соединения. Эти продукты применяют для изготовления:

- термостойких стекол (например, «Пирекс»), стекловаты, стекловолокна;
- моющих и чистящих средств, мылов, косметики;
- фарфоровых эмалей;
- синтетических гербицидов и удобрений.

Также борсодержащие материалы используют в ядерной, коррозионной и огневой защите, металлургии, выделке кожи и катализе (например, BF_3). В последние годы активно развивается нейтронозахватная терапия (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей) с использованием изотопа бора-10. Гидроксид бора — известный антисептик; бораты применяются в зубопротезной практике. Способность буры к гидролизу находит практическое применение в процессах умягчения воды. Бориды (TiB_2 , ZrB_2 , CrB_2 и др.) используют в качестве высокотемпературных материалов. Карбиды бора (B_4C , или $\text{B}_{12-13}\text{C}_3$) применяют для захвата нейтронов в атомной промышленности, а также для изготовления абразивов и защитной брони (особенно B_4C).

⁵³ Карбораны — борорганические соединения с общей формулой $[(\text{CH})_a(\text{BH})_m\text{H}_b]^{c\pm}$, где $a = 1-6$ (обычно 1 или 2), $m = 3-10$.

Алюминий благодаря широкой распространенности в природе, а также своим физико-химическим свойствам стал вторым по значению (после железа) металлом, применяемым в технике. Алюминий — важнейший конструкционный материал, основа легких коррозионно-стойких сплавов (например, с магнием — дюралюмин, или дюраль, и с медью — алюминиевая бронза). Чистый алюминий в больших количествах используется для изготовления посуды и электрических проводов. Алюминий применяют как реагент в алюминотермии для получения многих металлов, а также для сварки стальных конструкций.

Порошкообразный оксид алюминия Al_2O_3 служит не только сырьем для производства алюминия, но и компонентом огнеупорных, химически стойких и абразивных материалов, которые эксплуатируются при высоких температурах (например, корундовые тигли, трубки, облицовка и т. п.). В виде кристаллов Al_2O_3 применяется для изготовления лазеров и синтетических драгоценных камней (рубинов, сапфиров и др.), окрашенных примесями либо хрома (красный цвет), либо титана и железа (голубой цвет).

Гидроксид алюминия используется в синтезе солей алюминия. Он также служит лекарственным препаратом при повышенной кислотности желудочного сока, так как эффективно нейтрализует катионы оксония. Соли алюминия применяют как вяжущие средства. Их действие основано на реакциях комплексообразования между ионами алюминия и белками. Кроме того, соединения алюминия применяются в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Основное применение соединений галлия и индия — полупроводниковая техника.

Применение таллия ограничивается его токсичностью. Раньше Tl_2SO_4 широко использовали для уничтожения грызунов и муравьев, однако он не имеет запаха и вкуса и сейчас запрещен как слишком опасный для использования. Было много предложений по использованию соединений таллия в промышленности, но ни одно не получило дальнейшего развития.

4.6.4. Биологическое значение

Бор входит в число пяти важнейших микроэлементов, содержащихся в живых организмах. В организме человека он концентрируется главным образом в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках и в сердечной мышце. В состав зубов и костей бор входит в виде труднорастворимых солей борной кислоты. Бор принимает участие в углеродно-фосфатном обмене. Есть сведения, что производные бора взаимодействуют со многими биологически активными соединениями, например с углеводами, ферментами и гормонами.

Незначительные количества бора резко повышают урожайность многих сельскохозяйственных культур. Давно известно, что бор необходим высшим растениям и некоторым животным, однако сведения о его биологической роли противоречивы. Предположительно, бор присутствует в растениях в форме борат-ионов и оказывает косвенное влияние на транспорт сахаров. Установлено, что бораты ингибируют некоторые ферментативные реакции. Есть мнение, что главное следствие недостатка бора — разрушение клеточных мембран.

Заметную биологическую активность проявляют сложные эфиры борной кислоты с многоатомными спиртами и полифенолами. Продукты их гидролиза вызывают свертывание белков крови. Большой избыток бора угнетает некоторые ферменты, а также уменьшает активность адреналина.

Алюминий в организме человека концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях и в волосах. Кроме того, алюминий входит (в форме комплексов с белками) в структуру нервных оболочек мозга. Наряду с другими элементами алюминий определяет формирование костной и зубной ткани. Установлено, что среднее суточное потребление алюминия составляет 47 мг. Предполагают, что проникновению алюминия в организм человека способствует использование алюминиевой посуды.

Механизм воздействия алюминия на жизнедеятельность организмов основан на способности ионов алюминия замещать катионы кальция и магния, активирующие различные ферменты. Так, алюминий может блокировать активные центры ферментов, которые участвуют в кроветворении. Избыток алюминия в организме подавляет синтез гемоглобина в результате конкуренции между ионами алюминия и железа в реакциях комплексообразования с порфиринами.

Галлий, индий и их соединения умеренно токсичны.

Металлический таллий и его соединения — сильные генетические яды. Однозарядный катион таллия по многим свойствам похож на катион калия. Например, ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активируются катионами не только калия, но и таллия(I). Катионы таллия(I) проявляют также сходство с ионами серебра(I), например образуют прочные соединения с серосодержащими лигандами. Таким образом, ионы таллия(I), попадая в организм, подавляют активность ферментов, содержащих тиогруппы. Именно поэтому таллий крайне токсичен. Максимально допустимая концентрация растворимых соединений таллия в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$. Даже при весьма незначительном содержании таллия в организме происходит выпадение волос. Противоядием при отравлениях ионами Tl^+ служит аминокислота цистин (дицистеин). Ионы таллия замещают протон тиогруппы цистина, образуя соединение $\text{TlSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$, которое затем выводится из организма.

Вопросы

4.1. Какой из минералов бора менее затратно перевозить из карьера на завод: кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тинкалконит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или тинкал $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?

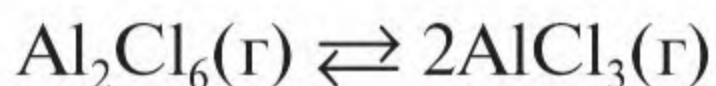
4.2. Известно, что моноборан BH_3 при обычных условиях полностью димеризуется. Почему невозможно описать строение диборана B_2H_6 с позиций метода валентных связей? Как объясняется образование в этом димере мостиковых связей $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ по методу молекулярных орбиталей в трехцентровом приближении? Напишите уравнение реакции между дибораном и водой.

4.3. Гидроксид бора $\text{B}(\text{OH})_3$ часто представляют в виде трехосновной борной кислоты H_3BO_3 . Строго говоря, это неверно: ни один из атомов водорода в молекуле $\text{B}(\text{OH})_3$ не относится к кислотным. Приведите также другие доказательства, которые подтверждают правильность формулы $\text{B}(\text{OH})_3$.

4.4. Природные запасы минерала криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ на Земле уже почти исчерпаны. В качестве сырья в промышленном синтезе этого соединения используют смесь гидроксида алюминия и карбоната натрия и концентрированную фтороводородную кислоту. Составьте уравнение соответствующей реакции. Для чего используется криолит при получении алюминия электролизом Al_2O_3 ?

4.5. Составьте уравнения полуреакций восстановления алюминия(III) в кислой и щелочной средах. Сравните стандартные потенциалы этих процессов. Почему на практике алюминий не взаимодействует с водой, но реагирует с катионами оксония?

4.6. В расплаве хлорид алюминия существует в виде димера Al_2Cl_6 , а при высоких температурах в газовой фазе — в виде мономера AlCl_3 . Сравните геометрическое строение мономерной и димерной форм. Составьте графическую формулу димера и назовите его. Подумайте, почему в закрытой системе реакция



протекает в заметной степени только при нагревании.

4.7. Составьте уравнения электрохимических реакций, протекающих при электролизе расплава смеси гидроксида натрия, хлорида магния и фторида алюминия.

4.8. Объясните, почему в водных растворах гомолигандные (содержащие лиганды одного вида) аквакатионы алюминия существуют в заметных количествах только при $\text{pH} < 4$, а гомолигандные гидроксоанионы алюминия — при $\text{pH} > 10$. Изобразите геометрическое стро-

ение указанных ионов, используя метод валентных связей. Назовите остальные частицы, содержащие алюминий, которые присутствуют в водном растворе при $\text{pH} = 4 - 10$.

4.9. Рассмотрите, как проявляется диагональная периодичность свойств в паре B—Si. Укажите свойства, сходные для бора и кремния (и одновременно различные для бора и алюминия) на примере соответствующих оксидов, гидроксидов, кислородсодержащих анионов, галогенидов и гидридов.

4.10. Какая из приведенных формул более достоверно описывает строение минерала алунит (называемого также квасцовым камнем): $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\{\text{Ga}\}$ или $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\{\text{Ga}\}$? Вместо какого узла входит примесный галлий в кристаллическую решетку алунита? Ответы обоснуйте.

5 Элементы группы IVA (14): C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl

5.1. Общая характеристика

5.1.1. Строение атомов. Изотопы

В IVA-группе (14-й группе) Периодической системы химических элементов находятся элементы углерод, кремний, германий, олово, свинец и флеровий. Общая электронная формула верхнего энергетического уровня атомов этих элементов: ns^2np^2 (табл. 5.1).

Углерод имеет два стабильных изотопа — ^{12}C и ^{13}C (~1,1%) — соответственно атомная масса этого элемента равна 12,0107(8). В природе также встречается незначительное количество ($1,2 \cdot 10^{-10}\%$) постоянно возобновляемого радиоактивного изотопа ^{14}C с периодом полураспада около 5715 лет (что соответствует 15,3 распадам в 1 мин на 1 г углерода). В **радиоуглеродном методе датирования**, разработанном Либби⁵⁴, изменение концентрации углерода-14 в биогенных объектах (в частности, в археологических находках) используется для определения их возраста. В период жизни организма содержание в нем атомов ^{14}C поддерживается на постоянном уровне, а после гибели динамический обмен со средой прекращается, и концентрация этого изотопа экспоненциально уменьшается.

У кремния существует три стабильных изотопа, у германия — пять, у олова — десять, а у свинца — четыре.

Наличие у углерода-13, кремния-29 и олова-119 ядерного спина, равного 1/2, позволяет проводить исследования веществ, содержащих эти атомы, методом ядерного магнитного резонанса.

Флеровий стабильных изотопов не имеет.

5.1.2. Свойства атомов

В ряду C—Si—Ge—Sn—Pb неметаллические свойства элементов ослабевают. По электроотрицательности (по шкале Оллреда—Рохова) элементы C и Si относят к неметаллам, а Ge, Sn и Pb — к амфотерным

⁵⁴ ЛИББИ Уиллард Фрэнк (1908—1980) — американский химик, изобретатель радиоуглеродного метода датирования; лауреат Нобелевской премии по химии (1960).

Таблица 5.1

Свойства атомов элементов группы IVA

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная формула	[He]2s ² 2p ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Атомный радиус, пм	77,2	117,6	122,3	140,5	146
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	1086	786	761	708	715
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	2352	1577	1537	1411	1450
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	4619	3228	3301	2942	3081
Четвертая энергия ионизации M ³⁺ → M ⁴⁺ , кДж/моль	6221	4354	4409	3929	4082
Электроотрицательность по Полингу	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	2,50	2,25	2,02	1,72	1,55

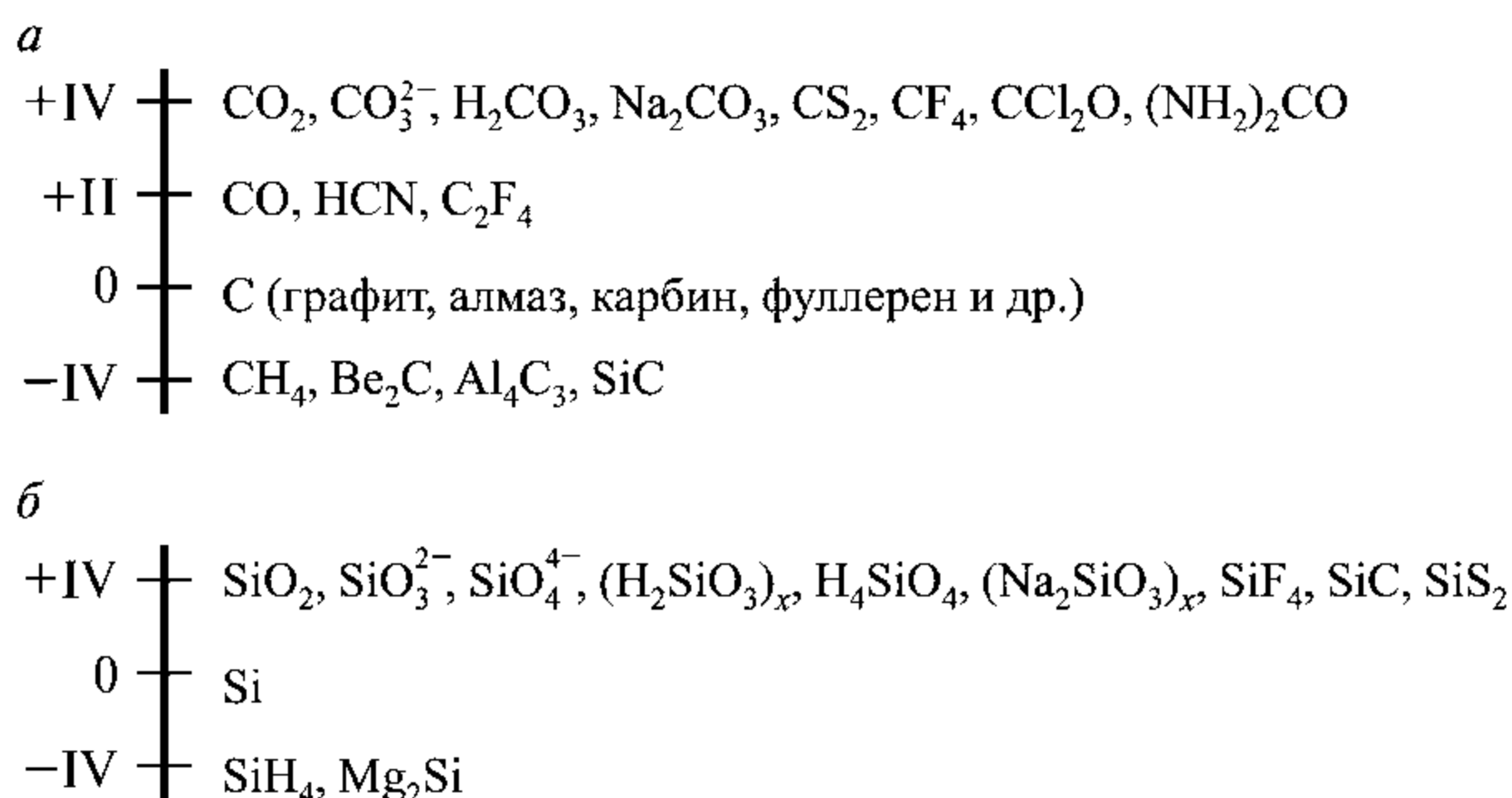


Рис. 5.1. Шкала степеней окисления углерода (*a*) и кремния (*б*)

элементам с металлическим характером, возрастающим по мере увеличения порядкового номера (см. табл. 5.1).

Преобладающие степени окисления элементов в соединениях равны +II и +IV, хотя возможны и отрицательные степени окисления, вплоть до -IV (рис. 5.1). В целом от углерода к свинцу устойчивость степени окисления +IV уменьшается, а степени окисления +II возрастает. Как и для *p*-элементов других групп, наблюдаются существенные различия в свойствах элемента, располагающегося внизу группы (свинца) и элементов от углерода до олова. В частности, для свинца устойчивая степень окисления равна +II, а соединения свинца(IV) относятся к сильным окислителям, в то время как соединения остальных элементов в степени окисления +II — сильные восстановители.

Валентность углерода не может быть более четырех (поскольку в его атоме отсутствует внешний *d*-подуровень), в то время как кремний, германий и олово, находясь в степени окисления +IV, способны образовывать шесть связей. Известно достаточно много комплексов, в которых для атомов этих элементов КЧ = 6, например H₂[SiF₆] и H₂[SnCl₆]. Для олова в степени окисления +II преобладает КЧ = 3, в этом случае орбитали Sn участвуют в *sp*³-гибридизации (геометрическая конфигурация — незавершенный тетраэдр (тригональная пирамида)), например в комплексах Na[SnCl₃] и H[SnCl₃]. Для свинца(II) также характерно КЧ = 3 (например, в K[PbI₃]), но в комплексах с лигандами небольшого размера его координационное число может принимать и более высокое значение.

Углерод в соединениях обычно образует ковалентные связи, ориентированные в пространстве в соответствии с *sp*-, *sp*²- или *sp*³-гибридизацией атомных орбиталей. При переходе от углерода к кремнию, а затем к германию, олову и свинцу возрастает полярность связей с электроотрицательными элементами. Так, связи в кристаллах солей свинца, например PbCl₂, имеют преимущественно ионный ха-

рактен. Галогениды олова(IV) и свинца(IV) представляют собой летучие вещества с молекулами, содержащими ковалентные связи, а для солеобразных карбидов и силицидов характерно ионное строение — в узлах их кристаллической решетки находятся анионы, например C^{4-} (в случае Al_4C_3) или C_2^{2-} (в случае CaC_2).

Для всех элементов IVA-группы характерна **катенация** — образование длинных и разветвленных цепочек со связями —Э—Э—Э— или —Э—О—Э—. Это служит причиной многообразия органических соединений углерода, существования множества силикатных минералов сложного состава, а также большого числа многоядерных комплексов германия, олова и свинца.

Углерод проявляет ярко выраженную способность к образованию не только цепей из атомов, но также и кратных $p_\pi-p_\pi$ -связей (например, в молекулах монооксида углерода, ацетилена, этилена).

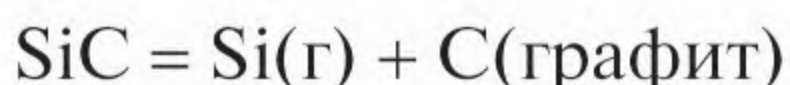
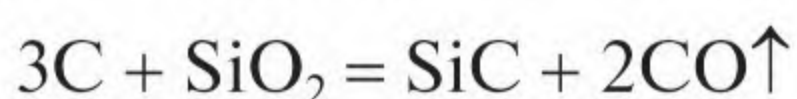
Связи —Si—Si— обнаружены в молекулах силанов состава Si_nH_{2n+2} и галогенидов состава Si_nHal_{2n+2} (где n достигает 10). Однако эти соединения неустойчивы и разлагаются в присутствии следов влаги, образуя более прочные агрегаты со связями —Si—O—Si— (энергия связи Si—O равна 466 кДж/моль, в то время как для связей Si—Si это значение составляет всего 226 кДж/моль, а для C—C-связей — 347 кДж/моль).

Связи —Ge—Ge— обнаружены только для водородных соединений германия; связи —Sn—Sn— встречаются в полимерных производных олова, содержащих органические радикалы. Соединения со связями —Pb—Pb— неизвестны.

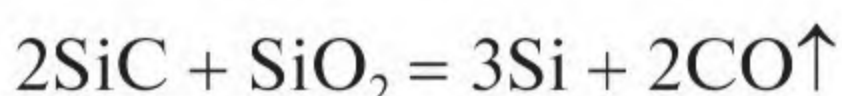
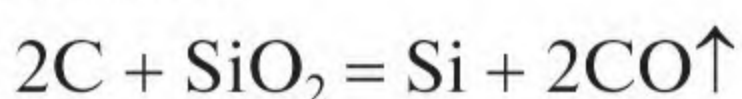
5.2. Простые вещества

5.2.1. Получение

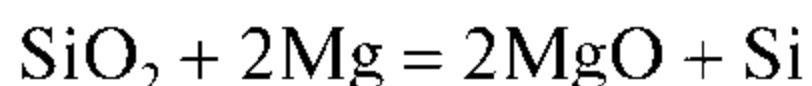
Углерод в виде простых веществ достаточно часто встречается в природе; для его отдельных модификаций налажено также промышленное производство. Так, искусственный графит получают, нагревая кокс с силикагелем при 2500 °C в течение 25–35 ч:



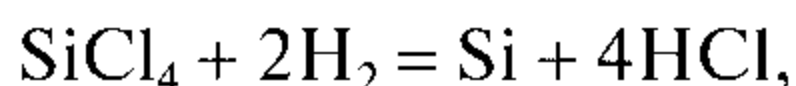
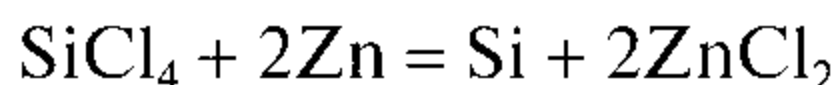
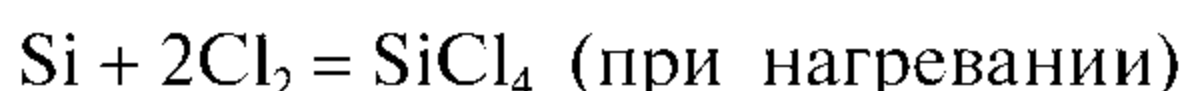
В этой же реакции образуется и кремний, для его получения диоксид кремния берут в избытке, чтобы избежать образования карбида кремния:



Кремний из SiO_2 получают также магниетермическим методом (при избытке магния также образуется силицид магния):

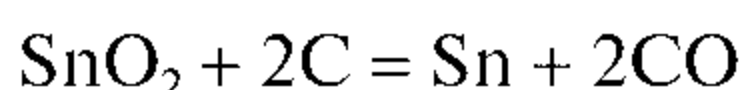
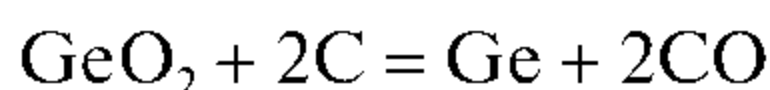
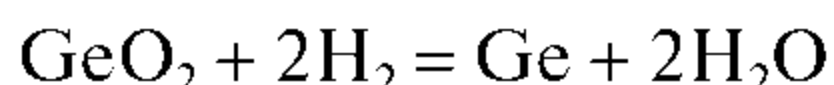


Кремний высокой чистоты получают из предварительно очищенного фракционной перегонкой тетрахлорида кремния, который образуется при хлорировании исходного технического кремния:



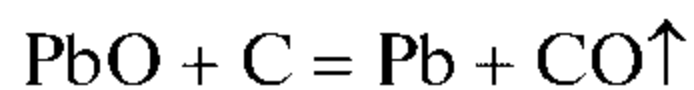
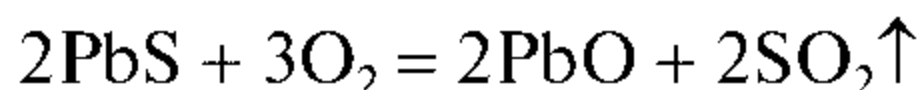
а также другими аналогичными методами.

Германий и олово получают восстановлением соответствующих диоксидов, например природного минерала SnO_2 (касситерита):



Олово в больших количествах получают переработкой вторичного сырья (белой жести, луженого железа и др.). Один из методов переработки включает химическое растворение олова в щелочной среде (железо при этом не растворяется и остается в осадке). При использовании другого метода — хлорирования при высокой температуре — выделяется тетрахлорид олова, который затем можно легко очистить от примеси значительно менее летучего трихлорида железа. Металлическое олово получают либо с использованием восстановителя (как правило, цинка), либо электролизом.

Свинец обычно получают из природного минерала галенита — сульфида свинца(II); сначала его обжигают, получая оксид свинца(II), а затем промежуточный продукт восстанавливают углеродом:



5.2.2. Физические свойства

В свободном виде элементы IVA-группы представляют собой твердые вещества, металлический характер которых усиливается от углерода к свинцу. По физическим свойствам углерод в виде простых веществ — алмаза и графита — относится к неметаллам (хотя у графита обнаруживаются некоторые свойства металлов), кремний и гер-

маний проявляют промежуточные свойства (эти вещества — полупроводники), а олово и свинец являются типичными металлами с высокой электропроводностью.

Углерод, кремний, олово и германий образуют несколько аллотропных модификаций. Одна из модификаций углерода имеет кристаллическую решетку алмаза (рис. 5.2). В твердых прозрачных кристаллах алмаза каждый атом углерода находится в окружении четырех таких же атомов, расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Существует еще одна модификация углерода, очень похожая на алмаз; она носит название «лонсдейлит».

Графит — одна из наиболее распространенных модификаций углерода с характерной слоистой структурой (рис. 5.3). Графит существенно отличается от алмаза, прежде всего низкой твердостью. Это вещество хорошо проводит электрический ток, имеет темно-серую окраску и металлический блеск. Одна плоскость графита, отделенная от объемного кристалла, представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода; ее называли графеном.

Карбин состоит из углеродных фрагментов, содержащих одинарные и тройные связи ($\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$) или двойные кумулированные ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$). Карбин может образовывать линейные или

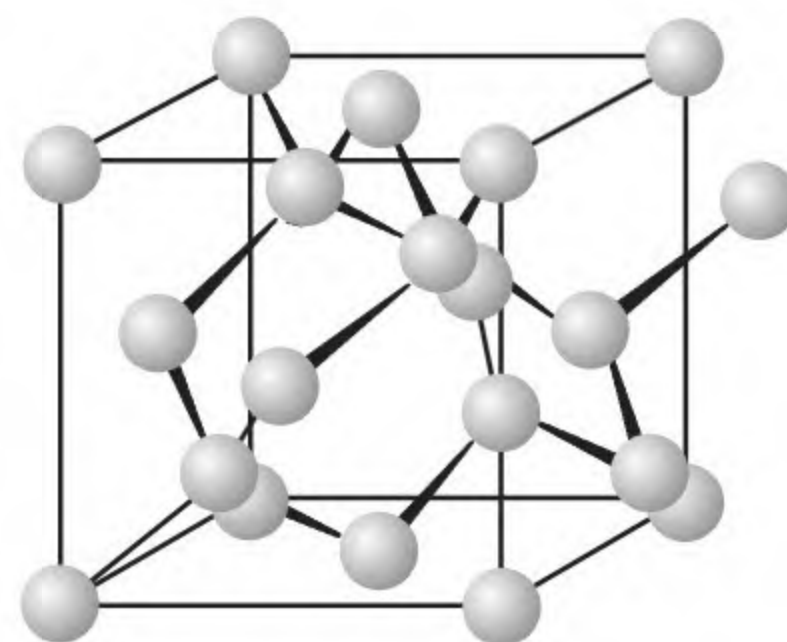


Рис. 5.2. Кристаллическая решетка алмаза

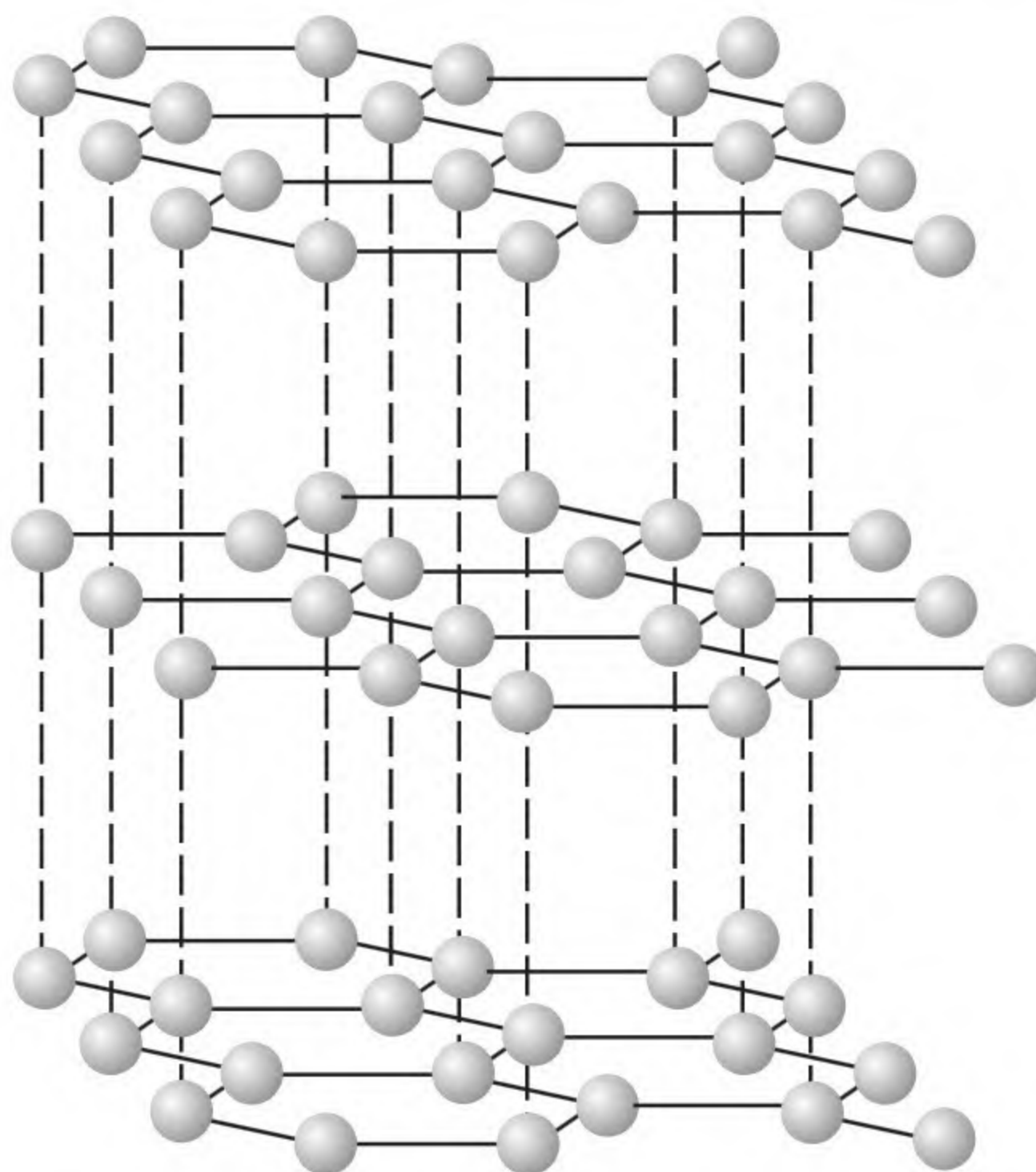


Рис. 5.3. Кристаллическая решетка графита

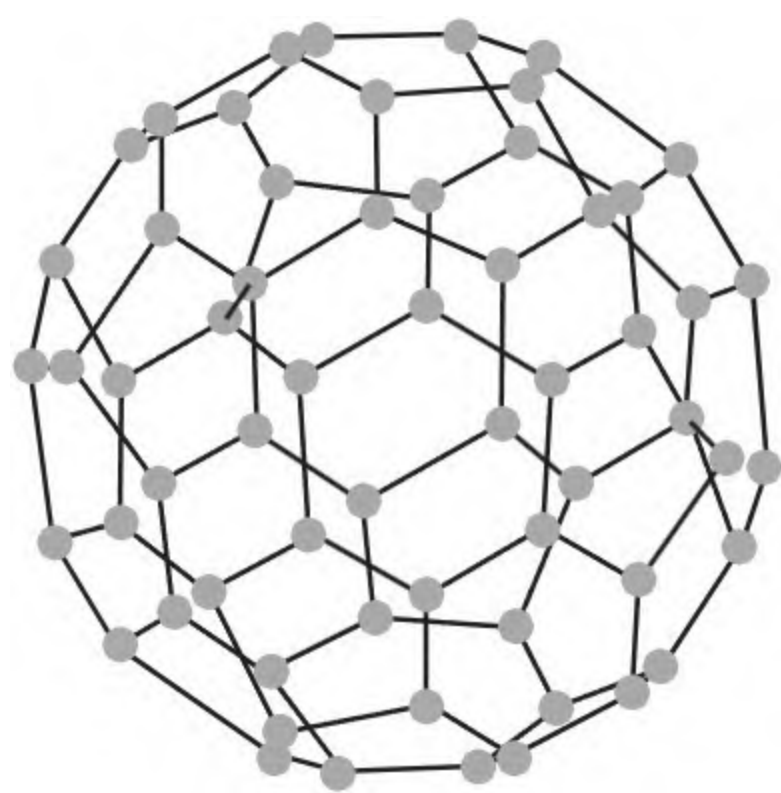


Рис. 5.4. Строение фуллерена

циклические структуры. Это мелкокристаллический порошок черного цвета, обладающий полупроводниковыми свойствами.

Молекулярная аллотропная модификация углерода — фуллерен — представляет собой структуру, образованную выпуклыми замкнутыми многогранниками, составленными из четного числа трехкоординированных атомов углерода. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель этого семейства — фуллерен C_{60} . Углеродные атомы этого вещества образуют усечен-

ный икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников; структура напоминает футбольный мяч (рис. 5.4).

Для кремния различают две основные аллотропные модификации — аморфную и кристаллическую (алмазоподобную). Промежуточное положение между аморфным и монокристаллическим кремнием занимает поликристаллический кремний (коротко — поликремний). В 2010 г. была получена модификация кремния, аналогичная графену — силицен.

Олово также имеет несколько полиморфных модификаций. Серое олово (α -Sn) — мелкокристаллический порошок с полупроводниковыми свойствами — имеет алмазоподобную кристаллическую решетку и существует при температуре ниже 13°C . Белое олово (β -Sn) — пластичный серебристый металл, устойчивый в интервале температур от 13 до 161°C . Высокотемпературный полиморф γ -Sn, имеющий ромбическую структуру, отличается от остальных модификаций высокой плотностью и хрупкостью; он устойчив при температуре от 161 до 232°C (температуры плавления чистого олова).

Для германия обнаружены две аллотропные модификации: α -Ge с алмазоподобной структурой и β -Ge с металлической кристаллической решеткой, аналогичной β -Sn.

Для металлического свинца полиморфизм не обнаружен.

5.2.3. Химические свойства

При комнатной температуре углерод, кремний, германий, олово и свинец химически достаточно инертны. Реакционная способность простых веществ элементов IVA-группы увеличивается при повышении температуры — при нагревании эти вещества взаимодействуют со многими металлами и неметаллами. Они выступают в роли восстановителей в реакциях с простыми веществами, образованными элементами с высокой электроотрицательностью.

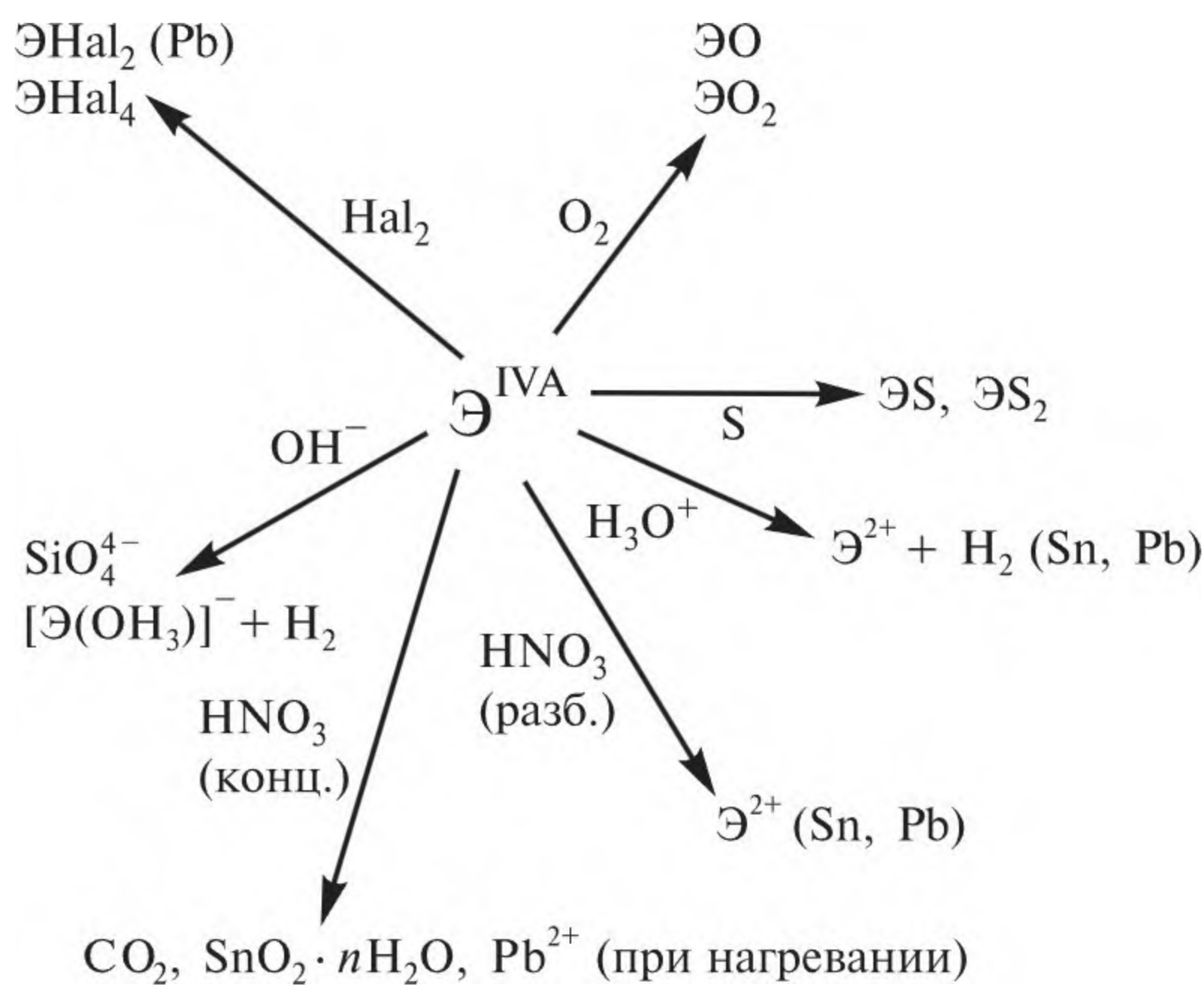
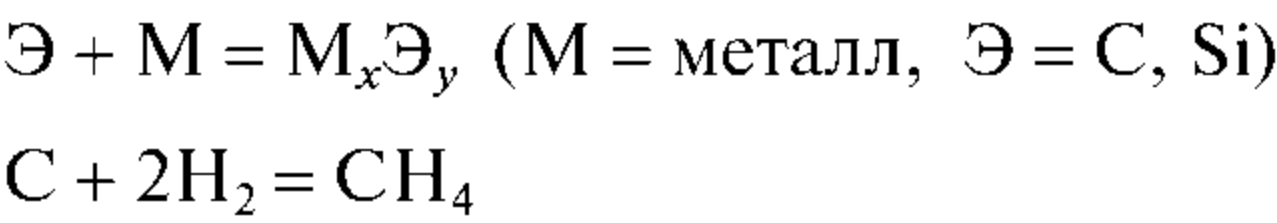


Рис. 5.5. Химические свойства простых веществ IVA-группы

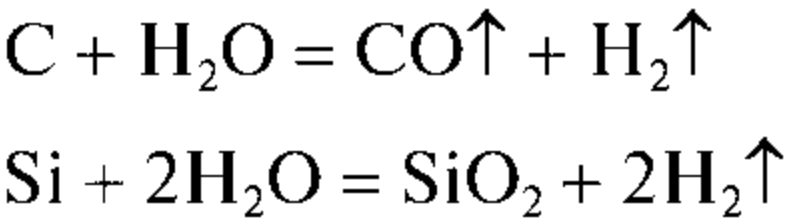
В реакциях с галогенами (рис. 5.5), которые протекают при ~300 °С, получают ковалентные галогениды ЭHal₄ (Э = C, Si, Ge, Sn); в случае свинца образуются галогениды состава ЭHal₂. При 400–500 °С графит реагирует с фтором, образуя соединения CF_x (x = 0,68–0,99), а при более высокой температуре — смесь CF₄, C₂F₆, C₅F₁₂.

Углерод, кремний, германий, олово и свинец реагируют с кислородом, образуя оксиды ЭО и ЭО₂.

В реакциях с металлами углерод и кремний выступают в роли окислителей; углерод также вступает в прямое взаимодействие с водородом, восстанавливаясь до C^{-IV}:



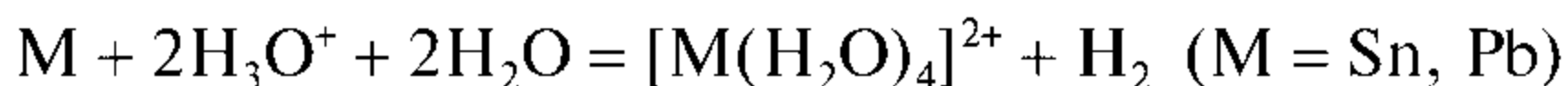
При комнатной температуре углерод, кремний, германий, олово и свинец с водой не реагируют. Пропускание перегретого водяного пара сквозь слой раскаленных простых веществ приводит к их окислению до оксидов и выделению газообразного водорода:



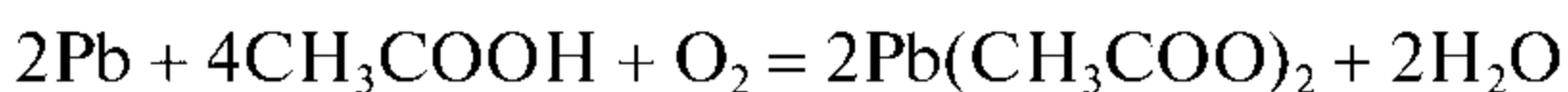
На взаимодействии углерода с водяным паром основан **парогенераторный способ** получения СО.

В ряду напряжений олово и свинец находятся левее водорода: φ°(Sn²⁺/Sn) = –0,141 В, а φ°(Pb²⁺/Pb) = –0,126 В; соответственно, при взаимодействии с кислотами-неокислителями (преимущественно силь-

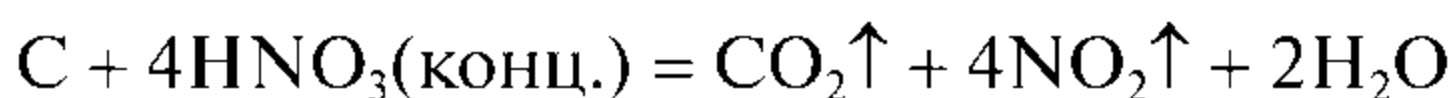
ными) эти вещества переходят в раствор в виде двухзарядных аквакатионов:



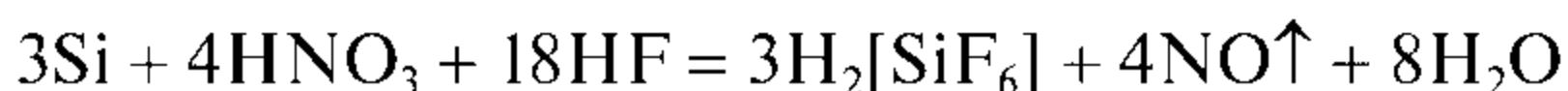
Следует помнить, что свинец в присутствии кислорода воздуха медленно растворяется также под действием слабых кислот, например уксусной:



Углерод, кремний и германий реагируют только с кислотами-окислителями. В частности, концентрированная азотная кислота при нагревании превращает углерод (кроме алмаза) в оксид углерода(IV):



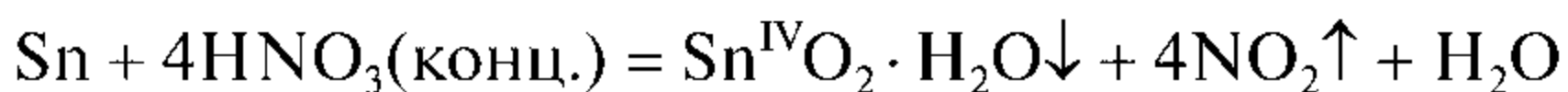
Кремний растворяется в смеси азотной и фтороводородной кислот с образованием комплекса $H_2[SiF_6]$:



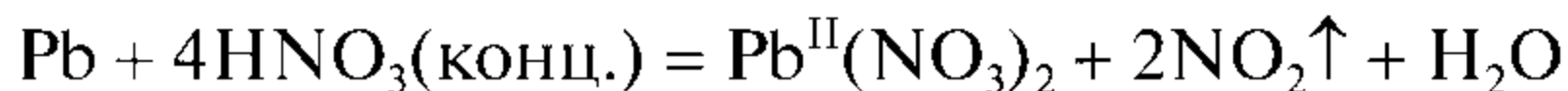
Германий при нагревании окисляется концентрированной азотной кислотой:



Олово при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой переходит в нитрат олова(II), а с концентрированной — в гидратированный оксид олова(IV) состава $SnO_2 \cdot nH_2O$ (α -оловянную кислоту):

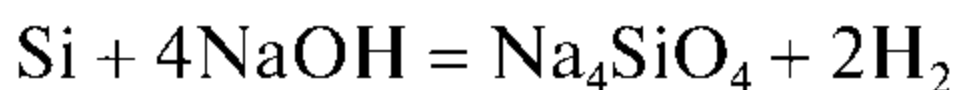


Свинец под действием горячей азотной кислоты образует нитрат свинца(II):



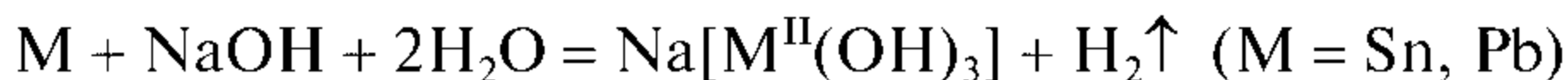
Холодная азотная кислота пассивирует поверхность этого металла (образуется прочная оксидная пленка, которая препятствует дальнейшему окислению).

Углерод с растворами щелочей не реагирует; кристаллический кремний в присутствии избытка гидроксид-ионов в раствор переводится с трудом (аморфный кремний достаточно легко):

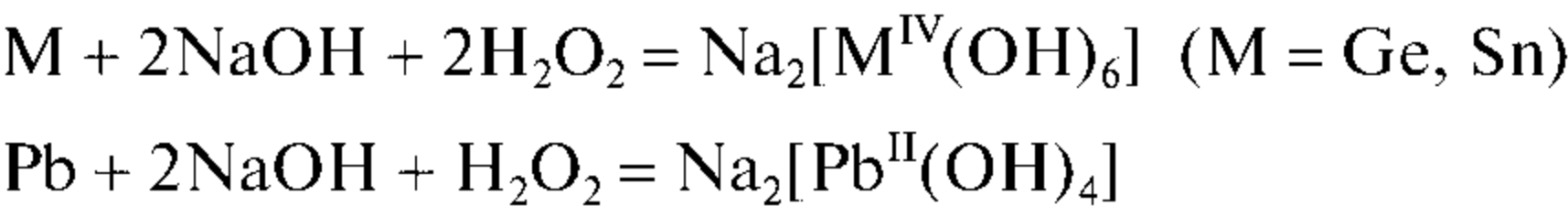


Германий реагирует со щелочами только в присутствии окислителей.

Олово и свинец в щелочной среде переходят в гидроксокомплексы олова(II) и свинца(II):



Окислители, например пероксид водорода, заметно облегчают их переход; при этом образуются соединения германия и олова в более высокой степени окисления:



5.3. Сложные вещества

5.3.1. Водородные соединения

Водородные соединения состава ЭН₄ известны для всех элементов IVA-группы (табл. 5.2).

Атомы углерода в водородных соединениях практически неограниченно соединяются друг с другом в цепи и циклы и образуют многочисленные органические вещества (углеводороды). Химия углерода — это главным образом химия органических соединений.

Простейший по составу углеводород — метан — при комнатной температуре достаточно устойчив и химически инертен. Водородные соединения других элементов IVA-группы представляют собой малоустойчивые и, соответственно, весьма химически активные газы. Устойчивость соединений в ряду CH₄—SiH₄—GeH₄—SnH₄—PbH₄ резко уменьшается. Так, силан на воздухе самовоспламеняется, а плюмбан разлагается сразу после получения.

Таблица 5.2

Водородные соединения углерода, кремния, германия и олова

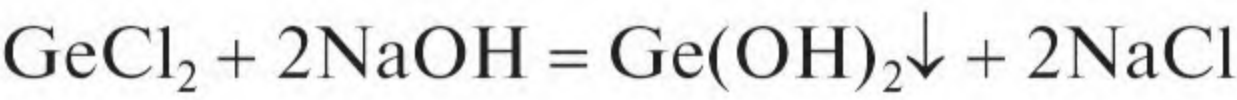
	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
Название	Метан	Силан	Герман	Станнан
Т. пл., °С	−183	−185	−165	−146
Т. кип., °С	−162	−1129	−88	−52
Δ _f G°, кДж/моль	−51	+57	+113	+188

Эти соединения относятся к достаточно сильным восстановителям.

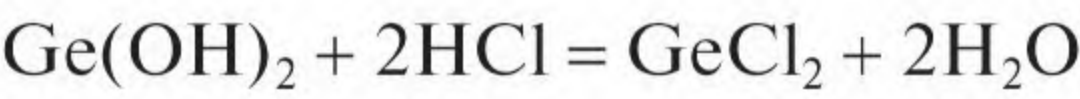
5.3.2. Кислородные соединения

Оксиды углерода и кремния в степени окисления +II относятся к не-солеобразующим. Оксиды германия(II), олова(II) и свинца(II) проявляют амфотерный характер; им отвечают амфотерные гидроксиды

с условной формулой $\text{Э}(\text{OH})_2$, которые в реальности представляют собой многоядерные продукты конденсации. Их можно получить обменными реакциями в водном растворе, например:



Амфотерные свойства этих веществ проявляются в реакциях с кислотами и со щелочами:



Оксиды и гидроксиды всех элементов в степени окисления +II (кроме соединений свинца) проявляют восстановительные свойства.

Оксиды углерода и кремния в высшей степени окисления (+IV) — кислотные, а соответствующие амфотерные оксиды германия, олова и свинца проявляют преимущественно кислотный характер. Им отвечают слабые и, как правило, малорастворимые, кислоты и гидраты оксидов (табл. 5.3). В растворах этих соединений существуют достаточно сложные равновесия. Например, для германия обнаружена следующая цепочка превращений:

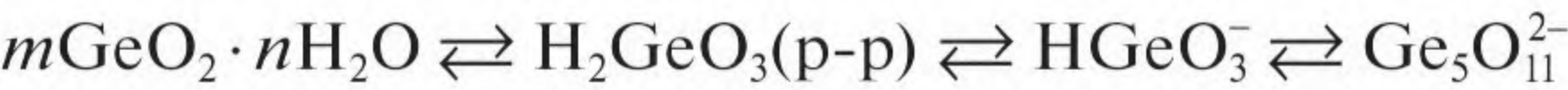


Таблица 5.3

Оксиды элементов IVA-группы и их гидраты

Элемент	Степень окисления	
	+II	+IV
C	CO — формально несолеобразующий оксид	CO ₂ — кислотный оксид; H ₂ CO ₃ — слабая кислота
Si	SiO — несолеобразующий оксид	SiO ₂ — кислотный оксид; H ₄ SiO ₄ (т), (H ₂ SiO ₃) _n (т) — слабые малорастворимые кислоты
Ge	GeO — амфотерный оксид; Ge(OH) ₂ (т) — амфотерный гидроксид	GeO ₂ — амфотерный оксид; GeO ₂ · nH ₂ O(т) — малорастворимые амфотерные гидроксиды с преимущественно кислотными свойствами
Sn	SnO — амфотерный оксид; Sn(OH) ₂ (т) — амфотерный гидроксид	SnO ₂ — амфотерный оксид; SnO ₂ · nH ₂ O(т) — малорастворимые амфотерные гидроксиды с преимущественно кислотными свойствами
Pb ⁵⁵	PbO — амфотерный оксид; Pb(OH) ₂ (т) — амфотерный гидроксид	PbO ₂ — амфотерный оксид

⁵⁵ Свинец образует устойчивый оксид (Pb^{II}Pb^{IV})₂O₄ (Pb₃O₄, свинцовый сурик). При взаимодействии с кислотами этот оксид распадается на катион свинца(II) и оксид свинца(IV). PbO₂ — крайне сильный окислитель.

Эти соединения амфотерны: например, при $\text{pH} > 11$ в растворе существуют анионы $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$, а при $\text{pH} < 2$ — катионы $\text{Ge}(\text{IV})$ (в виде оксоформ).

Диоксид свинца, в отличие от остальных рассматриваемых оксидов ЭO_2 , относится к сильным окислителям и разлагается при нагревании выше 300°C .

5.4. Особенности химии углерода

5.4.1. Простое вещество

Углерод имеет, по-видимому, рекордное число аллотропных модификаций. Устойчивая (термодинамически стабильная) модификация углерода — графит. Остальные формы углерода (алмаз, карбин, фуллерены и др.) метастабильны.

Алмаз в чистом виде представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы с плотностью, равной $3,51 \text{ г/см}^3$. Эта модификация обладает крайне прочной атомной кристаллической решеткой (см. рис. 5.2). В ней каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат другие атомы углерода (sp^3 -гибридизация). Длина связи C—C составляет 148 пм . Алмаз — типичный диэлектрик. При нагревании выше 1200°C (в вакууме) он переходит в графит.

В кристаллах **лонсдейлита** значения валентных углов, длин связей и координационного числа углерода такие же, как в алмазе. Кубическая решетка алмаза и гексагональная решетка лонсдейлита различаются лишь способом упаковки атомов. В алмазе все слои построены из одинаковых тетраэдров, а в лонсдейлите каждый последующий тетраэдрический слой повернут по отношению к предыдущему на 60° . Считают, что лонсдейлит может формироваться в метеоритах, содержащих графит, в момент их столкновения с Землей. Гексагональный лонсдейлит искусственно получают как из графита, так и из алмаза. Лонсдейлит — одно из самых твердых известных веществ; по твердости его кристаллы даже превосходят алмаз, однако их практическое применение маловероятно из-за сложности получения.

Графит — серо-черное твердое вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь, мягкое, электропроводное, химически активное. Являясь типичным восстановителем (окисляется кислородом, фтором, серой и т. д.), графит также вступает в реакцию с водородом и металлами. Графит плавится при температуре $\sim 4100^\circ\text{C}$ и давлении 9000 атм ; его плотность составляет $2,27 \text{ г/см}^3$. Кристаллическая решетка графита (см. рис. 5.3) — слоистая. Слои атомов углерода в графите имеют «ячеистое» строение с плоско-треугольной геометрией,

которая соответствует sp^2 -гибридизации орбиталей атомов углерода. Внутри слоя расстояние между атомами углерода составляет 142 пм, а между слоями — 335 пм.

Графен образован слоем толщиной в один атом углерода; атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и соединены в гексагональную двумерную кристаллическую решетку посредством σ - и π -связей. Графен был впервые получен в 2004 г. и в настоящее время его свойства активно изучаются. За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» Андрею Константиновичу Гейму и Константину Сергеевичу Новоселову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

Карбин — аллотропная форма углерода, содержащая атомы углерода в состоянии sp -гибридизации. Решетка карбина состоит из линейных макромолекул $(C_2)_n$. Плотность карбина составляет 3,27 г/см³. При 2300 °С он переходит в графит.

Фуллерены (полые сферы из атомов углерода, см. рис. 5.4) обычно ассоциируются с устойчивыми молекулами состава C_{60} и C_{70} , которые содержат атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. За открытие фуллеренов группе британских и американских химиков (Крото⁵⁶ и др.) в 1996 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. Позже были получены фуллерены и других составов — от C_{20} до C_{84} . Эти вещества представляют собой окрашенные порошки (C_{60} — темно-коричневый, C_{70} — серо-черный, C_{76} , C_{78} и C_{84} — желтые). Молекулярный кристалл фуллерена (фуллерит) C_{60} ($\rho = 1,7$ г/см³) проявляет полупроводниковые свойства. В инертной атмосфере фуллериты сохраняют стабильность до температуры ~900 °С; при дальнейшем нагревании происходит образование графита. Образования жидкой фазы при этих температурах не наблюдается.

Кроме того, для углерода известны и другие кристаллические модификации, такие как **нанотрубки** и **нановолокна**, а также аморфные аллотропы (**уголь**, **сажа**) и вещества, имеющие промежуточное строение (например, так называемый **стеклоуглерод**).

5.4.2. Карбиды

Наиболее характерные неорганические производные углерода — карбиды — разделяют на солеобразные (CaC_2 , Al_4C_3), ковалентные (SiC) и металлоподобные (Fe_3C , WC). Последние часто имеют нестехиометрический состав.

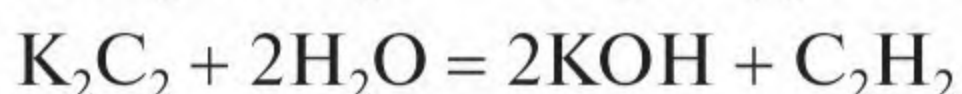
К солеобразным (ионным) относятся карбиды s -элементов, алюминия, лантанидов и актинидов. Эти бинарные соединения содержат

⁵⁶ КРОТО Харольд Уолтер (род. в 1939 г.) — британский химик, создатель первых фосфоалкенов, один из первооткрывателей фуллерена; лауреат Нобелевской премии по химии (1996).

углерод в отрицательной степени окисления; в воде они полностью (необратимо) гидролизуются с выделением углеводородов. В зависимости от продукта гидролиза ионные карбиды подразделяют на метаниды, например метанид алюминия или бериллия:



и ацетилиниды, например:



Известны карбиды, которые содержат почти линейные группы C_3^{4-} , например Li_4C_3 , Mg_2C_3 . При их гидролизе образуется пропин $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$.

К ковалентным карбидам относятся соединения углерода с неметаллами, например B_{12}C_3 и SiC (карборунд). Главная особенность этих веществ — очень высокая твердость.

Металлоподобные карбиды образуют *d*-элементы. Для элементов групп IVБ–VIБ (4–6), VB–VIБ (5–6) и VIIБ (8–10) известны стехиометрические карбиды состава MC , M_2C и M_3C соответственно. Кроме того, существуют нестехиометрические карбиды сложного состава и строения.

Металлоподобные карбиды часто образуются в доменном процессе при выплавке чугуна. Как правило, они обладают высокой твердостью, тугоплавки и мало реакционноспособны. Присутствие в стали карбида железа состава Fe_3C (цементита) обуславливает ее твердость и прочность, а тугоплавкий карбид вольфрама состава WC служит основой победита — сплава, который используется при изготовлении инструментов для металлообработки (резцов, фрез, сверл и др.).

5.4.3. Водородные соединения

Углеводороды (алканы, алкены, алкадиены, алкины, арены и т. д.) детально изучаются в курсе органической химии. Поэтому ограничимся рассмотрением свойств только первого представителя ряда алканов — метана CH_4 .

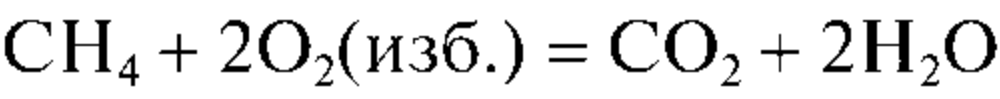
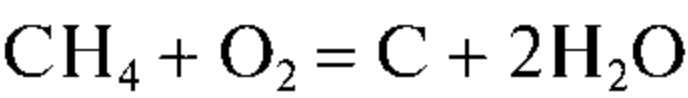
При обычных условиях метан — легковоспламеняющийся газ без цвета и запаха, который при смешении с воздухом становится взрывоопасным. Это соединение — главная составная часть так называемого природного (бытового) газа⁵⁷. В лаборатории метан получают

⁵⁷ Поскольку метан не имеет запаха, в бытовой газ для распознавания его возможных утечек вводят индикаторные микропримеси сильно пахнущих соединений (например, серо-содержащих меркаптанов) — так называемые одоранты. Именно эти микропримеси придают бытовому газу запах, известный нам из повседневной жизни.

взаимодействием ацетата натрия с натронной известью (смесью гидроксида натрия с оксидом кальция) при нагревании:



При низкой температуре (на холоду) или при недостатке кислорода метан горит коптящим пламенем с выделением углерода, в избытке кислорода метан сгорает (окисляется) полностью:



Многие органические соединения (например, ненасыщенные углеводороды этилен, ацетилен, бензол) образуют металлоорганические производные, выступая в роли лигандов по отношению к металлу.

5.4.4. Кислородные соединения

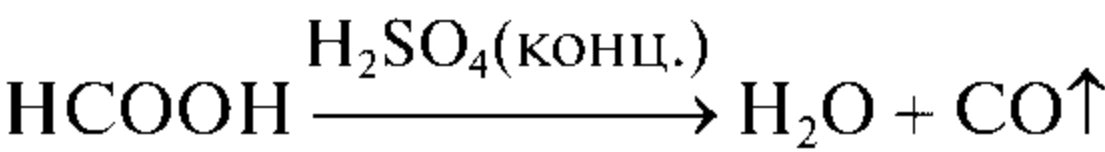
Углерод образует два крайне устойчивых оксида (CO и CO₂), три значительно менее стабильных оксида (C₃O₂, C₅O₂ и C₁₂O₉), а также несколько неустойчивых и малоизученных оксидов (табл. 5.4, рис. 5.6).

Таблица 5.4

Термодинамические характеристики оксидов углерода

	CO	CO ₂	C ₃ O ₂
Т. пл., °C	−205	−57 (при давлении 5,2 атм)	−113
Т. кип., °C	−192	−79 (происходит возгонка)	7
Δ _f H°, кДж/моль	−110,5	−393,7	97,8

Монооксид углерода CO — газ, более легкий, чем воздух, не имеющий цвета и запаха, малорастворимый в воде. Формально это несолеобразующий оксид, но его можно считать «ангидридом» муравьиной кислоты, так как он образуется при обезвоживании муравьиной кислоты под действием концентрированной серной кислоты:



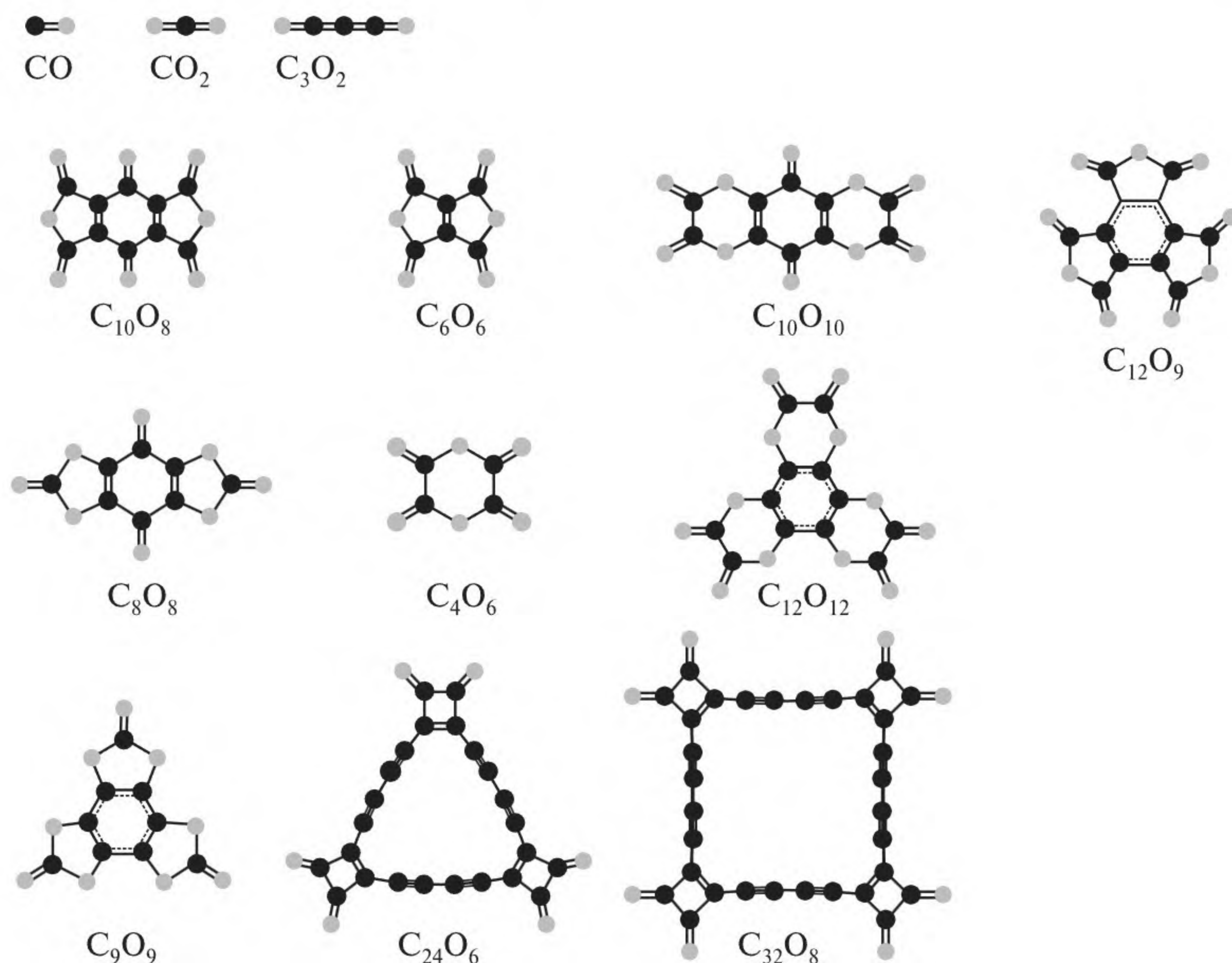
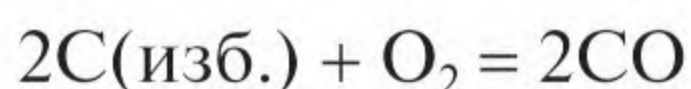
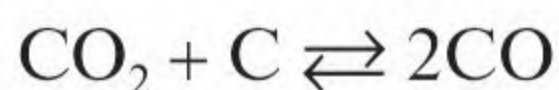


Рис. 5.6. Строение различных оксидов углерода

Чаще всего оксид углерода(II) получается при сжигании угля и органических веществ в условиях недостатка кислорода:



Образование CO происходит также в ходе высокотемпературной обратимой реакции



Со щелочами при комнатной температуре монооксид углерода не реагирует. Однако при нагревании до 120 °С под высоким давлением CO взаимодействует с КОН или NaOH, образуя соли муравьиной кислоты — формиаты, например:



В молекуле CO имеется весьма прочная тройная ($\sigma + \pi + \pi$)-связь и неподеленная пара электронов у атома углерода, которая активно участвует в образовании связей по донорно-акцепторному механизму (рис. 5.7). Поэтому для CO характерны реакции присоединения с образованием карбонильных комплексов, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Аналогичный прочный комплекс с атомом железа гемоглобина крови об-

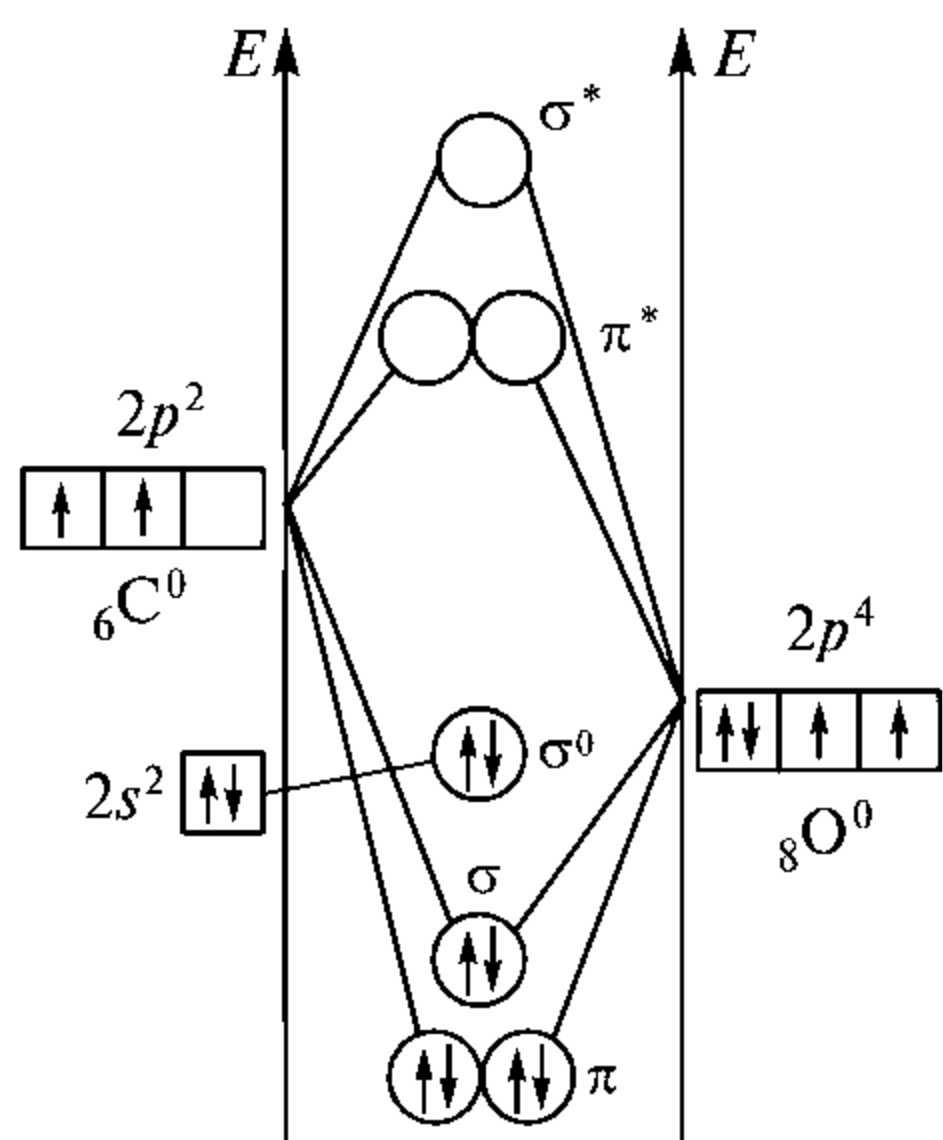


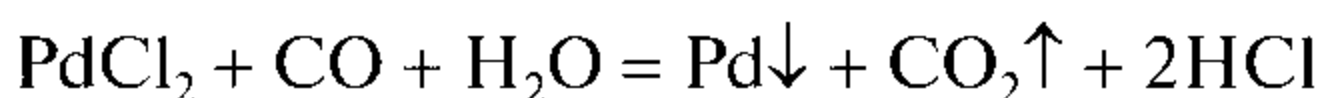
Рис. 5.7. Диаграмма молекулярных орбиталей для CO

разуется при вдыхании CO и его попадании в кровь. Тем самым в организме человека блокируется кислородный обмен. Таким образом, монооксид углерода обладает высокой токсичностью, что и отражено в его тривиальном названии «угарный газ».

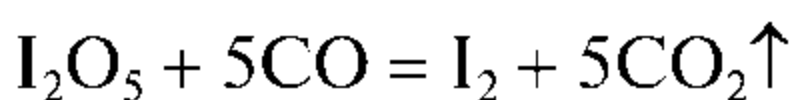
Монооксид углерода проявляет восстановительные свойства; на воздухе он сгорает:



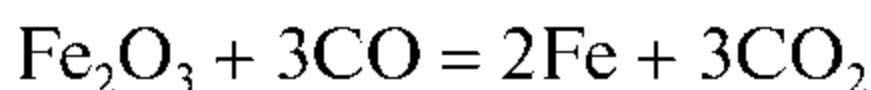
Для обнаружения монооксида углерода воздух пропускают через раствор соли палладия (например, PdCl_2). В результате окислительно-восстановительной реакции выделяется черный осадок порошкообразного палладия:



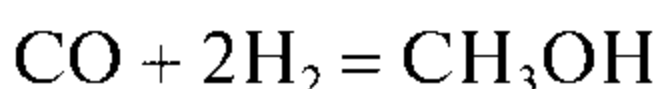
Другой способ обнаружения основан на восстановлении белых кристаллов оксида иода(V) до иода:



Монооксид углерода используют в пирометаллургии⁵⁸ в качестве сильного восстановителя (для перевода оксидов металлов в простые вещества), например:



Кроме того, монооксид углерода применяется в качестве реагента в органическом синтезе, например для получения метанола:

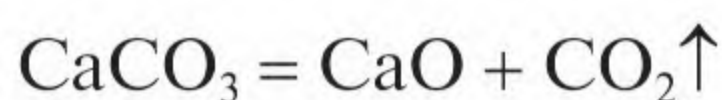


Диоксид углерода CO_2 — газ, более тяжелый, чем воздух, не имеющий цвета и запаха, умеренно растворимый в воде (при комнатной температуре в 1 л воды растворяется ~1,7 л CO_2). В твердом состоянии оксид CO_2 («сухой лед») имеет молекулярную кристаллическую решетку и возгоняется без плавления при -78°C . В жидком состоянии это вещество может находиться только при высоком давлении.

Молекула CO_2 — линейная (*sp*-гибридизация) и неполярная.

⁵⁸ Примеры пирометаллургических технологий — доменный процесс (выплавка чугуна), а также восстановление олова, свинца и других металлов из их оксидов углем или коксом.

Диоксид углерода образуется при окислении углеродсодержащих веществ (в том числе органических). В промышленности его получают термическим разложением известняка:

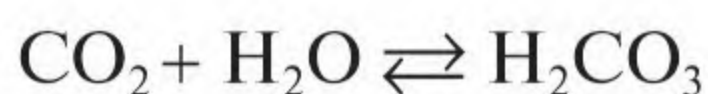


Для получения CO_2 в лаборатории используют реакцию карбоната кальция с соляной кислотой:



или термическое разложение гидрокарбоната натрия.

Диоксид углерода — кислотный оксид; в водном растворе он частично гидратируется до угольной кислоты H_2CO_3 :

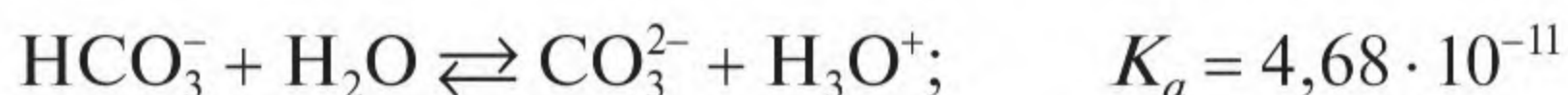
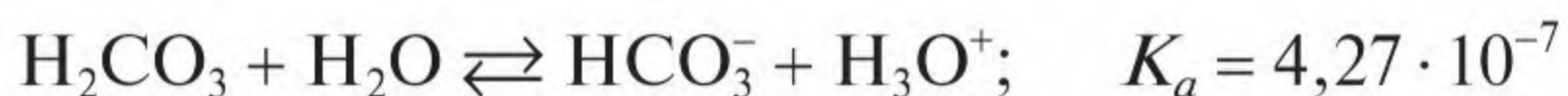


Эта кислота неустойчива и в момент образования в воде разлагается:

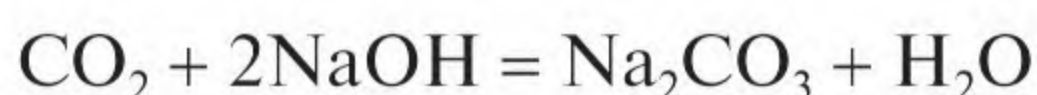


При 0°C и $p(\text{CO}_2) = 45$ атм из раствора можно закристиллизовать гидрат $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В чистом виде угольная кислота была выделена (совсем недавно) из неводной среды.

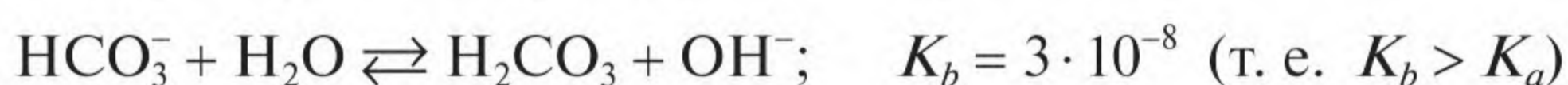
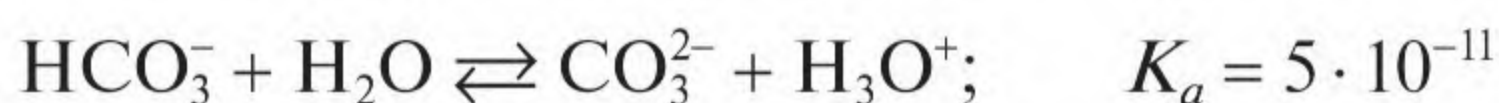
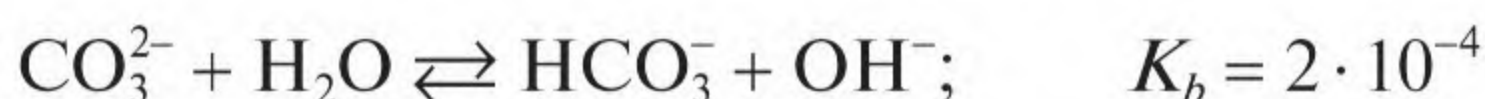
Слабая двухосновная угольная кислота в водной среде подвергается протолизу:



Средние соли угольной кислоты — карбонаты — мало растворимы в воде (за исключением солей щелочных металлов и аммония). В то же время почти все гидрокарбонаты в воде хорошо растворяются. Эти соли образуются, например, при взаимодействии диоксида углерода с растворами щелочей:



Вследствие гидролиза растворы карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов M_2CO_3 и MHCO_3 имеют щелочную среду:



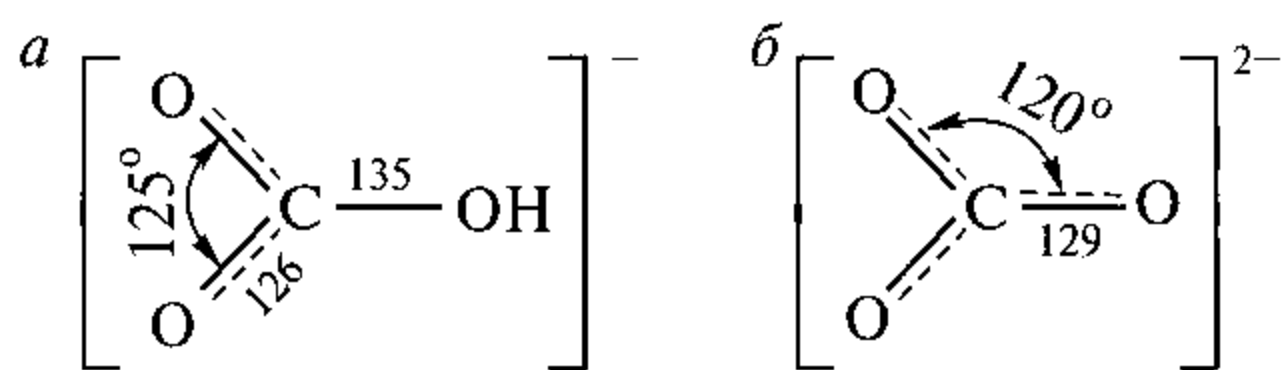
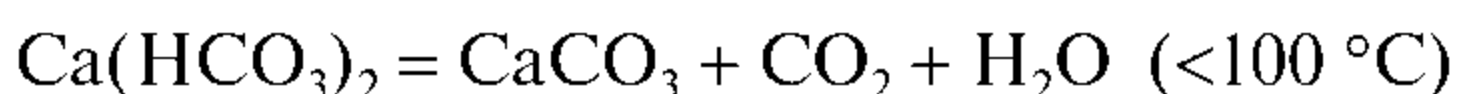
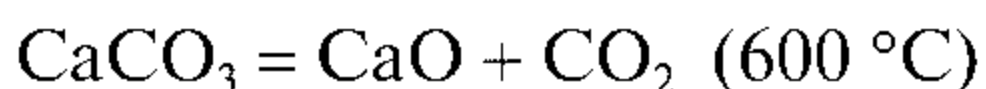


Рис. 5.8. Строение гидрокарбонат- (а) и карбонат-иона (б);
длины связей приведены в пм

Гидрокарбонаты неустойчивы и при небольшом нагревании переходят в карбонаты:



Карбонаты разлагаются при более высокой температуре, например:



Присутствие в природной воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа обуславливает ее «временную жесткость». Кипячение воды сопровождается выпадением осадка (накипи), состоящего из малорастворимых карбонатов кальция, магния и гидроксид-карбонатов железа. Образование и разрушение гидрокарбоната кальция в природных условиях приводит к образованию карстовых пещер в известковых породах, росту сталактитов и сталагмитов и другим геологическим явлениям.

Молекула угольной кислоты, а также гидрокарбонат- и карбонат-ионы имеют форму плоского треугольника (sp^2 -гибридизация орбиталей атома углерода), искаженного в случае H_2CO_3 и HCO_3^- и правильного в случае CO_3^{2-} (рис. 5.8).

5.4.5. Псевдогалогениды и производные угольной кислоты

Термин «псевдогалогены» был введен в начале прошлого века для обозначения ряда многоатомных радикалов с прочными связями, способных образовывать анионы, подобные галогенид-ионам (например, $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{OCN}$, $\cdot\text{SCN}$, $\cdot\text{N}_3$).

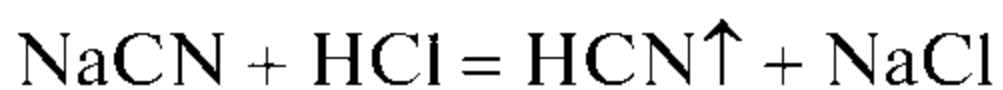
Циановодород HCN — бесцветная низкокипящая (т. кип. 26°C), достаточно ядовитая жидкость, неограниченно растворимая в воде. В водном растворе HCN (синильная кислота) относится к слабым кислотам:



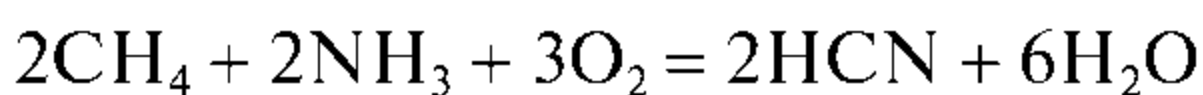
Циановодород существует в виде двух таутомерных форм: большая часть молекул находится в форме $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, а меньшая — в форме

$\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$; молекулами этого вида обусловлена токсичность циановодорода. Ядовиты также все соли HCN — цианиды (ион CN^- , аналогично CO , обладает сильными донорными свойствами и связывает атомы железа в гемоглобине крови, лишая их способности к переносу кислорода в организме).

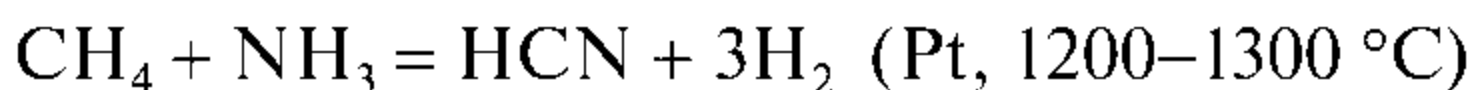
Циановодород традиционно получают при взаимодействии цианидов натрия или кальция с кислотами:



Более современные методы получения HCN основаны на реакции метана с аммиаком:



(Pt/Rh или Pt/Ir, 2 атм, 1000–1200 °C)



Соли циановодорода (цианиды) относятся к псевдогалогенидам. Известен соответствующий псевдогалоген состава C_2N_2 (дициан). Это ядовитое газообразное вещество, по химическим свойствам похожее на диод.

Тиоцианат водорода HNCS (называемый также родановодородом) в отличие от HCN не ядовит. В водном растворе HNCS (рис. 5.9, а) обладает свойствами сильной кислоты. Тиоцианат-ион (или роданид-ион) по строению похож на молекулу диоксида углерода: он также имеет линейную форму и содержит две двойные связи центрального атома углерода с концевыми атомами (рис. 5.9, б). У атомов азота и серы в тиоцианат-ионе есть неподеленные пары электронов, благодаря которым этот ион проявляет слабые донорные свойства.

Тиоцианату водорода отвечает псевдогалоген бис(тиоциан), или диродан, состава $(\text{SCN})_2$.

Одно из важных соединений углерода — цианамид NH_2CN (или H_2CN_2). Его соль — цианамид кальция CaCN_2 (рис. 5.9, в) — широко применяется в качестве смешанного удобрения (в почве CaCN_2 подвергается гидролизу, переходя в CaCO_3 и NH_3). Цианамид кальция получают прокаливанием CaC_2 в токе азота при высоких температурах. Этот процесс использовался также в качестве способа связывания атмосферного азота до тех пор, пока не был разработан метод получения аммиака прямым синтезом из простых веществ.

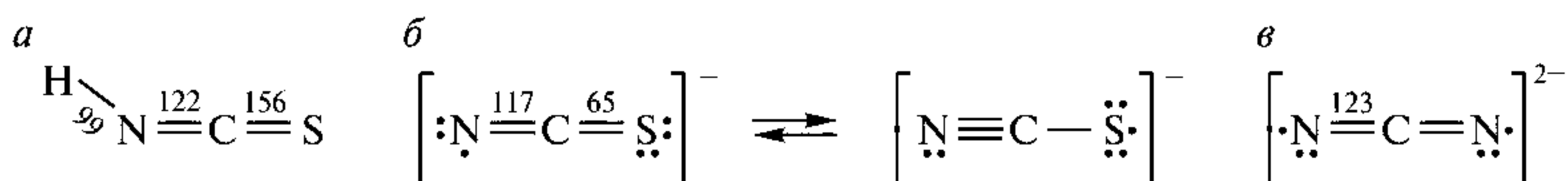


Рис. 5.9. Строение молекулы тиоцианата водорода (а), тиоцианат-иона (б) и цианамид-иона (в); длины связей приведены в пм

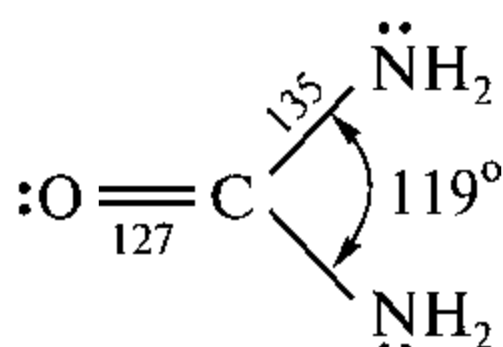


Рис. 5.10. Строение молекулы карбамида; длины связей приведены в пм

Строение иона CN_2^{2-} очень напоминает строение молекулы CO_2 (линейной формой и наличием у центрального атома углерода двух двойных связей).

Карбамид (мочевину) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ также активно используют в качестве азотного удобрения. Это соединение можно рассматривать как продукт замещения в молекуле угольной кислоты двух групп $-\text{OH}$ на аминогруппы $-\text{NH}_2$ (рис. 5.10).

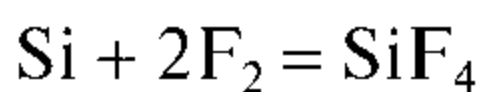
Синтез $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ из цианата аммония NH_4NCO впервые проведен в 1828 г. Вёлером²⁷. Карбамид был первым органическим соединением, которое удалось получить искусственным путем из неорганического.

Карбамид способен кристаллизоваться в двух формах — тетрагональной и гексагональной. Гексагональный карбамид может образовывать соединения включения, например, с неразветвленными углеводородами, поскольку в его кристаллической решетке содержатся протяженные полости соответствующего размера. Предлагалось использовать это свойство карбамида для разделения линейных и разветвленных алканов.

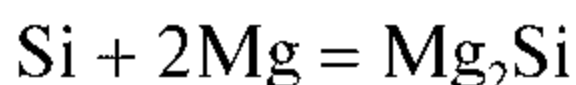
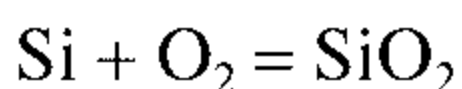
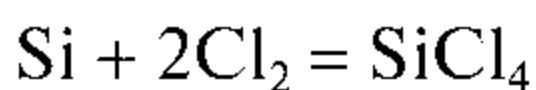
5.5. Особенности химии кремния

5.5.1. Простое вещество

Кристаллический кремний очень твердое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском, хрупкое и непрозрачное. При комнатной температуре кремний является полупроводником. Он плавится при 1415°C и кипит при 3250°C . Химически кремний при комнатной температуре довольно инертен, реагируя только с фтором:

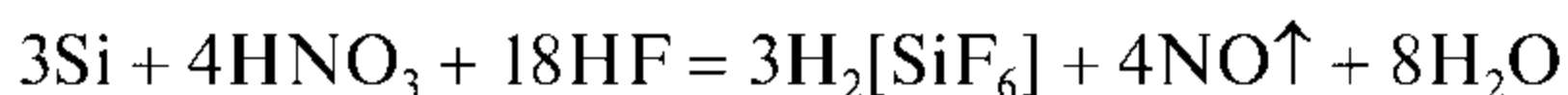


При нагревании до $500\text{--}600^\circ\text{C}$ кремний становится более активным и взаимодействует со многими простыми веществами (выступая в роли как окислителя, так и восстановителя):



С кислотами кремний не реагирует. Однако его можно перевести в раствор в виде комплексного гексафторосиликат-иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$

воздействием смеси концентрированной азотной кислоты с фтороводородной:



Кремний реагирует с водными растворами щелочей; при этом выделяется водород и образуются силикаты, например ортосиликат натрия:



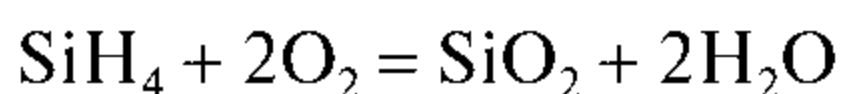
5.5.2. Водородные соединения

Кремний образует водородные соединения (силаны) двух видов: ациклические ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, $n = 1-8$) и циклические (Si_nH_{2n} , $n = 5, 6$). Все силаны отличаются высокими летучестью и реакционной способностью.

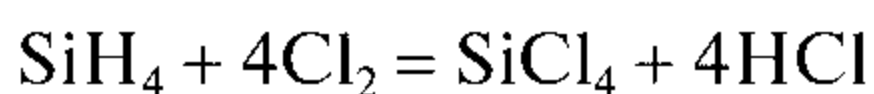
Для получения силанов (в частности, моносилана SiH_4) используют взаимодействие силицидов (например, силицида магния Mg_2Si) с водой или кислотами:



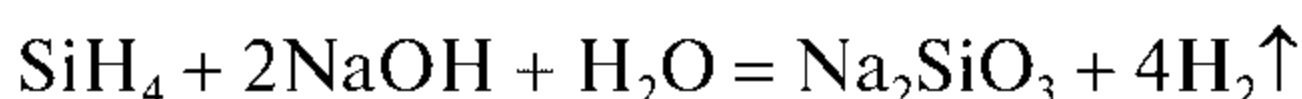
На воздухе силаны самовоспламеняются:



С хлором силаны взаимодействуют со взрывом:



Силаны реагируют с водными растворами щелочей, окисляясь водой до силикатов:

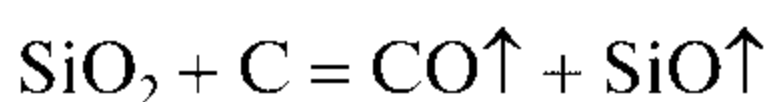


Чистые силаны не взаимодействуют с водой и с разбавленными кислотами, однако даже следы щелочи, вымываемой из стекла химической посуды, катализируют реакцию силанов с водой, приводящую к образованию кремниевых кислот и водорода.

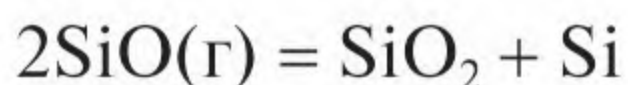
5.5.3. Кислородные соединения

Кремний образует два оксида: SiO и SiO_2 .

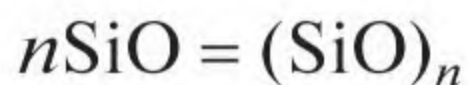
Монооксид кремния получается при восстановлении его диоксида при $1300-1500^\circ\text{C}$:



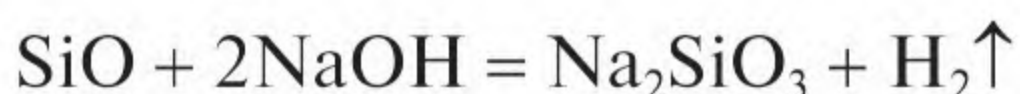
При охлаждении реакционной смеси до 400–700 °C SiO разлагается:



Однако если удастся быстро охладить реакционную смесь до температуры ниже 400 °C, образуется полимер, устойчивый при комнатной температуре:



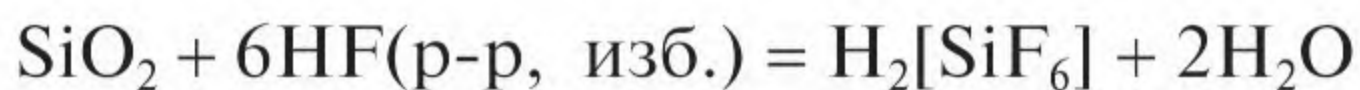
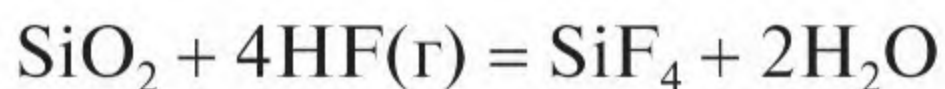
Монооксид кремния содержит кремний в неустойчивой степени окисления +II, который легко окисляется до Si(IV):



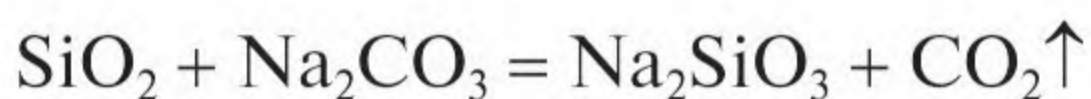
Кремний(IV) образует оксид SiO_2 , а также многочисленные, часто очень сложные по строению и составу силикатные ионы (SiO_4^{4-} ; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$; $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ и др.). Общий фрагмент всех этих соединений — тетраэдр $[\text{SiO}_4]$.

Диоксид кремния SiO_2 — бесцветное, твердое, тугоплавкое вещество, имеющее несколько полиморфных модификаций. Низкотемпературная кристаллическая модификация — кварц — при 573 °C обратимо переходит в тримидит, который при 1470 °C превращается (также обратимо) в кристобалит; при 1728 °C кристаллическая решетка SiO_2 разрушается (происходит его плавление).

Кристаллический диоксид кремния мало реакционноспособен; в аморфном виде он немного более активен. Оксид SiO_2 почти не растворяется в воде и практически с ней не реагирует. Он также не реагирует с кислотами за исключением фтороводородной:



Это вещество — кислотный оксид; он взаимодействует при сплавлении с гидроксидами, оксидами и карбонатами щелочных и щелочно-земельных элементов (образуя полиметасиликаты с условной формулой M_2SiO_3), например:



В растворе SiO_2 реагирует со щелочами очень медленно; при этом образуются ортосиликат-ионы SiO_4^{4-} .

Из растворов силикатов щелочных металлов под действием кислот или диоксида углерода выделяется малорастворимая ортокремниевая кислота, которая подвергается постепенной поликонденсации

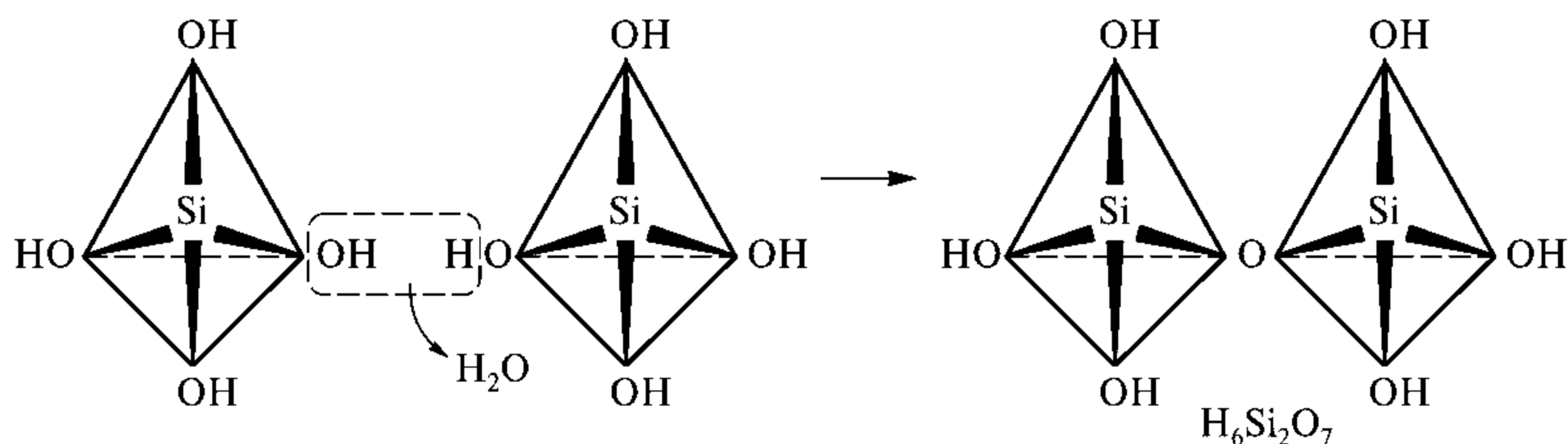
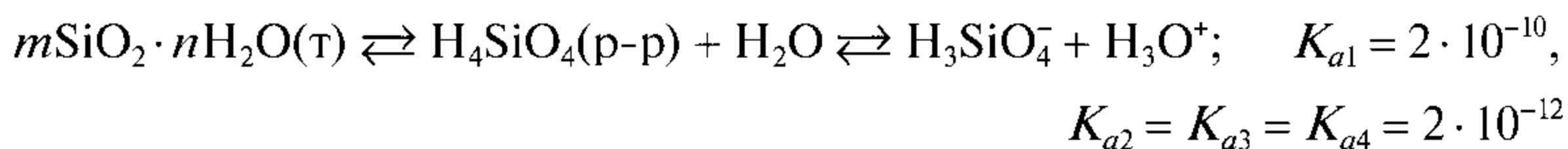


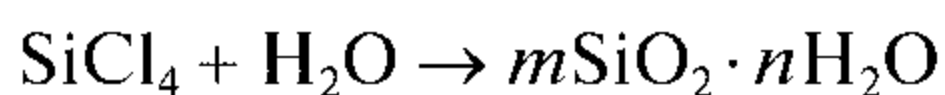
Рис. 5.11. Конденсация ортокремниевой кислоты

с отщеплением воды (рис. 5.11). При этом образуются дикремниевая $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, трикремниевая $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}$, тетраметакремниевая $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$ и полиметакремниевая $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ кислоты. Конечный продукт реакции — студенистый осадок гидратированного диоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 300$), в равновесии с которым в растворе находится (в небольшой концентрации) слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 :

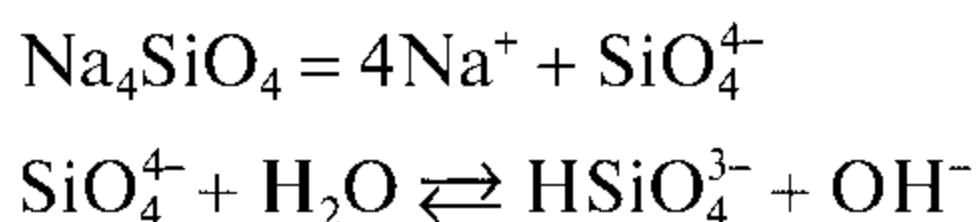


Широко известный материал — силикагель — состоит из поликремниевых кислот линейного или циклического строения. При нагревании он теряет воду и переходит в пористый аморфный диоксид кремния, способный поглощать влагу из воздуха.

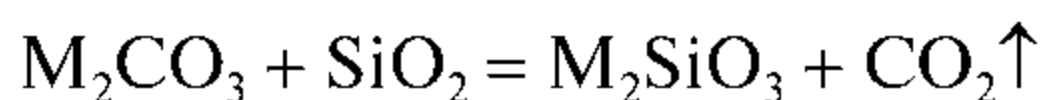
Кремниевые кислоты образуются также при гидролизе галогенидов кремния(IV), например:



Среди солей кремниевых кислот — силикатов — растворимы в воде только производные щелочных металлов (силикаты натрия и калия, известные под названиями «жидкое стекло» и «растворимое стекло»). Водные растворы силикатов щелочных металлов имеют щелочную среду вследствие обратимого гидролиза анионов:





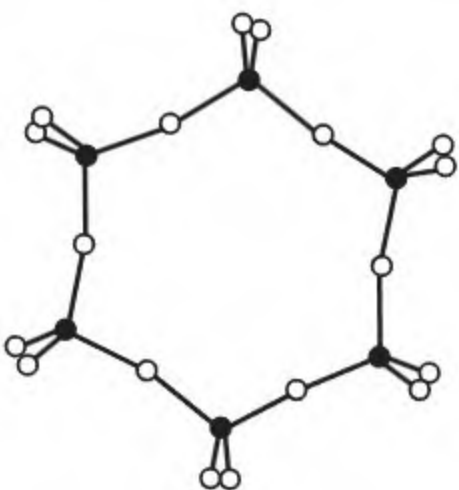
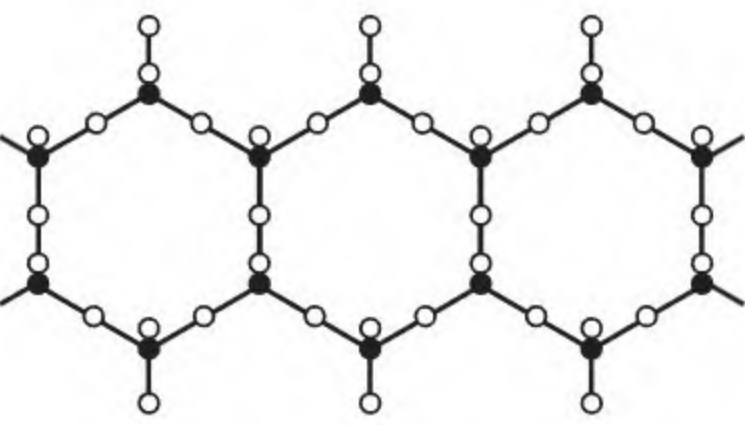
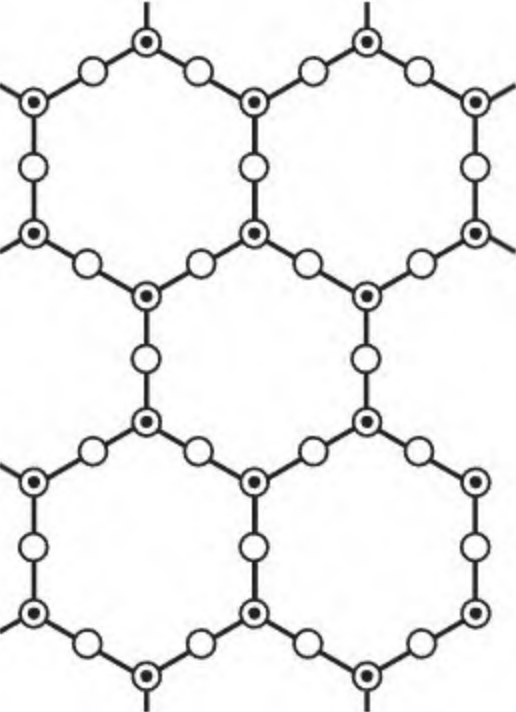
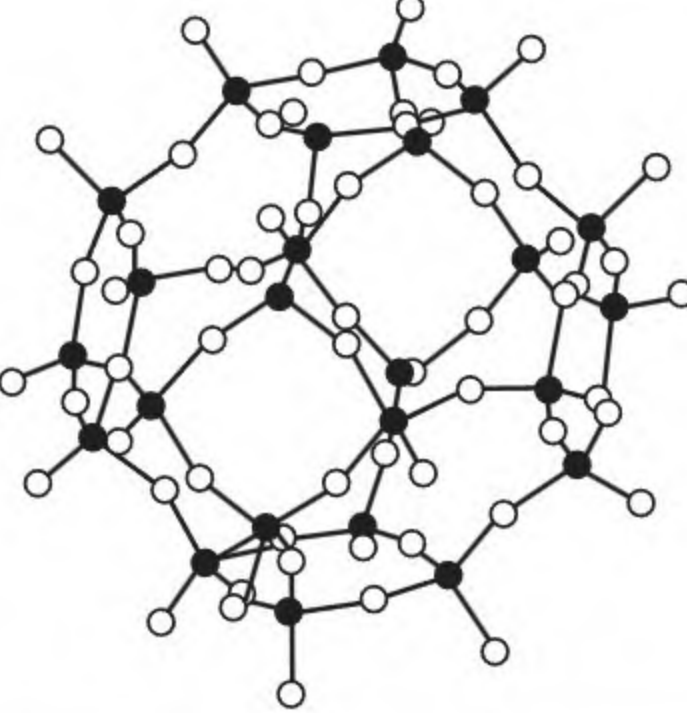
При высоких температурах силикаты более устойчивы, чем карбонаты, поэтому при прокаливании диоксид кремния вытесняет CO_2 из солей:



Строение природных и синтетических силикатов очень разнообразно (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Виды силикатов и их строение

Название класса силикатов	Пример	Структурная формула
Ортосиликаты	Циркон ZrSiO_4	
Дисиликаты	Тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	
Гексасиликаты	Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	
Ленточные	Хризолит $\text{Mg}_6(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Слоистые силикаты	Тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	
Каркасные силикаты	Ортоклаз KAlSi_3O_8	

Одно из наиболее важных свойств диоксида кремния и силикатов — способность переходить при термообработке в стеклообразное⁵⁹ состояние. Обычное стекло, которое образуется при сплавлении извести, соды и кварцевого песка, состоит из смеси «плавленных» силикатов натрия и кальция. Кварцевое стекло — это чистый «плавленный» (и впоследствии застывший) диоксид кремния. Из кислородных соединений кремния(IV) состоят также цементные смеси; в этом случае образование сложной структуры взаимопроникающих силикатных кристаллов происходит при взаимодействии с водой.

Современная техника требует создания новых материалов особой чистоты — например, стекло для волоконно-оптических систем должно обладать высокой прозрачностью, а значит, материалы для его изготовления не должны содержать примесей даже в микроколичествах. Диоксид кремния высокой чистоты получают путем гидролиза тетрахлорида кремния SiCl_4 или этилового эфира ортокремниевой кислоты тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Эти реагенты предварительно очищают перегонкой.

5.6. Особенности химии олова и свинца

5.6.1. Простые вещества

Олово и свинец — достаточно мягкие, ковкие и легкоплавкие металлы серебристо-белого и серого цвета; они переходят в жидкое состояние при 232 и 328 °С соответственно. Олово имеет полиморфные модификации. При температуре ниже 13 °С наиболее устойчиво порошкообразное серое α -олово, а при комнатной температуре — белое («обычное») β -олово. При высоких давлениях обнаружены ещё две модификации олова.

Белое β -олово очень пластично; оно мягче золота, но тверже свинца. При прокатывании из β -олова получают листы толщиной всего 0,003 мм (так называемая станиоль или «оловянная бумага»). Необратимый процесс перехода β -олова в порошкообразную α -модификацию, который был детально изучен в конце XIX в., происходит с очень малой скоростью. Однако, как только на β -олово попадают крупинки α -олова, плотные куски белого олова практически рассыпаются в пыль. Этот полиморфный переход иногда называют **оловянной чумой**. Это явление послужило причиной гибели антарктической экспедиции Роберта Скотта⁶⁰ в 1912 г. Трагедия произошла,

⁵⁹ Стеклообразным называют твердое состояние вещества с неупорядоченной структурой.

⁶⁰ СКОТТ Роберт Фолкон (1868–1912) — английский исследователь, один из первооткрывателей Южного полюса.

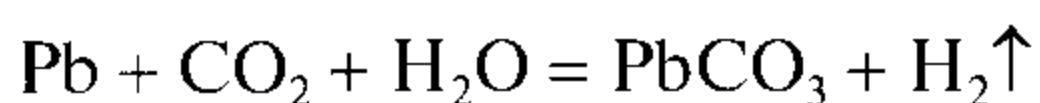
когда канистры с топливом и банки с продуктами, спаянные оловом, разрушились на морозе.

Обратное превращение α -олова в β -олово может быть проведено только путем переплавки, разрушающей кристаллики α -модификации олова.

Олово и свинец легко образуют сплавы (припой⁶¹) как между собой, так и с другими металлами (сурьма, висмут, кадмий, цинк). Эти сплавы широко применяются в технике.

В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец находятся непосредственно перед водородом, поэтому их химическая активность по отношению к воде и разбавленным кислотам невысока. Чистая вода в обычных условиях не взаимодействует ни с одним из этих металлов.

Если вода содержит небольшое количество растворенного диоксида углерода, на поверхности свинца образуется тонкий слой карбоната свинца PbCO_3 , который препятствует дальнейшей коррозии:

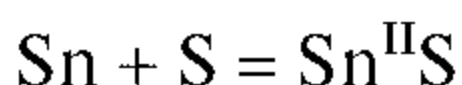
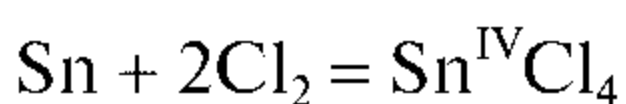
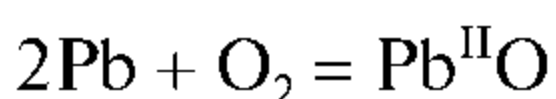


При большом содержании CO_2 образуется растворимый гидрокарбонат свинца и, соответственно, реакция протекает далее:



Свинец, в отличие от олова, при обычной температуре практически не взаимодействует с галогенами из-за пассивации (образования на поверхности плотной пленки галогенида свинца(II), защищающей металл от дальнейшей коррозии). Например, к воздействию хлора свинец устойчив до 300°C . Из этого металла можно изготавливать аппаратуру для работы с жидким бромом.

При нагревании и Sn, и Pb взаимодействуют с кислородом, халькогенами и галогенами, например:

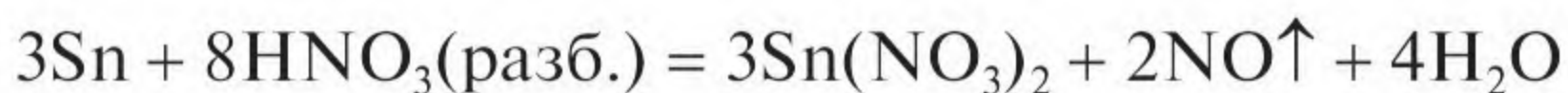


С водородом, бором, углеродом, кремнием, азотом, мышьяком и фосфором оба металла не реагируют даже при нагревании.

Взаимодействие олова и свинца с кислотами-неокислителями протекает по-разному. Практически все соли олова(II) хорошо растворимы, поэтому олово реагирует с разбавленными соляной, серной, хлорной и другими кислотами с выделением водорода. Следует отме-

⁶¹ Припой — это металл или сплав, который применяют при пайке для соединения заготовок; его температура плавления должна быть ниже, чем у соединяемых металлов.

тить, что в этих условиях — в восстановительной среде, которую обеспечивает выделяющийся водород, — реализуется степень окисления олова +II, а не +IV. Разбавленная азотная кислота также переводит олово в двухзарядные катионы:



При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой олово окисляется до +IV и образуется гидратированный диоксид олова $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Почти все соли свинца(II), наоборот, малорастворимы, поэтому взаимодействие металлического свинца с серной или соляной кислотой невозможно (на поверхности металла образуется прочная пленка нерастворимой соли). Свинец можно перевести в раствор только действием либо уксусной кислоты (благодаря образованию растворимого ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), либо разбавленной азотной (с получением нитрата свинца(II)). Концентрированная азотная кислота на холоду пассивирует поверхность свинца; при нагревании реакция протекает до конца (также с образованием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

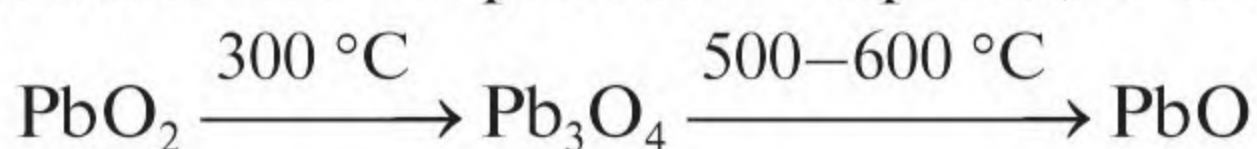
В щелочной среде (при отсутствии каких-либо окислителей кроме воды) оба металла растворяются с образованием гидроксокомплексов; при этом выделяется водород, поэтому металлы реализуют степень окисления +II (аналогично реакциям с кислотами-неокислителями, рассмотренным выше).

5.6.2. Кислородные соединения

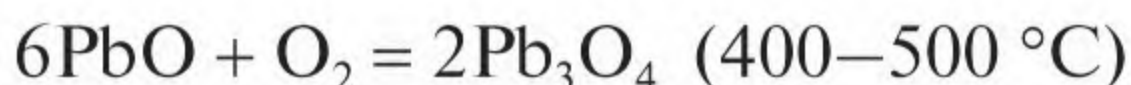
Олово и свинец в степени окисления +II образуют амфотерные оксиды SnO и PbO . Оксид олова(II) термически неустойчив и легко разлагается на SnO_2 и Sn . Оксид свинца(II), наоборот, очень устойчив; этот оксид встречается в природе. Он образуется при сгорании свинца на воздухе.

Оксиды олова(IV) и свинца(IV) также амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Оксид олова(IV) образуется при сгорании олова на воздухе, а оксид свинца(IV) можно получить только при взаимодействии соединений свинца(II) с сильными окислителями (например, с гипохлоритом кальция).

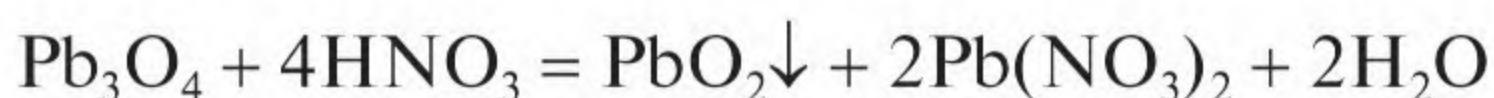
При нагревании на воздухе диоксид свинца разлагается; в качестве промежуточных продуктов разложения образуется несколько оксидов, содержащих свинец в разных степенях окисления. Из них наиболее известен свинцовый сурик⁵⁵ Pb_3O_4 , или $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$, который при дальнейшем нагревании переходит в оксид свинца(II):



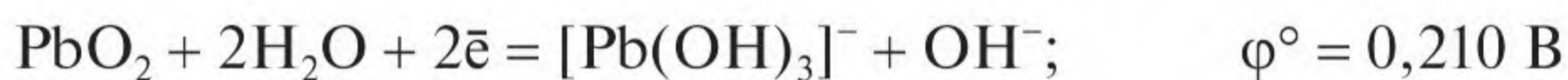
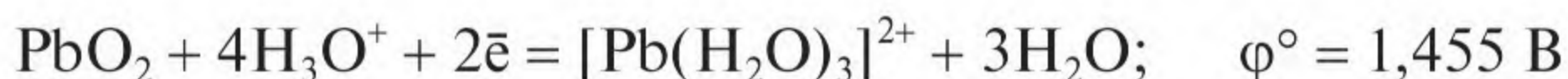
Свинцовый сурик можно также получить в две стадии из карбоната свинца(II):



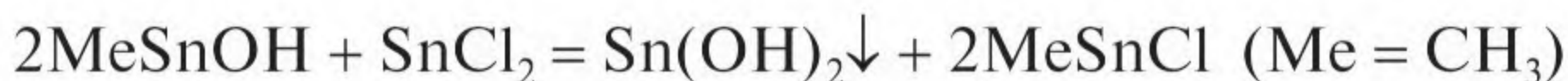
Под действием азотной кислоты двойной оксид $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ распадается, причем свинец(II) переходит в раствор в виде катиона, а оксид свинца(IV) выпадает в осадок:



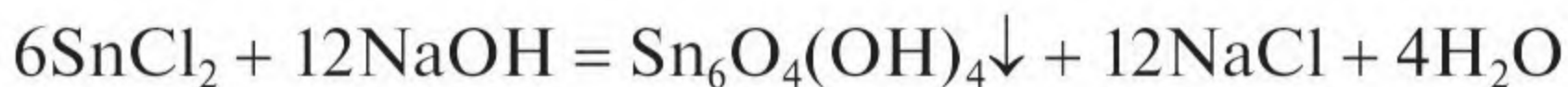
Оксиды, содержащие атомы свинца в высшей степени окисления (PbO_2 , Pb_3O_4), проявляют сильные окислительные свойства, особенно в кислой среде:



Химия гидроксидов олова и свинца достаточно сложна. Мономерный $\text{Sn}(\text{OH})_2$ образуется только в неводных растворителях, например:



Из водного раствора обычно выделяется гексамерный гидратированный оксид, который и обозначают условной формулой $\text{Sn}_6(\text{OH})_8$:



Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что это соединение содержит кластеры Sn_6O_8 (рис. 5.12).

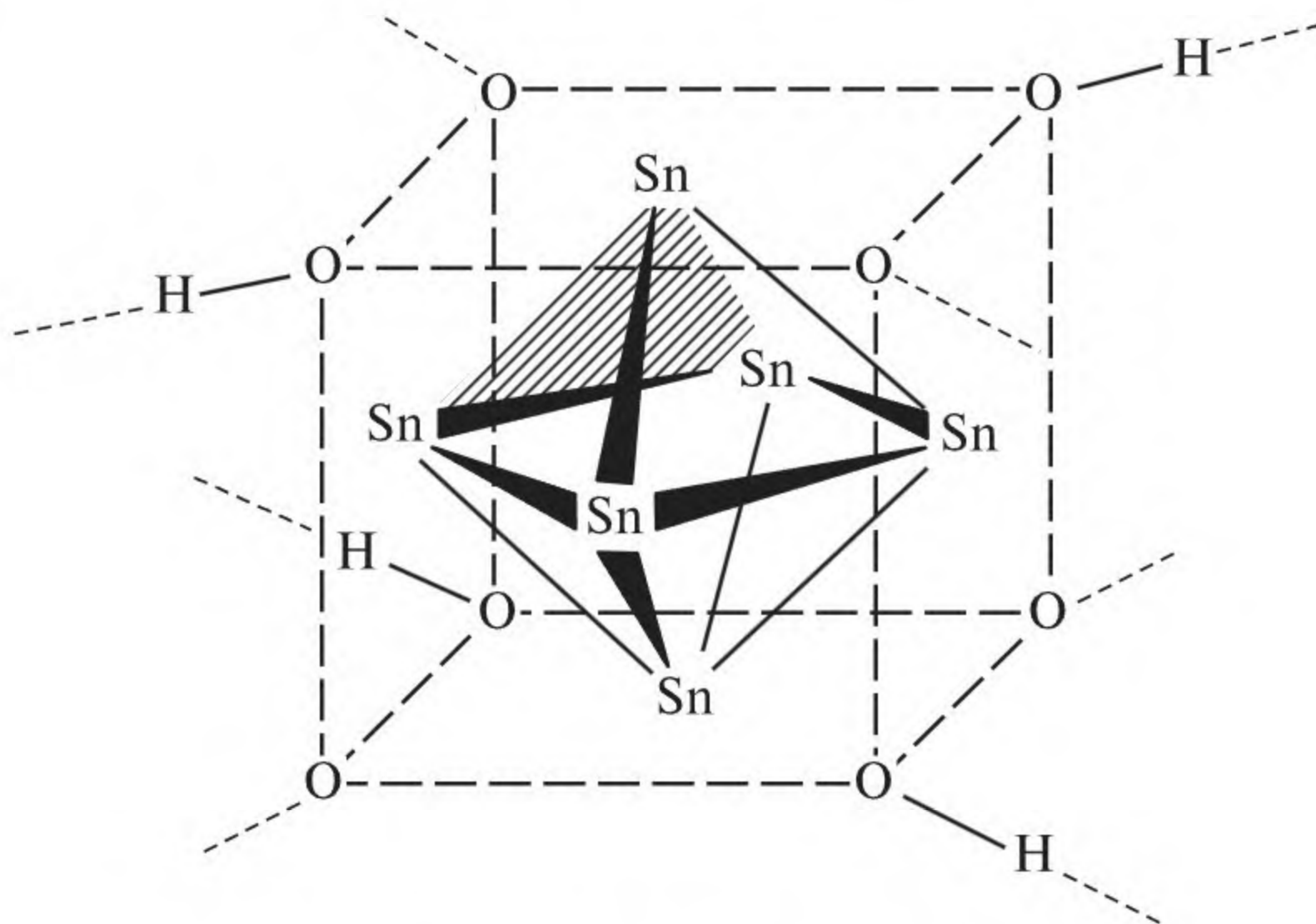
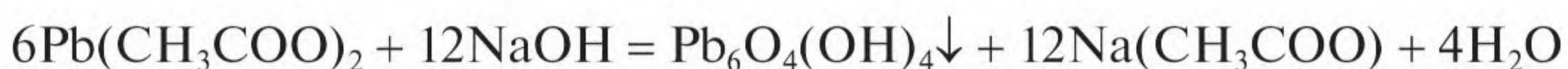
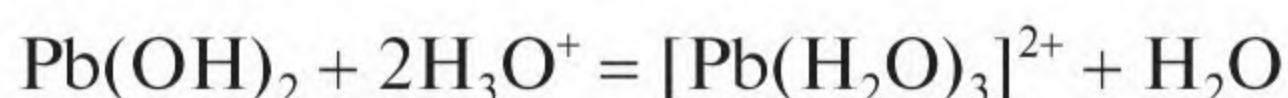
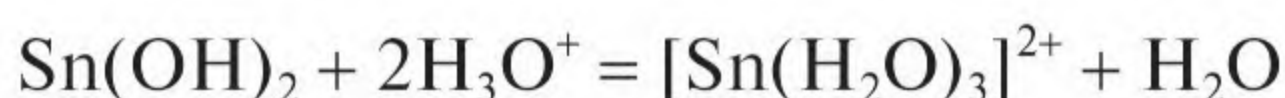


Рис. 5.12. Строение $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

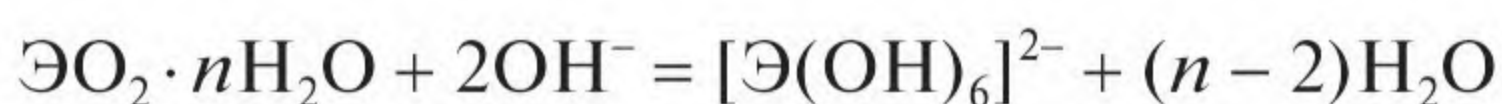
Гидроксид состава $\text{Pb}(\text{OH})_2$ неизвестен. Из водного раствора выделяются соединения сложного состава, которые считают (также условно) гидроксидом свинца(II):



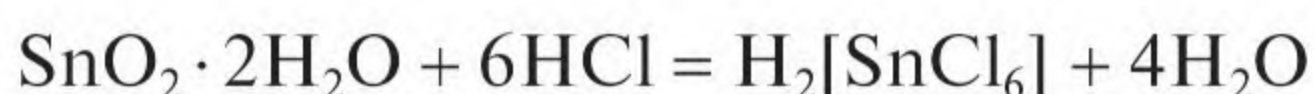
Гидроксиды олова(II) и свинца(II) амфотерны:



Полигидраты $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как и соответствующие оксиды, проявляют амфотерные свойства. Под действием концентрированных растворов щелочей они переходят в растворимые гидроксокомплексы:

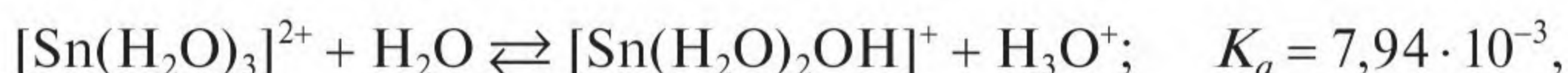


Гидратированный диоксид олова взаимодействует с хлороводородной кислотой, образуя хлорокомплексы Sn(IV):



5.6.3. Соединения олова(II) и свинца(II)

Почти все соли Sn(II) хорошо растворимы в воде. Аквакатион олова(II) проявляет сильные кислотные свойства



поэтому он устойчив только при $\text{pH} < 1$ (в среде хлорной или азотной кислот, анионы которых не склонны вступать в реакции комплексообразования с катионами металлов). Механизм гидролиза аквакатионов олова включает стадии получения многоядерных комплексов с гидроксидными мостиковыми лигандами и последующего отщепления молекул воды с образованием соединений, содержащих мостиковые атомы кислорода. При разбавлении растворов аквакатионов олова(II) осаждаются основные соли, состав которых зависит от природы аниона, концентрации соли олова(II) в растворе, температуры и других факторов.

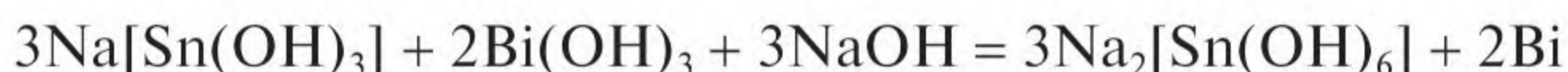
Галогениды олова(II) — ковалентные соединения, поэтому при растворении в воде они гидролизуются необратимо. Например, гидролиз

SnCl_2 протекает до выпадения осадка условного состава $\text{SnCl}(\text{OH})$. Чтобы предотвратить выпадение осадка, растворение можно проводить в присутствии избытка хлороводородной кислоты — при этом SnCl_2 переходит в устойчивый растворимый комплекс $[\text{SnCl}_3]^-$.

Соединения олова(II) проявляют достаточно сильные восстановительные свойства, особенно в щелочной среде:

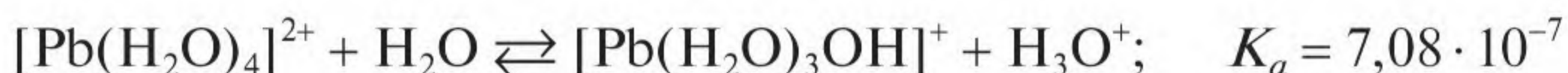


Так, с их помощью можно восстановить висмут(III) до простого вещества:

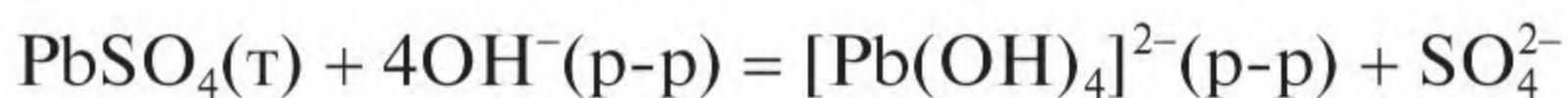


Большинство солей свинца(II) (например, иодид, хлорид, сульфат, хромат, карбонат, сульфид) малорастворимы в воде.

Галогениды свинца(II), в отличие от ковалентных галогенидов олова(II), имеют ионную кристаллическую решетку. Хорошо растворимы только нитрат, ацетат, перхлорат и дихромат свинца(II). Растворимые соли свинца создают в водном растворе кислую среду вследствие гидролиза:



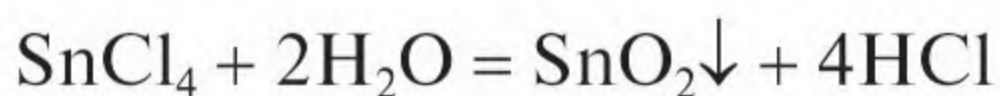
Малорастворимые соли свинца(II) можно перевести в раствор действием щелочи, так как они образуют устойчивые гидроксокомплексы:



5.6.4. Соединения олова(IV) и свинца(IV)

Все соединения олова и свинца в высшей степени окисления, как правило, ковалентные. Поскольку для свинца степень окисления +IV малоустойчива, соединения $\text{Pb}(\text{IV})$ проявляют сильные окислительные свойства.

Ковалентный хлорид олова(IV) полностью гидролизруется водой с выделением SnO_2 :



Хлорид свинца(IV) устойчив только при температуре ниже 0°C . При более высокой температуре и под действием воды он восстанавливается до хлорида свинца(II) с выделением молекулярного хлора

(вода при этом выступает в роли катализатора окислительно-восстановительной реакции):



Поскольку соединения олова(IV) амфотерны, его малорастворимый сульфид при добавлении избытка сульфида натрия образует растворимую тиосолю — тритиостаннат(IV) натрия Na_2SnS_3 . Эта тиосоля может быть получена также при воздействии на сульфид олова(II) мягкого окислителя — полисульфида натрия:



Под действием сильных кислот тиосоля разрушается с выделением газообразного сероводорода и осаждением сульфида олова(II):



Сульфид свинца(II) с полисульфидами не реагирует; сульфид свинца(IV) неизвестен. Поэтому обработка смеси сульфидов олова(II) и свинца(II) полисульфидом натрия, которая приводит к химическому растворению только SnS , может быть использована для разделения олова и свинца при их совместном присутствии в растворе.

5.7. Элементы группы IVA в природе и технике

5.7.1. Природные формы

Кремний — самый распространенный в природе элемент после кислорода (в земной коре его содержится 25,80%, а в литосфере — 27,72%). Он входит в состав многочисленных горных пород и минералов — силикатов и алюмосиликатов, таких как оливин $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_2\text{SiO}_4$, хризотил-асбест $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, каолинит $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Кроме того, он в больших количествах присутствует в земной коре в виде диоксида кремния SiO_2 — как безводного, так и гидратированного (например, в составе минералов кварц, горный хрусталь, опал, агат, яшма, халцедон).

Углерод распространен на Земле меньше, чем кремний. Он находится на 13-м месте по содержанию в земной коре (0,087%) и на 17-м месте по содержанию в литосфере (0,032%). Основные запасы углерода сосредоточены в виде минералов-карбонатов, в первую очередь кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и магнезита MgCO_3 . Разновидности кальцита хорошо известны — это мел, мрамор, известняк. Большое значение имеет минерал исландский шпат CaCO_3 ,

который обладает высоким двойным лучепреломлением. Еще одна модификация природного карбоната кальция, минерал арагонит, составляет коралловые образования. Другие распространенные карбонатные минералы — сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 , смитсонит ZnCO_3 , сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, стронцианит SrCO_3 , витерит BaCO_3 , азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

Самородный углерод встречается в основном в виде каменного угля, а также в форме графита и алмаза. Большое количество углерода содержится в природном углеводородном сырье (в первую очередь в природном газе, нефти, озокерите и в природном горном асфальте), а также в органических веществах биомассы. Газообразный диоксид углерода (углекислый газ) присутствует в земной атмосфере (его содержание составляет ~0,03% по объему или ~0,04% по массе).

Содержание в земной коре олова составляет всего $2,1 \cdot 10^{-6}\%$; содержание свинца значительно выше — $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ (соответственно 48-е и 35-е места среди всех элементов). Основной природный минерал олова — касситерит (или оловянный камень) SnO_2 . Наиболее распространенный минерал свинца — галенит PbS ; он часто содержит до 1% серебра и является сырьем для получения этого металла. Для извлечения свинца обычно используют полиметаллические руды, содержащие также цинк, медь и железо.

Германий — редкий и рассеянный элемент; его содержание в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-6}\%$. Германий часто сопровождает кремний в его минералах, а также концентрируется в каменноугольных рудах. Этот металл получают при переработке полиметаллических руд, а также из золы на ТЭЦ, работающих на твердом топливе (германий извлекают из пыли, которую собирают электрофилтры при очистке газовых выбросов). Германий содержится в редких минералах аргиродите $\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}}\text{S}_6$, германите $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ и канфилдите $\text{Ag}_8^{\text{I}}(\text{Sn}^{\text{IV}}, \text{Ge})\text{S}_6$; промышленного значения эти минералы не имеют.

5.7.2. История открытия

Углерод в виде угля, копоти и сажи был известен человечеству с момента овладения огнем. Очень рано люди познакомились также с алмазом, графитом и с ископаемым каменным углем. «Свободный» углерод впервые (1791) получен Теннантом⁶² восстановлением карбоната кальция фосфором при нагревании.

Название элемента «carboneum» (от лат. *carbo* — уголь) впервые упоминается в книге «Метод химической номенклатуры», которая

⁶² ТЕННАНТ Смитсон (1761–1815) — английский естествоиспытатель. Показал, что бриллиант состоит из чистого углерода; выделил новые элементы иридий и осмий.

была написана в конце XVIII в. Лавуазье, Бертолле⁶³ с соавторами. Слово «алмаз» происходит *от др.-греч.* «адамас» — несокрушимый, непреклонный, твердый, а «графит» — *от греч.* «графо» — пишу.

Природные соединения кремния, прежде всего кварц (в виде горного хрусталя и драгоценных камней — аметиста, дымчатого кварца, топаза, оникса), также известны очень давно. Так, минерал горный хрусталь знали уже древние греки. Первые орудия древних людей — ручные рубила, каменные топоры, кремневые наконечники копий и стрел — были изготовлены из природного кремнезема, минерала состава SiO_2 . Древние римляне открыли свойство цемента (содержащего соединения кремния) затвердевать в воде. Другие силикатные материалы также использовались очень давно (стекло получали в Древнем Египте, фарфор — в древнем Китае, кирпич — в древнем Вавилоне, а керамика известна людям с доисторических времен).

В 1811 г. во Франции химики Гей-Люссак¹⁵ и Тенар¹⁶, нагревая тетрафторид кремния с калием, получили аморфный кремний, однако они не распознали в полученном продукте новый элемент. В 1823 г. Берцелиус⁶⁴ при нагревании смеси гексафторосиликата калия с калием получил тот же продукт и установил существование простого вещества — кремния. Кристаллический кремний в 1855 г. впервые получил Девиль⁴⁹. Название «силиций» было предложено Берцелиусом. Оно происходит от слова «силика» — кремнезем, которое в свою очередь связано с *лат.* *silex* — крепкий, кремнь. Русское название «кремний» происходит от древнеславянских слов «кремень» — крепкий и «кресати» (глагол, обозначающий высекание искр при ударах железом о кремнь).

В 1871 г. Менделеев предсказал существование нового элемента экасилиция — аналога кремния. В 1885 г. Винклер⁶⁵, исследуя образцы минерала аргиродита, обнаружил неизвестный элемент. В начале 1886 г. ему удалось выделить соли этого элемента и получить небольшое количество простого вещества. В первом сообщении о своем открытии Винклер предположил, что новый элемент может быть аналогом крем-

⁶³ БЕРТОЛЛЕ Клод Луи (1748–1822) — французский химик. Один из основоположников учения о химическом равновесии. В годы Французской буржуазной революции занимался производством селитры, стали и других военных материалов. Определил состав многих веществ, первым получил многие гипохлориты и хлораты, в том числе хлорат калия (бертолетову соль).

⁶⁴ БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб (1779–1848) — шведский химик и минералог. Открыл элементы церий (1803), селен (1817), торий (1828). В 1824–1825 годах первым получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал и цирконий. Создал (1812–1819) электрохимическую теорию сродства, сыгравшую прогрессивную роль в развитии химии, и на ее основе построил классификацию элементов и их соединений. Ввел современные символы атомов химических элементов и формулы соединений (1814). Разработал ряд методов химического анализа. Определил атомные массы (веса) 46 элементов.

⁶⁵ ВИНКЛЕР Клеменс Александр (1838–1904) — немецкий химик-технолог, открывший германий (1881).

ния и алюминия. Позже было установлено, что этот элемент — экасилиций, предсказанный Менделеевым. Винклер предполагал назвать его нептунием, имея в виду, что история его открытия сходна с историей «теоретического» открытия планеты Нептун, предсказанной Леверье⁶⁶. Однако выяснилось, что это название уже предлагалось присвоить одному ложно открытому элементу, и Винклер переименовал новый элемент в германий (в честь своей родины). Менделеев считал Винклера одним из «укрепителей» Периодического закона.

Олово — один из семи металлов, известных с древности. Бронзу (сплав меди и олова) применяли уже в III тыс. до н. э. как материал для изготовления оружия, доспехов, инструментов и орудий труда. Этот металл упоминается даже в Ветхом Завете. Начиная с XII в. олово широко использовали в Европе для изготовления посуды и различной домашней утвари. Латинское название «stannum» связано с санскр. «ста» или «ставан» — стоять, прочно, стойко держаться. Предполагается, что русское слово «олово» происходит от славянского названия хмельного напитка из ячменя и жита — оловина или ол.

Свинец, как и олово, один из семи металлов, применявшихся в древности. Основная причина того, что олово и свинец были издавна известны человечеству — наличие собственных минералов, а также легкость их восстановления углеродом до металла (при нагревании в костре). О свинце знали еще в Древнем Египте; из него изготавливали статуи, печати, различные предметы быта. В Древнем Риме из свинца делали таблички для письма, трубы для водопровода. Этот металл отождествляли с планетой Сатурн и часто использовали название планеты для обозначения этого минерала. Вплоть до XVII в. свинец нередко путали с оловом. Считается, что лат. *plumbum* происходит от названия сплавов олова и свинца (*plumbum album* — сплав, в котором преобладает олово, и *plumbum nigrum* — черный свинец, т. е. сплав, который содержит преимущественно свинец).

Элемент 114 был впервые получен (в виде четырех изотопов с массовыми числами от 286 до 289) в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия) совместно с Ливерморской национальной лабораторией (США) в декабре 1998 г. Этому элементу было дано официальное название «флеровий» — в честь лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флёрва Объединенного института ядерных исследований.

5.7.3. Применение

Углерод широко используется в виде многих различных аллотропных модификаций. Графит применяют в основном для изготовления электродов, контактов, тиглей, различных сосудов и углеродного волокна.

⁶⁶ ЛЕВЕРЬЕ Урбен Жан Жозеф (1811–1877) — французский математик и астроном.

Алмазы ценятся не только в качестве драгоценных камней, они активно используются при изготовлении инструментов для гравировки и вырезания, хирургических ножей, а также как абразивы. Высокотемпературное коксование угля приводит к образованию металлургического кокса (формы угля с низким содержанием графита), большая часть которого применяется в доменных печах при выплавке чугуна. Сажу (угольную чернь) добавляют в резину. Активированный уголь используют для очистки различных веществ.

Диоксид углерода используют в пищевой промышленности, например для приготовления газированных напитков (образование и протолиз угольной кислоты и, как следствие, слабокислотная среда в ее растворах делают CO_2 хорошим консервантом). Этот газ применяют для создания инертной газовой атмосферы, а также для синтеза метанола⁶⁷. Монооксид углерода также идет на нужды промышленного органического синтеза, причем в еще больших масштабах, чем CO_2 .

Кремний благодаря своим свойствам полупроводника служит основным материалом для современной электроники. Диоксид кремния и силикаты составляют основу многих строительных и оптических материалов.

Основное использование германия также связано с производством полупроводниковых и оптических устройств.

Более половины всего выплавленного в мире олова расходуется при производстве сплавов с медью, сурьмой, цинком, цирконием, титаном и ниобием, а также со свинцом (припой). Этот металл используют для изготовления оловянной фольги и покрытий.

Свинец — незаменимый материал для изготовления автомобильных аккумуляторов, а также контейнеров, защитных экранов и других конструкций, предохраняющих от радиоактивного излучения.

Многие соединения олова и свинца применяются в качестве пигментов в производстве стекол, красок и эмалей, а также в химическом синтезе — и как реагенты (окислители и восстановители), и как компоненты различных катализаторов.

5.7.4. Биологическое значение

С биологической точки зрения углерод — наиболее важный макроэлемент, из которого построены все органические соединения. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов. В человеческом организме на долю углерода приходится 18,25% (по массе).

⁶⁷ Синтез CH_4 из CO_2 и H_2 осуществляется при 400 °С и давлении 30 МПа в присутствии катализатора — смеси оксидов цинка и хрома.

Диоксид углерода — продукт обмена веществ, который играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. При небольшом содержании в воздухе CO_2 служит стимулятором дыхательных центров. Вместе с тем его избыток (свыше 10% по объему) вызывает сильный ацидоз — резкое снижение pH крови, паралич дыхательного центра, бурную одышку. Как известно, растворение диоксида углерода в воде приводит к образованию неустойчивой угольной кислоты H_2CO_3 . В плазме крови буферная система $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—HCO}_3^-$ обеспечивает кислотно-основной гомеостаз — pH крови поддерживается на постоянном уровне $\sim 7,4$.

Монооксид углерода CO (угарный газ) крайне ядовит. За сутки организм человека выделяет около 10 мл монооксида углерода. В плазме крови молекулы CO проходят через альвеолярно-капиллярную мембрану, а затем диффундируют в эритроциты и обратимо взаимодействуют с гемоглобином, образуя устойчивый комплекс карбонилгемоглобин. Это соединение, в отличие от гемоглобина, не способно присоединять кислород. Вследствие этого перенос кислорода от легких к тканям становится невозможным и возникает удушье. Предотвратить развитие этого процесса можно повышением парциального давления кислорода в крови, которое вызывает ускорение диссоциации карбонилгемоглобина и выведение CO из организма.

Кремний входит в состав многих растительных и животных тканей. Несмотря на то что по содержанию в земной коре и почве кремний превосходит углерод, доля кремния в организме человека крайне мала — порядка $10^{-5}\%$; он концентрируется в печени, надпочечниках, волосах, хрусталиках, коже и хрящах человека.

Атомы кремния(IV), прочно связанные эфирными группами, входят в состав мукосахаридов. В составе биомолекул кремний, в отличие от углерода, бывает связан только с атомами кислорода.

Пылевидные соединения кремния (в частности, SiO_2) вызывают профессиональные болезни дыхательной системы человека — пневмокониоз, силикоз.

Германий малотоксичен; этот элемент оказывает положительное влияние на костный мозг человека. Содержание германия в организме незначительно ($10^{-5}\text{—}10^{-6}\%$).

В человеческом организме содержится заметное количество олова (порядка $10^{-4}\%$). Его роль до конца не изучена. В опытах на крысах было установлено, что в малых количествах олово стимулирует рост костной ткани. Предполагают, что этот элемент необходим для роста человека.

В кровь человека олово попадает в форме соли в результате растворения металла в кислой среде (вместе с кислыми продуктами из

жестяных банок, покрытых слоями олова). Оловоорганические соединения проявляют токсическое действие на организм человека.

Соединения свинца известны своей высокой токсичностью. Они нарушают синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Вероятно, соединения свинца вызывают денатурацию (нарушение структуры) белков. Присутствие свинца в продуктах питания считается одной из причин возникновения и развития кариеса.

Токсичность свинца связана с его склонностью к образованию связей с атомами серы, из-за которых блокируются сульфгидрильные группы ферментов. Свинец постепенно накапливается в растениях и тканях животных и человека в результате загрязнения окружающей среды. Оно связано, в том числе, с применением алкильных соединений свинца для повышения эффективности сгорания автомобильного топлива. В настоящее время в некоторых экологически опасных регионах содержание свинца в 1000 раз превышает естественный уровень. Человек каждый день поглощает ~100 мкг свинца (с водой, пищей и атмосферным воздухом). Безопасным для взрослого человека считается суточное поступление свинца в пределах от 0,2 до 2 мг. В организме свинец в основном концентрируется в скелете (до 90%) в форме труднорастворимого фосфата $Pb_3(PO_4)_2$.

Оксид свинца(II) безопасен; он входит в состав лейкопластыря, а ацетат свинца (так называемый «свинцовый сахар») применяется в качестве свинцовой примочки при лечении ушибов. Это связано с тем, что катионы свинца при взаимодействии с белковыми веществами образуют гели, которые подавляют воспалительные процессы.

Вопросы

5.1. Известно около 5 000 000 веществ (в основном органических), которые содержат углерод; общее количество веществ, содержащих все остальные элементы, в 17 раз меньше (примерно 300 000). Кроме того, ежегодно синтезируется огромное число (более 250 000) новых соединений углерода; число же новых соединений всех остальных элементов опять же существенно меньше. Объясните, с чем связано настолько большое (практически неограниченное) многообразие органических соединений. Перечислите возможные типы гибридизации атомных орбиталей углерода. Может ли атом углерода быть: а) трехвалентным; б) пятивалентным?

5.2. Назовите как можно больше признаков, подтверждающих неметаллический характер кремния. Как согласуются между собой неметаллическость кремния и его реакционная способность относительно кислот и щелочей?

5.3. Элемент германий достаточно широко распространен в земной коре, однако технология его получения в свободном виде является непростой. Чем обусловлены сложности синтеза? При ответе используйте справочную и учебную литературу.

5.4. Напишите формулы распространенных минералов олова и свинца и сделайте вывод об относительной устойчивости характерных степеней окисления этих элементов. Почему оба металла не встречаются в природе в самородном виде?

5.5. Дициан C_2N_2 образуется при окислении ионов CN^- . Предположите геометрию молекулы C_2N_2 . Почему это вещество называют псевдогалогеном, а цианид-ион CN^- — псевдогалогенид-ионом?

5.6. Какая из двух таутомерных форм циановодорода будет в водном растворе более сильным протолитом (кислотой): $H-C\equiv N$ или $H-N\equiv C$? Ответ обоснуйте.

5.7. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома и изобразите геометрическую конфигурацию ионов NCS^- , CNO^- , OCN^- и NCN^{2-} . Докажите, что эти ионы изоэлектронны друг другу, а также молекуле CO_2 .

5.8. Запишите уравнение, соответствующее процессу промышленного синтеза цианамиды кальция из оксида кальция.

5.9. Из истории химии известно, что на основе перегруппировки цианата аммония $(NH_4)OCN$ в карбамид (мочевину) $(NH_2)_2CO$ при $60^\circ C$ основан первый процесс синтеза органического соединения из неорганического. Эта реакция относится к обменным или к окислительно-восстановительным? Укажите степени окисления всех элементов в обоих веществах.

5.10. Известно, что тетрахлорид углерода негорюч, а дисульфид углерода (сероуглерод CS_2), наоборот, крайне огнеопасен. Приведите справочные данные, на основе которых это можно объяснить. Составьте уравнения реакций полного и частичного сгорания сероуглерода в атмосфере кислорода.

5.11. Чем с химической точки зрения объясняется высокая токсичность угарного газа (монооксида углерода)?

5.12. При контакте CO_2 с H_2O мгновенно образуется моногидрат $CO_2 \cdot H_2O$, который затем медленно изомеризуется в молекулу H_2CO_3 . Предложите возможный механизм образования связи между молекулами CO_2 и H_2O . Подумайте, могут ли существовать полигидраты состава $CO_2 \cdot nH_2O$ ($n \geq 2$).

5.13. Предположите причины, объясняющие многообразие карбонатов различных металлов в составе земной коры.

5.14. Предскажите на основе правила Полинга силу кислот H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_4SiO_4 . Составьте уравнения соответствующих протолитических реакций.

5.15. Составу минерала оливин отвечает формула $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_2\text{SiO}_4$. Что означает в такой записи перечисление металлов через запятую? Как можно доказать одновременное существование в узлах кристаллической решетки катионов двух типов? Можно ли утверждать, что минерал оливин — это смесь двух солей, ортосиликата магния и ортосиликата железа(II)? Ответ обоснуйте.

5.16. Обнаружение олова в горных породах проводят следующим образом: пробу, исследуемую на присутствие SnO_2 , вносят в пробирку со смесью цинка и хлороводородной кислоты. Если в пробе присутствует олово, происходит выделение станнана SnH_4 , который окрашивает пламя газовой горелки в темно-голубой цвет. Составьте уравнение соответствующей реакции и укажите ее тип. Какое вещество выступает в роли реагента, переводящего SnO_2 в SnH_4 ?

5.17. Для олова(II) характерно координационное число, равное трем (например, в комплексах $[\text{SnCl}_3]^-$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$). Сравните (по методу валентных связей) геометрическую форму этих комплексов и соответствующих комплексов с $\text{КЧ} = 4$. Комплексы с каким значением КЧ атома олова(II) более устойчивы в водном растворе?

6 Элементы группы VA (15): N, P, As, Sb, Bi, Mc

6.1. Общая характеристика

6.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и московский составляют VA-группу (15-ю группу) Периодической системы химических элементов. Общее групповое название у элементов VA-группы отсутствует, хотя иногда используют термин «пниктогены». Общая электронная формула валентного энергетического уровня атомов этих элементов: ns^2np^3 (табл. 6.1). Таким образом, атомы всех элементов этой группы содержат три неспаренных электрона. Как характерно и для других p -элементов, свойства элемента в конце группы — висмута — существенно отличаются от предыдущих элементов в ряду (от азота до сурьмы).

Существует два стабильных изотопа азота — ^{14}N (преимущественно) и ^{15}N (0,366%). Они оба имеют ядерные спины и могут использоваться в экспериментах, основанных на ядерном магнитном резонансе.

Фосфор, мышьяк и висмут имеют по одному стабильному изотопу.

Сурьма, так же как и азот, имеет два стабильных изотопа, которые содержатся в природных соединениях примерно в равных количествах: ^{121}Sb (57,21%) и ^{123}Sb (42,79%).

Висмут — последний нерадиоактивный элемент Периодической системы; все последующие элементы (с порядковыми номерами 84 и выше), в том числе и московский, стабильных изотопов не имеют. Таким образом, ^{209}Bi — самый тяжелый стабильный изотоп.

6.1.2. Свойства атомов

Азот по электроотрицательности находится на третьем месте (после фтора и кислорода) среди всех неметаллов Периодической системы, за исключением нереакционноспособных гелия и аргона. По значениям электроотрицательности (по шкале Оллреда–Рохова) фосфор и мышьяк относятся к неметаллам, сурьма — типичный амфотерный элемент, а у висмута преобладают металлические свойства.

Свойства атомов элементов группы VA

	N	P	As	Sb	Bi
Электронная формула	$[\text{He}]2s^22p^3$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Атомный радиус, пм	70	110	120	140	150
Первая энергия ионизации $M^0 \rightarrow M^+$, кДж/моль	1402	1012	947	834	703
Вторая энергия ионизации $M^+ \rightarrow M^{2+}$, кДж/моль	2856	1903	1798	1595	1610
Третья энергия ионизации $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$, кДж/моль	4577	2910	2736	2443	2466
Электроотрицательность по Полингу	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	3,07	2,32	2,11	1,82	1,67

<i>a</i>	
+V	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_3; \text{NaNO}_3, \text{AgNO}_3$
+IV	$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$
+III	$\text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}_2^-, \text{HNO}_2; \text{NaNO}_2, \text{NF}_3$
+II	$\text{NO}, \text{N}_2\text{O}_2$
+I	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
0	N_2
-I	$\text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_3\text{OH}^+$
-II	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_5^+, \text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
-III	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{Li}_3\text{N}, \text{Cl}_3\text{N}$
<i>б</i>	
+V	$\text{P}_4\text{O}_{10}, (\text{HPO}_3)_x, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
+III	$\text{P}_4\text{O}_6, \text{H}_2(\text{PHO}_3), \text{PHO}_3^{2-}, \text{PF}_3$
+I	$\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2), \text{PH}_2\text{O}_2^-$
0	$\text{P} (\text{P}_4, \text{P}_x), \text{P}_2$
-III	$\text{PH}_3, \text{PH}_4^+, \text{Na}_3\text{P}, \text{Mg}_3\text{P}_2, \text{AlP}$

Рис. 6.1. Шкала степеней окисления азота (а) и фосфора (б)

Элементы VA-группы проявляют в соединениях разнообразные степени окисления — от $-III$ до $+V$ (рис. 6.1). Удаление или присоединение одного электрона к внешней оболочке элементов этой группы энергетически невыгодно, поэтому степени окисления $+I$ и $-I$ у них встречаются редко; при этом степени окисления $+III$ и $-III$ реализуются во многих соединениях (с более электроотрицательными и более электроположительными элементами соответственно).

Для азота и висмута неустойчива высшая степень окисления ($+V$). Если в составе соединений имеются азот или висмут в степени окисления $+V$, они проявляют сильные окислительные свойства. Особенно сильные окислительные свойства соединения висмута(V) проявляют в кислой среде. Обратный переход от висмута(III) к производным висмута(V) происходит только в щелочной среде под действием очень сильных окислителей. Устойчивая и характерная степень окисления для фосфора — $+V$, для висмута — $+III$; устойчивые степени окисления мышьяка и сурьмы — $+III$ и $+V$. Азот в степени окисления $+III$ образует соединения, которые могут быть как восстановителями, так и активными окислителями.

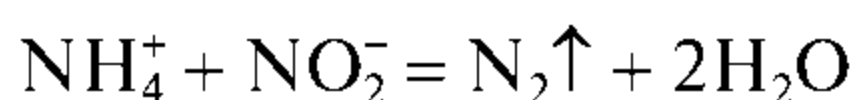
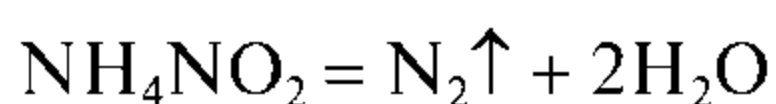
Связи в большинстве соединений рассматриваемых элементов ковалентные. Так, даже в $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O}$ не были обнаружены ионы BiO^+ и Cl^- . Элементы VA-группы в соединениях могут проявлять валентность от единицы до шести — за исключением азота, который не имеет на втором (валентном) уровне d -орбиталей и поэтому образует не более четырех связей. Для азота характерно образование кратных ($\sigma + \pi$)-связей.

6.2. Простые вещества

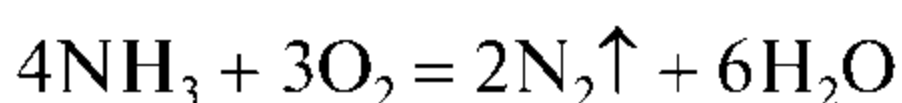
6.2.1. Получение

Промышленное получение азота основано на фракционной дистилляции сжиженного воздуха. Температура кипения N_2 составляет $-195,8^\circ C$. Жидкий O_2 , который кипит при более высокой температуре (около $-183^\circ C$), при перегонке остается в жидкой фазе.

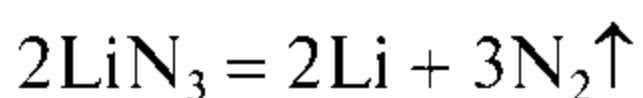
В лаборатории для получения химически чистого азота проводят термическое разложение нитрита аммония в расплаве или в концентрированном водном растворе:



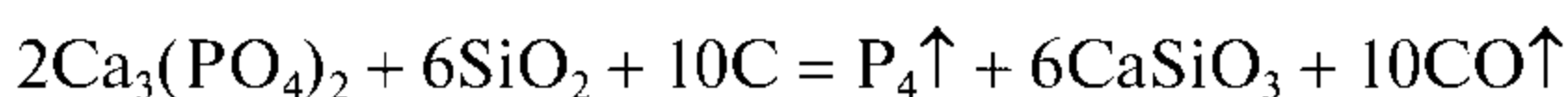
Возможно также получение азота окислением аммиака в отсутствие катализатора:



Кроме того, азот можно получить, нагревая азиды:



Фосфор получают в промышленности при $1500^\circ C$ из природных фосфатов, используя кокс (в качестве восстановителя) и кварцевый песок, который связывает CaO :

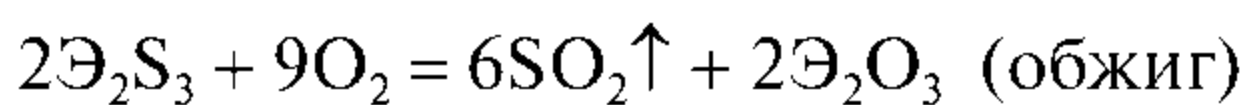


Газообразный фосфор затем конденсируют в виде белого фосфора.

Мышьяк в виде простого вещества получают термическим разложением расплава $FeAs_2$ или $FeAsS$ при $650-700^\circ C$ в отсутствие воздуха с последующей конденсацией выделяющегося газообразного мышьяка:



Мышьяк, сурьму и висмут можно выделить из сульфидных руд путем их обжига с последующим восстановлением соответствующего простого вещества из оксида:



6.2.2. Физические свойства

Азот — единственный элемент VA-группы, который существует в виде двухатомных молекул как в газообразном состоянии (в обычных условиях), так и в конденсированном (жидком и твердом). Для фосфора

характерно образование ряда аллотропных модификаций, самая простая из которых — белый фосфор P₄, представляющий собой твердое вещество молекулярного строения. Мышьяк, сурьма и висмут также существуют в нескольких аллотропных формах, хотя и менее разнообразных, чем у фосфора. В обычных условиях все эти модификации — твердые кристаллические вещества серого цвета с металлическим блеском; сурьма имеет синеватый, а висмут — розоватый оттенок. Физические свойства молекулярных азота и фосфора, а также наиболее устойчивых форм мышьяка, сурьмы и висмута приведены в таблице 6.2.

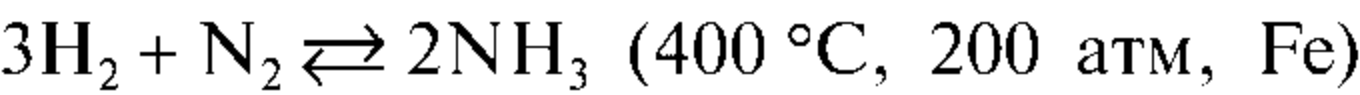
Таблица 6.2

Некоторые физические свойства простых веществ:
азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

	N ₂	P ₄	As	Sb	Bi
Т. пл., °C	−210	44	816 (при 39 атм)	631	271
Т. кип., °C	−196	281	615 (возгоняется)	1753	1564
ρ, г/см ³	0,879 (при −210 °C)	1,823	5,778	6,684	9,808

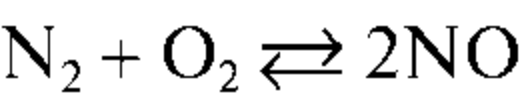
6.2.3. Химические свойства

Неметаллы (азот, фосфор и мышьяк) реагируют с менее электроотрицательными простыми веществами (металлами), выступая в роли окислителей. При этом с водородом реагирует только азот:



При окислении атомами более электроотрицательных неметаллов элементы VA-группы образуют соединения с разнообразными степенями окисления. Так, в реакциях с галогенами может получиться как ЭHal₃ (Э = P, As, Sb, Bi), так и ЭHal₅ (Э = P, Sb; Hal = F, Cl, Br); азот с галогенами не реагирует.

Азот с трудом окисляется кислородом (при действии электрического разряда):

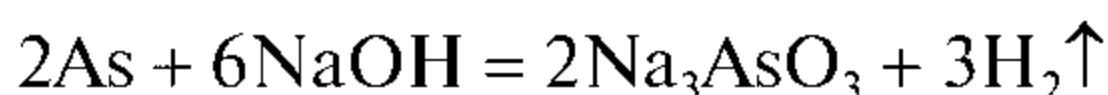
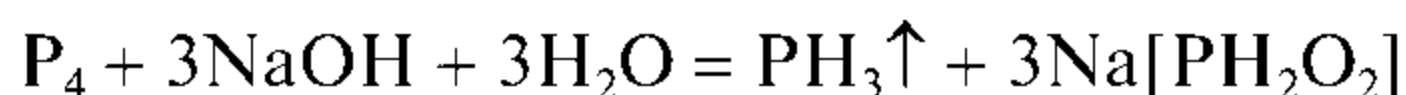


Остальные элементы сгорают в кислородной атмосфере с образованием Э₂O₃ (Э = P, As, Sb, Bi) и Э₂O₅ (Э = P, As, Sb).

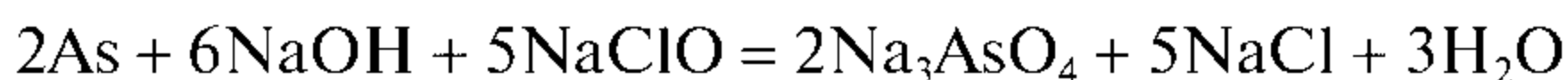
С водой взаимодействует только фосфор, и то лишь в малой степени при температуре выше 500 °C:



Со щелочами реагируют фосфор (при кипячении водных растворов) и мышьяк (при сплавлении):



В случае мышьяка взаимодействие со щелочами облегчается в присутствии окислителя, например гипохлорита натрия:



С кислотами-неокислителями не реагирует ни один элемент VA-группы; даже висмут, обладающей наиболее выраженными металлическими свойствами, в электрохимическом ряду напряжений находится правее водорода ($\varphi^\circ(\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}) = 0,317 \text{ В}$).

С азотной кислотой взаимодействуют все простые вещества от фосфора до висмута. Так, фосфор и мышьяк окисляются до H_3PO_4 и H_3AsO_4 , а сурьма — до $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при взаимодействии с концентрированной HNO_3) либо до $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (с разбавленной HNO_3). Висмут взаимодействует только с разбавленной HNO_3 (поскольку концентрированная азотная кислота на холоду его пассивирует); при этом образуется нитрат висмута(III).

6.3. Соединения

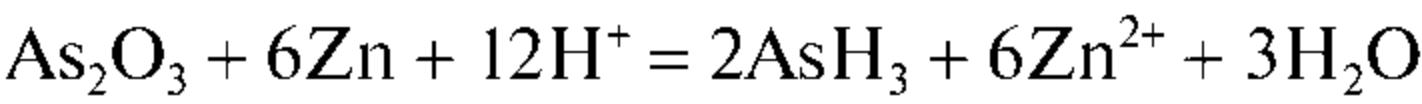
6.3.1. Водородные соединения

Азот, фосфор, мышьяк и сурьма образуют водородные соединения состава ЭH_3 , устойчивость которых резко уменьшается вниз по группе: аммиак NH_3 вполне устойчив, фосфин PH_3 обладает высокой реакционной способностью и легко окисляется, а арсин AsH_3 и стибин SbH_3 образуются только под действием очень сильных восстановителей и малоустойчивы. Соединение состава BiH_3 (висмутин) выделяется только при температуре около -45°C . Висмутин очень неустойчив — даже при небольшом повышении температуры он начинает разлагаться на простые вещества.

Процессы получения и последующего разложения водородных соединений мышьяка, сурьмы и висмута часто используются в химическом анализе. На восстановлении соединений мышьяка(III) до арсина с помощью сильных восстановителей основана так называемая **проба Марша**⁶⁸. Исследуемую пробу помещают в пробирку с соляной кис-

⁶⁸ МАРШ Джеймс (1794–1846) — английский химик. Открыл качественную реакцию на мышьяк. Известен также исследованиями изомеров камфоры и ее производных.

лотой, после чего туда добавляют металлический цинк. Присутствие небольшого количества сульфата меди ускоряет реакцию, активируя цинк:



Выделяющийся газ пропускают через раскаленную стеклянную трубку. При наличии в пробе мышьяка на месте нагрева трубки наблюдается образование «зеркала» из металлического мышьяка. Сурьма и висмут также образуют аналогичные металлические зеркала. Различить эти три элемента можно по их растворимости в некоторых расплавленных веществах: As растворяется в NaClO, Sb растворяется в полисульфиде аммония, Bi поглощают оба реагента.

Вниз по группе восстановительная способность водородных соединений увеличивается (табл. 6.3). Аномально высокие значения температуры плавления и кипения аммиака по сравнению с другими водородными соединениями элементов VA-группы объясняются наличием водородных связей N—H...N.

Таблица 6.3

Водородные соединения азота, фосфора, мышьяка и сурьмы

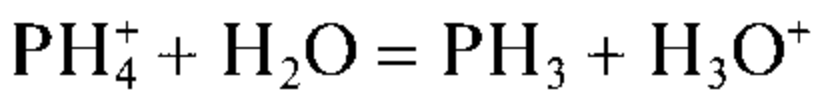
	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
Т. пл., °C	–78	–134	–117	–94
Т. кип., °C	–33	–87	–62	–18
φ°(Э/ЭН ₃), В	–0,77	–0,87	–1,07	–1,34

Водородные соединения состава ЭН₃ образуют так называемые **ониевые катионы** состава ЭН₄⁺ (Э = N, P, As). Все они, кроме катиона аммония, малоустойчивы. Катион аммония в водном растворе проявляет свойства слабой кислоты:



причем равновесие смещено в сторону реагентов.

Катион фосфония реагирует с водой необратимо:



Катион арсония AsH₄⁺ был обнаружен — в следовых количествах — только в смеси арсина с иодоводородом.

6.3.2. Кислородные соединения

Оксиды состава Э₂O₃ существуют для всех элементов VA-группы (табл. 6.4). Оксиды фосфора, мышьяка и сурьмы образуют димеры Э₄O₆ (для мышьяка и сурьмы — в газовой фазе, при конденсации

происходит полимеризация). Вниз по группе кислотные свойства оксидов элементов в степени окисления +III ослабевают, а основные — усиливаются.

Оксидам $\text{Э}_2\text{O}_3$ ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) соответствуют слабые кислоты состава HNO_2 , $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ и H_3AsO_3 соответственно; сурьма(III) образует амфотерный полигидрат $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами с образованием различных солей, например нитрата сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ и тетрагидроксостибата(III) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$. У ортогидроксида висмута(III) состава $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и метгидроксида состава $\text{BiO}(\text{OH})$ преобладают основные свойства.

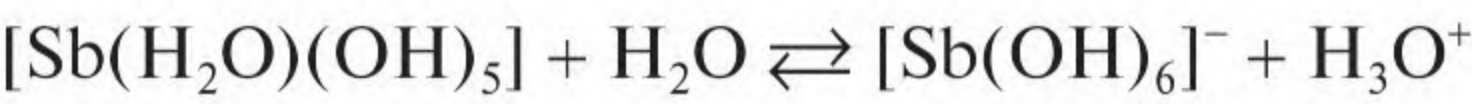
Таблица 6.4

Оксиды и кислородные кислоты элементов VA-группы

Элемент	Степень окисления	
	+III	+V
Азот	N_2O_3 (кислотный оксид) HNO_2 (слабая кислота)	N_2O_5 (кислотный оксид) HNO_3 (сильная кислота)
Фосфор	P_4O_6 (кислотный оксид) $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ (слабая кислота)	P_4O_{10} (кислотный оксид) H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (слабые кислоты), $(\text{HPO}_3)_x$ (сильные кислоты)
Мышьяк	As_2O_3 (кислотный оксид) H_3AsO_3 (слабая кислота)	As_2O_5 (кислотный оксид) H_3AsO_4 (слабая кислота)
Сурьма	Sb_2O_3 (амфотерный оксид) $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (амфотерный гидроксид)	Sb_2O_5 (кислотный оксид) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]$ (слабая кислота)
Висмут	Bi_2O_3 (основный оксид) $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{BiO}(\text{OH})$ (основные гидроксиды)	—

Кислотные оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ образуют все элементы VA-группы, за исключением висмута (фосфор образует димерный оксид P_4O_{10}). Этим оксидам соответствуют:

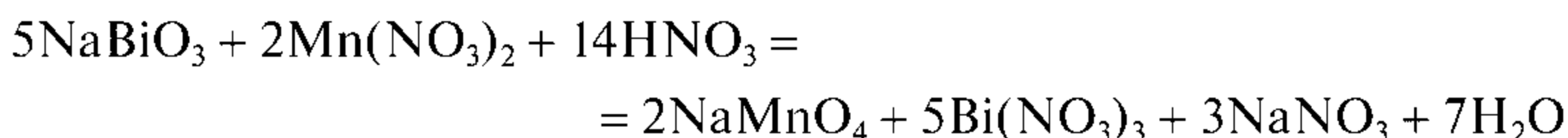
- сильная азотная кислота HNO_3 , а также достаточно сильные полиметафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_x$;
- слабые кислоты: ортофосфорная H_3PO_4 , дифосфорная (пирофосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и мышьяковая H_3AsO_4 ;
- малорастворимый в воде полигидрат $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который переходит в раствор в виде гидроксокомплекса $[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]$, обладающего слабокислотными свойствами:



Для висмута(V) оксид и гидроксид неизвестны, однако при окислении соединений висмута(III) в щелочной среде образуются соли висмута(V) — висмутаты, например:

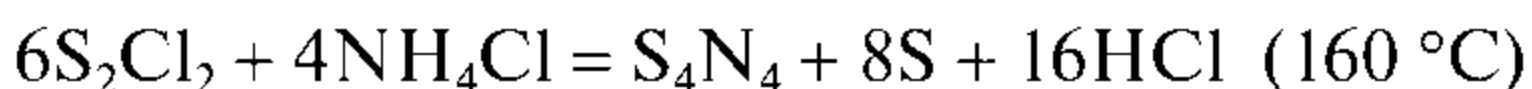


Восстановительные свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ (и их гидратов) вниз по группе, по мере повышения устойчивости степени окисления +III, ослабевают. Окислительные свойства оксидов и гидратов оксидов элементов в степени окисления +V изменяются немонотонно. Например, у соединений фосфора(V) окислительные свойства практически отсутствуют, а висмутаты, наоборот, относятся к очень сильным окислителям:



6.3.3. Соединения с серой

Азот с серой не реагирует; его соединение с серой можно получить в ходе реакции



Молекула S_4N_4 имеет необычную циклическую структуру (рис. 6.2).

При взаимодействии фосфора с серой образуется большое число бинарных соединений различного состава — P_4S_{10} , P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , а также наиболее устойчивый P_4S_3 (рис. 6.3).

Мышьяк, сурьма и висмут при взаимодействии с серой образуют соединения состава $\text{Э}_2\text{S}_3$ (As, Sb, Bi). Эти сульфиды малорастворимы в воде, поэтому их можно получать обменными реакциями в водном растворе:

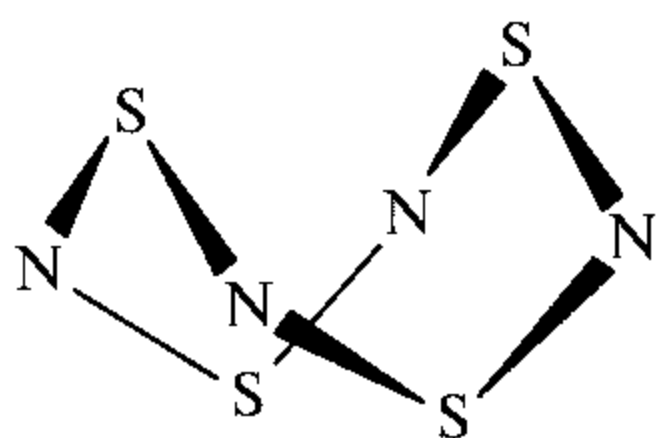
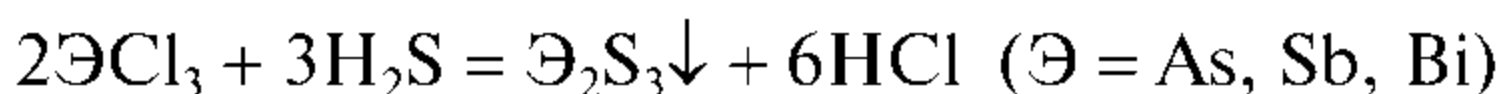


Рис. 6.2. Структурная формула S_4N_4

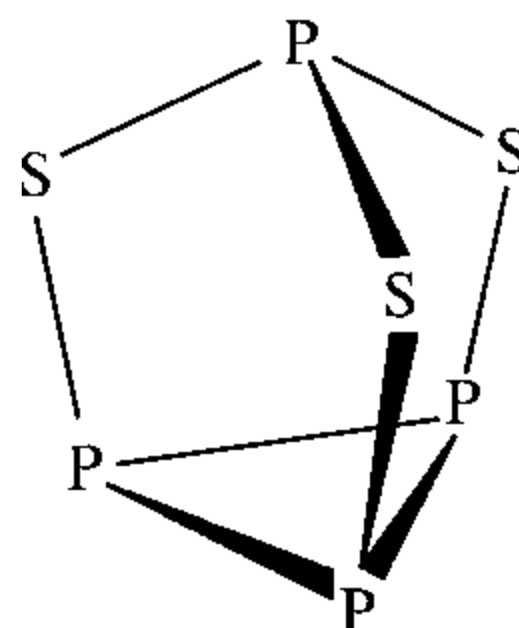
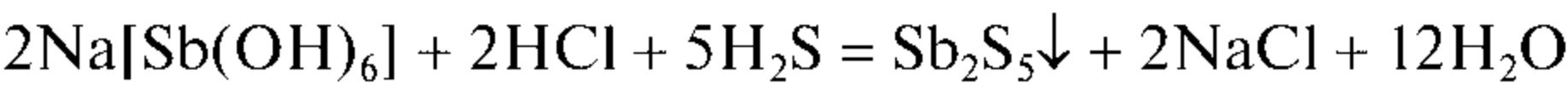
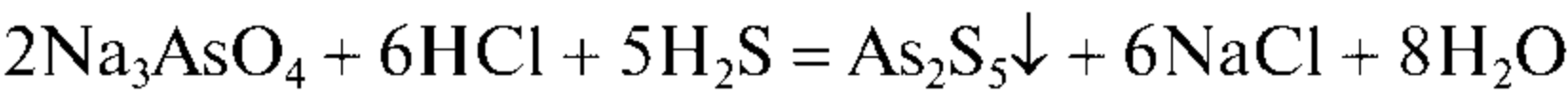


Рис. 6.3. Структурная формула P_4S_3

Для мышьяка и сурьмы известны также малорастворимые сульфиды состава $\text{Э}_2\text{S}_5$. Они образуются при взаимодействии сероводорода с соответствующими солями:



Поскольку металлические свойства элементов от фосфора к висмуту усиливаются, мышьяк(III) и сурьма(III) способны к образованию тиосолей, а висмут нет. Соответственно, сульфид висмута(III), в отличие от As_2S_3 и Sb_2S_3 , не переходит в раствор под действием сульфидов щелочных металлов. Это различие используют в промышленных процессах отделения висмута от сурьмы и мышьяка, переводя As_2S_3 и Sb_2S_3 в растворимые тиосоли (например, Na_3AsS_3 , Na_3AsS_4 , Na_3SbS_3 , Na_3SbS_4); висмут при этом остается в осадке в виде сульфида Bi_2S_3 .

6.4. Особенности химии азота

6.4.1. Простое вещество

В обычном состоянии азот N_2 — бесцветный газ без запаха и вкуса, который состоит из двухатомных диамагнитных молекул с тройной связью азот—азот (рис. 6.4). Молекулы азота почти не распадаются на атомы даже при температуре 3000°C . Эти молекулы крайне мало поляризуются и слабо взаимодействуют между собой, поэтому для диазота характерны очень низкие температуры плавления и кипения. Азот малорастворим в воде и органических растворителях и достаточно химически инертен.

Из простых веществ в обычных условиях азот реагирует только с литием (в присутствии катализатора — микропримеси воды), образуя нитрид лития Li_3N . Следует отметить, что в природе при обычных условиях способность связывать молекулы N_2 проявляют клубеньковые бактерии, живущие на корнях бобовых растений.

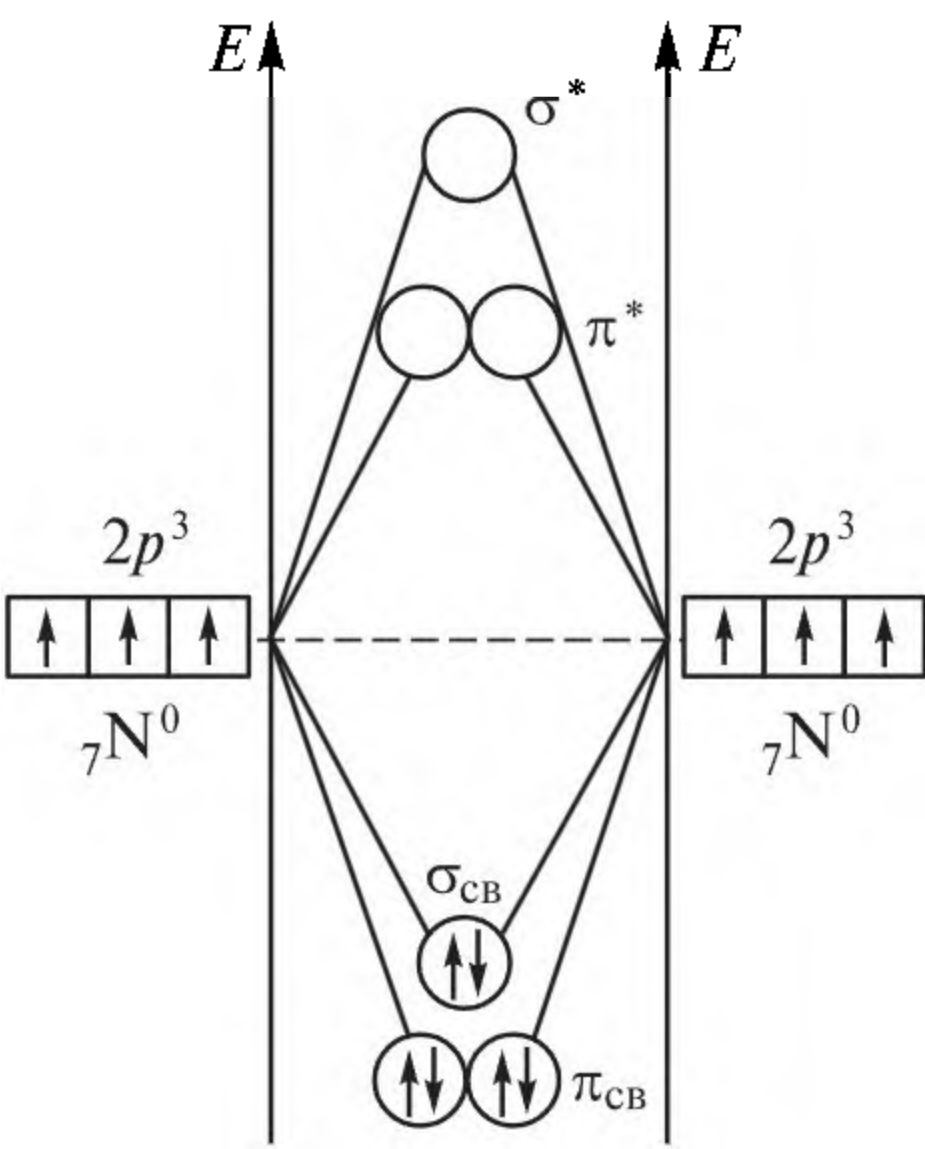
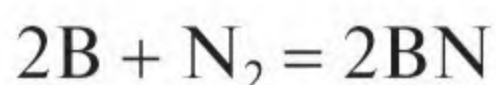
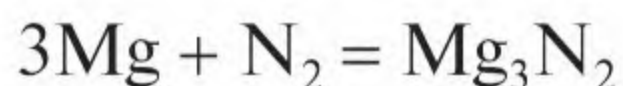


Рис. 6.4. Диаграмма молекулярных орбиталей для N_2

При высокой температуре азот способен окислять многие металлы и неметаллы с образованием соответствующих нитридов, например:



Кроме того, при высоких температуре и давлении азот может растворяться во многих металлах, образуя твердые растворы внедрения.

С галогенами (включая фтор) азот в виде простого вещества не взаимодействует, хотя соединения азота с галогенами хорошо известны. С кислородом напрямую азот реагирует только в искровом электрическом разряде или при очень высокой температуре. Взаимодействием азота с водородом в промышленности получают аммиак.

6.4.2. Нитриды

Азот образует бинарные соединения почти со всеми элементами Периодической системы. Обычно различают солеобразные (ионные), ковалентные, алмазоподобные и металлоподобные нитриды.

Ионные нитриды, такие как Li_3N или $\text{M}_3^{\text{II}}\text{N}_2$, образуют *s*-элементы. Характерная особенность этих соединений — необратимый гидролиз с выделением аммиака:



К ковалентным относятся нитриды *p*-элементов (например, $(\text{CN})_2$, P_3N_5 , S_2N_2 , S_4N_4). Нитриды элементов IIIA-группы, такие как BN и AlN , выделяют в отдельную группу, поскольку они изоэлектронны углероду и по структуре напоминают некоторые его аллотропные модификации, например алмаз.

Самая обширная группа нитридов — металлоподобные (часто нестехиометрические) соединения азота с *d*-элементами. В них атомы азота занимают (частично или полностью) пустоты в кристаллической решетке металла. Такие соединения обычно непрозрачны, тверды, химически инертны, тугоплавки и обладают металлическим блеском. Внешне они похожи на соответствующие бориды и карбиды.

6.4.3. Водородные соединения

Азот образует несколько водородных соединений, в том числе аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 , гидроксилламин NH_2OH и азидоводород HN_3 (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Водородные соединения азота

	NH ₃	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	HN ₃
Т.пл., °С	–78	1	32	–80
Т.кип., °С	–33	114	58 (под вакуумом)	36
Δ _f G°, кДж/моль	–16(г) (устойчив)	159(г), 149(ж) (разлагается до NH ₃ и N ₂)	–17(г) (разлагается до NH ₃ , N ₂ и H ₂ O)	328(г), 327(ж) (разлагается до NH ₃ и N ₂)

Как видно из таблицы, все соединения, особенно гидразин и азидоводород, термически малоустойчивы. Важнейшее из этих соединений — аммиак. Именно из него, как правило, получают все остальные соединения азота.

Аммиак NH₃ — бесцветный газ с резким запахом. Молекула аммиака (рис. 6.5) имеет пирамидальную форму (незавершенный тетраэдр, соответствующий *sp*³-гибридизации орбиталей атома азота). Эта молекула полярна (дипольный момент равен 2,46 Д), длина связи N—H составляет 101,7 пм. При температуре ниже 33 °С аммиак конденсируется в бесцветную жидкость. Жидкий аммиак подвергается автопротолизу:

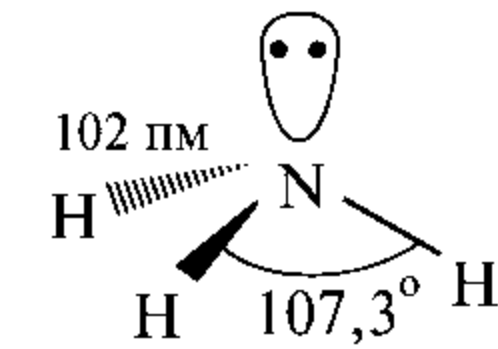
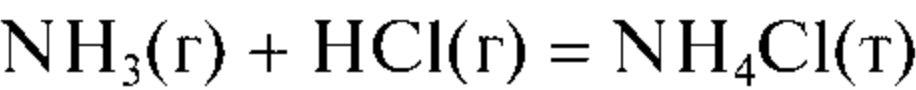


Рис. 6.5. Строение молекулы аммиака



Жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель⁶⁹. Слабые кислоты (например, сероводород и циановодород) в жидком аммиаке превращаются в сильные, а некоторые соли ведут себя как кислоты и основания. Например, соли аммония становятся сильными кислотами, а амиды металлов являются сильными основаниями. Поэтому в среде жидкого аммиака эти два вида солей взаимодействуют как кислоты и основания (аналогично реакции нейтрализации в водной среде).

Атом азота в молекуле аммиака имеет донорную неподеленную пару электронов на *sp*³-гибридной орбитали; он легко присоединяет протон, образуя катион аммония NH₄⁺ (рис. 6.6), например:



Хлорид аммония в этой реакции выделяется в виде неокрашенного дыма.

⁶⁹ Ионизирующими называют полярные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, которые активно сольватируют молекулы и ионы растворенных веществ.

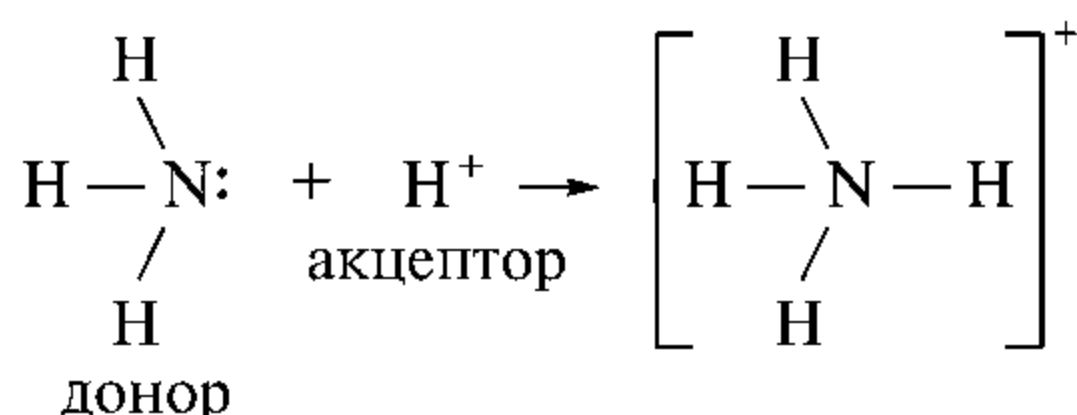
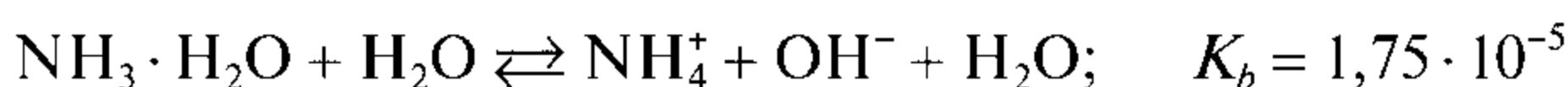


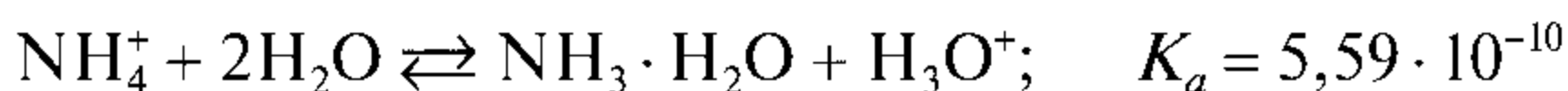
Рис. 6.6. Образование катиона аммония

Аммиак хорошо растворим в воде (в 1 л воды при комнатной температуре растворяется до 700 л аммиака). Водные растворы аммиака называют нашатырным спиртом, водным аммиаком или аммиачной водой. При растворении в воде аммиак присоединяет молекулу воды посредством водородной связи, образуя гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который существует как в растворе, так и в твердом состоянии.

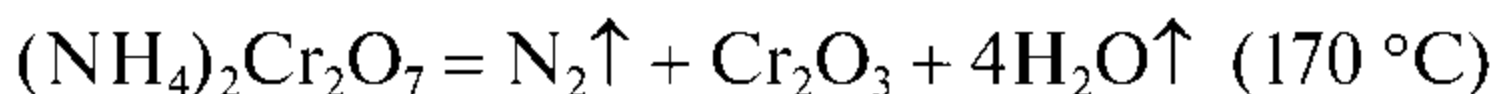
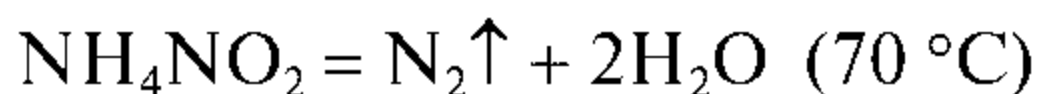
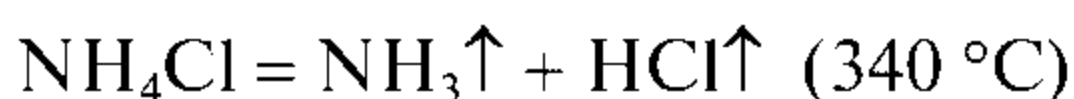
В водной среде гидрат аммиака проявляет свойства слабого основания:



Соли аммония — ионные кристаллы, хорошо растворимые в воде; в растворе они подвергаются обратимому гидролизу (поскольку катион аммония — слабая кислота):



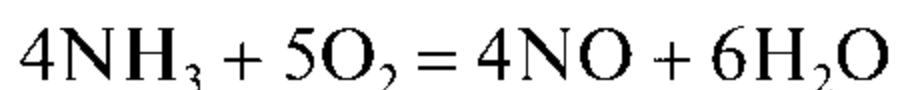
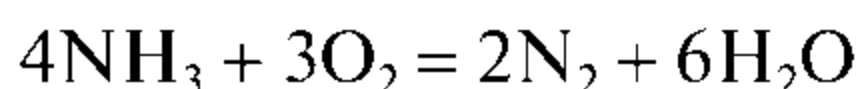
Эти соли термически неустойчивы и при нагревании разлагаются, например:



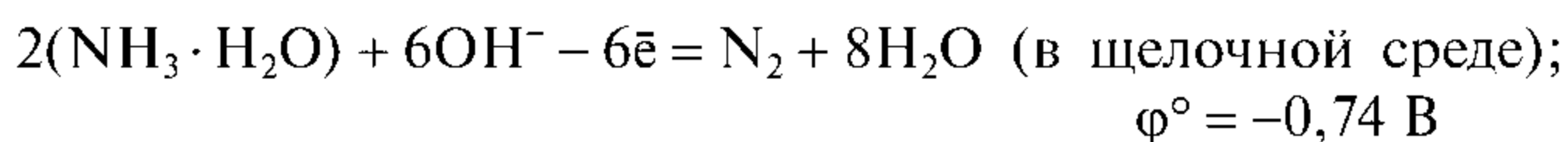
Молекулы аммиака, благодаря наличию неподеленной пары электронов, часто выступают в роли лиганда; они образуют с катионами различных металлов достаточно устойчивые комплексные соединения — аммиакаты, например $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

Поскольку аммиак содержит атом азота в низшей степени окисления (–III), он проявляет восстановительные свойства: сгорает в ат-

мосфере кислорода с образованием азота и воды, а в присутствии катализатора (например, платины) окисляется кислородом до оксида азота(II):

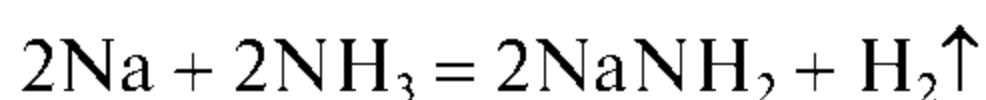


Восстановительные свойства аммиака проявляются также в водном растворе (в щелочной и нейтральной среде реагентом-восстановителем служит гидрат аммиака, а в кислотной — катион аммония):

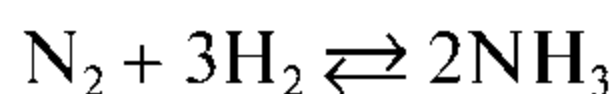


Из приведенных значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов видно, что восстановительные свойства аммиака сильнее выражены в щелочной среде.

В реакциях с активными металлами атомы водорода(I) в составе аммиака выступают в роли окислителей; при этом образуются амиды металлов и выделяется газообразный водород, например:

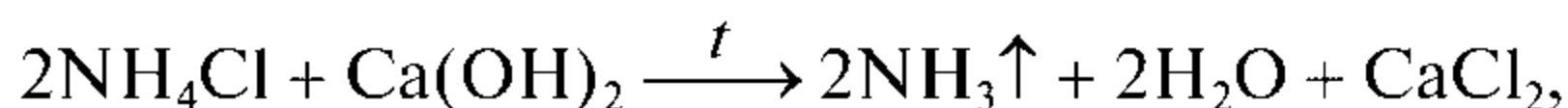


В промышленности аммиак получают из азота и водорода с помощью обратимой экзотермической реакции:

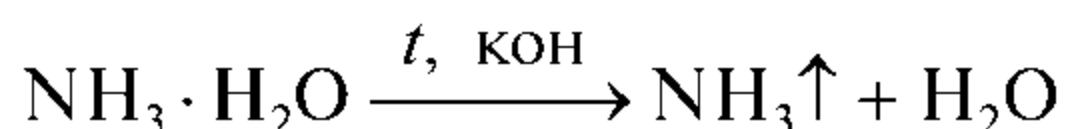


Этот процесс проводят в присутствии катализатора (железо, платина), при температуре 300–500 °С и давлении ~300 атм. Высокое давление способствует сдвигу равновесия вправо. Высокая температура ускоряет достижение равновесия (хотя одновременно смещает равновесие этого экзотермического процесса в сторону реагентов).

В лаборатории аммиак получают либо термическим разложением смеси хлорида аммония и натронной извести (порошка, состоящего из гидроксида натрия и оксида кальция)



либо нагреванием концентрированного водного раствора аммиака, либо взаимодействием (также при нагревании) концентрированного (~25%-го) водного раствора аммиака с твердым гидроксидом калия:



Гидразин N_2H_4 — бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе и неограниченно растворимая в воде. Молекула гидразина полярна

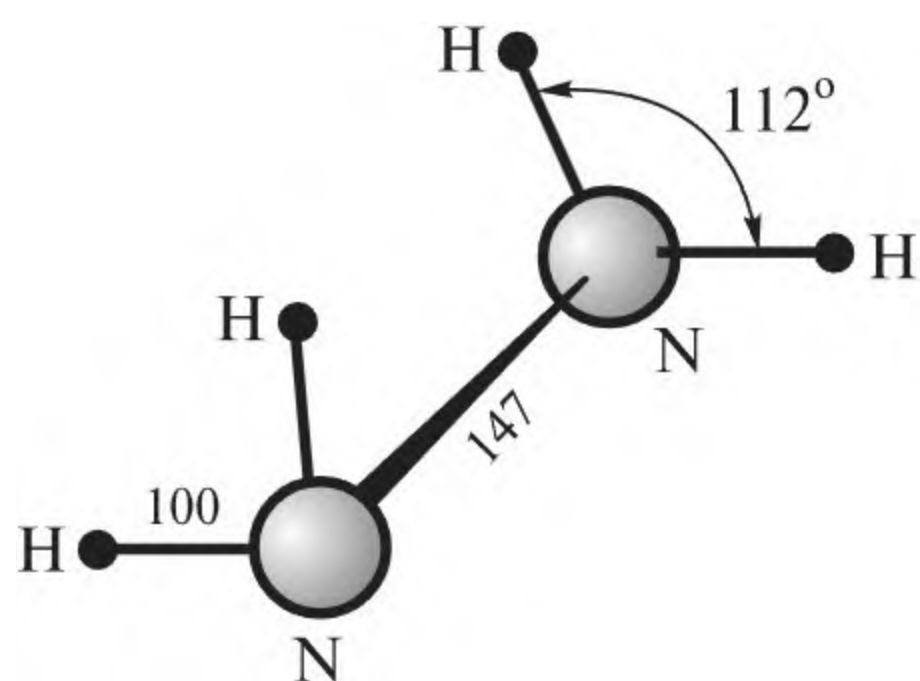
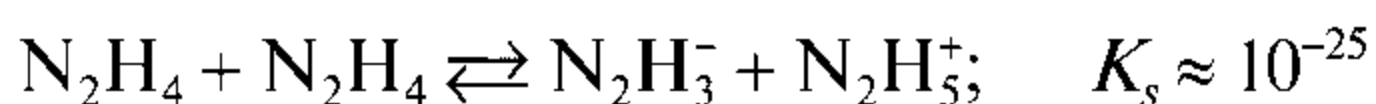


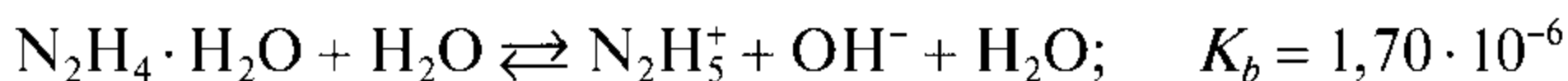
Рис. 6.7. Строение молекулы гидразина; длины связей приведены в пм

(дипольный момент равен 1,85 Д) и изогнута (рис. 6.7). Оба атома азота находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и имеют по одной неподеленной паре электронов, благодаря чему гидразин проявляет электронодонорные свойства.

Жидкий гидразин, так же как и аммиак, подвергается обратимому автопротолизу:

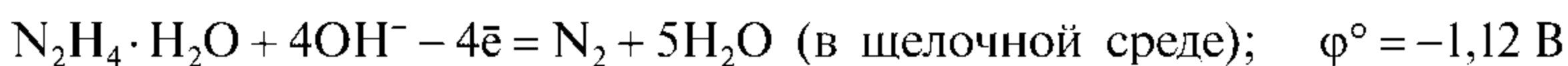


В водном растворе гидразин, аналогично аммиаку, образует гидрат состава $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и подвергается протолизу, выступая в роли слабого основания:

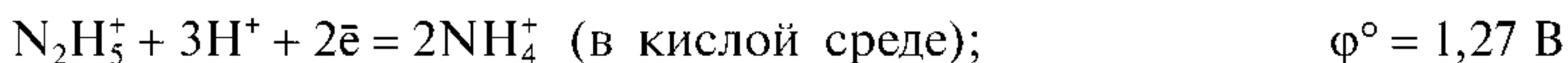
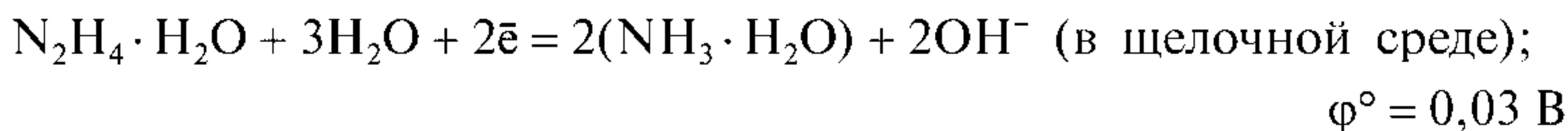


В результате среда становится щелочной, и в растворе появляется катион гидразиния N_2H_5^+ — продукт протонирования одного из атомов азота в гидразине. Присоединение протона ко второму атому азота (с образованием $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$) происходит только под действием сильной кислоты (например, серной или азотной). Соответственно, существуют два ряда солей гидразиния — $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, а также $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$ и $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$.

Гидразин — сильный восстановитель. При окислении он превращается в газообразный азот:

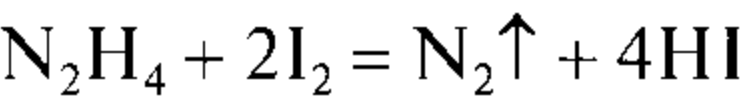


Поскольку атом азота в составе молекулы гидразина имеет промежуточную степень окисления $-II$, он может проявлять также окислительные свойства:

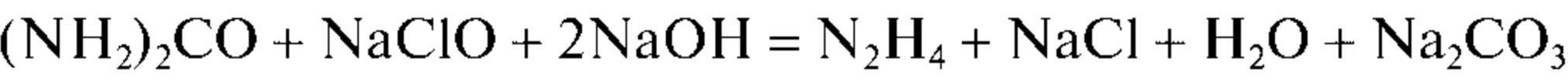
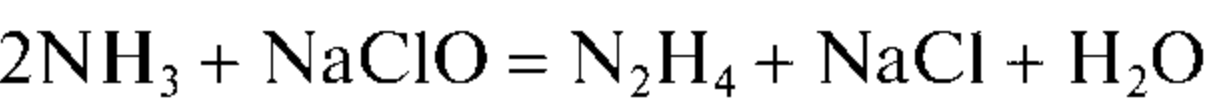


Как следует из приведенных справочных данных, восстановительные свойства гидразина в большей степени выражены в щелочной среде, а окислительные — в кислой. Поскольку при окислении гидразина образуется газообразный азот, который выводится из жидкой реакционной смеси и не загрязняет продукт восстановления, этот реагент удобно использовать в качестве восстановителя в различных хими-

ческих процессах, например, в реакции получения иодоводорода в водной среде (при $\text{pH} < 7$):



Гидразин получают путем контролируемого окисления аммиака или мочевины (например, гипохлоритом натрия):



Гидроксиламин NH_2OH — бесцветное, гигроскопичное кристаллическое вещество, которое достаточно устойчиво на холоде, но легко разлагается при нагревании выше 15°C . Это соединение высокотоксично. Молекула гидроксиламина (рис. 6.8) представляет собой незавершенный и искаженный тетраэдр (что соответствует sp^3 -гибридизации орбиталей атомов азота и кислорода).

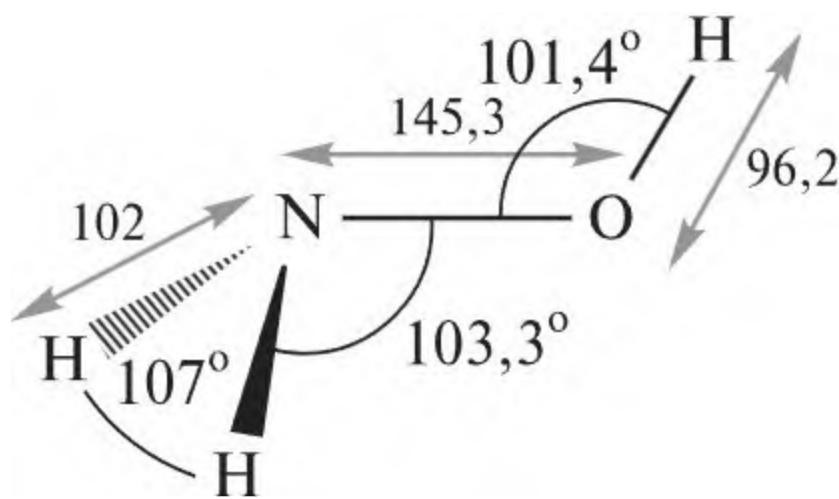


Рис. 6.8. Строение молекулы гидроксиламина; длины связей приведены в пм

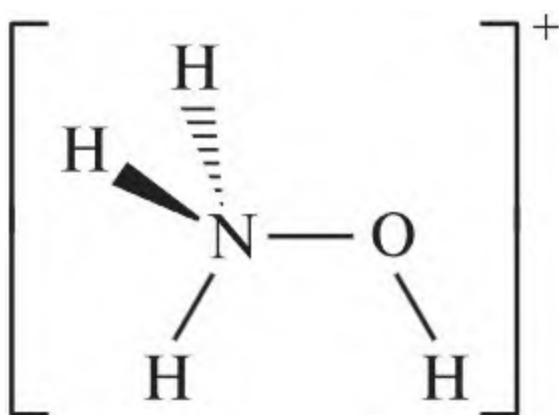
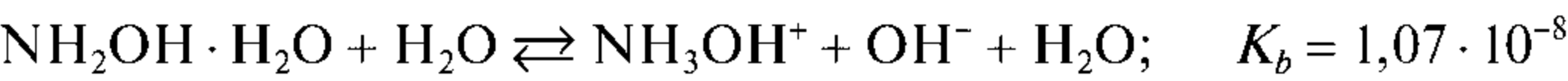


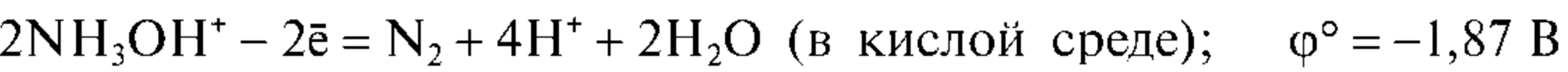
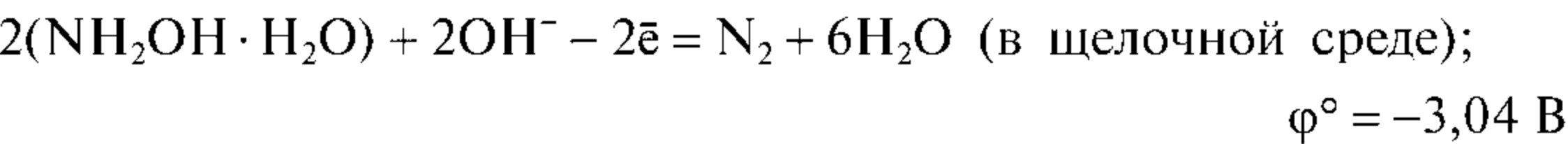
Рис. 6.9. Структурная формула катиона гидроксиламиния

Наличие неподеленной электронной пары на атоме азота обуславливает некоторое сходство NH_2OH с аммиаком и гидразином. Гидроксиламин хорошо растворяется в воде с образованием гидрата гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — более слабого основания, чем гидраты аммиака и гидразина:



При протонировании атома азота получается катион гидроксиламиния NH_3OH^+ (рис. 6.9), который входит в состав солей соответствующих кислот (например $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ и $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$).

Восстановительные свойства гидроксиламина выражены сильнее, чем у гидразина. При окислении он, так же как и гидразин, образует газообразный азот:



Поскольку азот в составе молекулы гидроксиламина находится в промежуточной степени окисления $-I$, гидразин может также проявлять окислительные свойства:



$$\varphi^\circ = 0,52 \text{ В}$$



Приведенные данные показывают, что гидроксиламин может быть как активным окислителем (в кислой среде), так и восстановителем (в щелочной среде). Гидроксиламин, так же как и гидразин, удобно применять в качестве восстановителя в жидкофазных реакциях — образующийся газообразный азот удаляется из реакционной среды и не загрязняет целевые продукты восстановления.

Для получения гидроксиламина (в виде соответствующей соли) смесь монооксида азота с водородом пропускают через суспензию катализатора (платины) в разбавленной соляной кислоте:



либо электрохимически восстанавливают азотную кислоту на ртутном катоде:

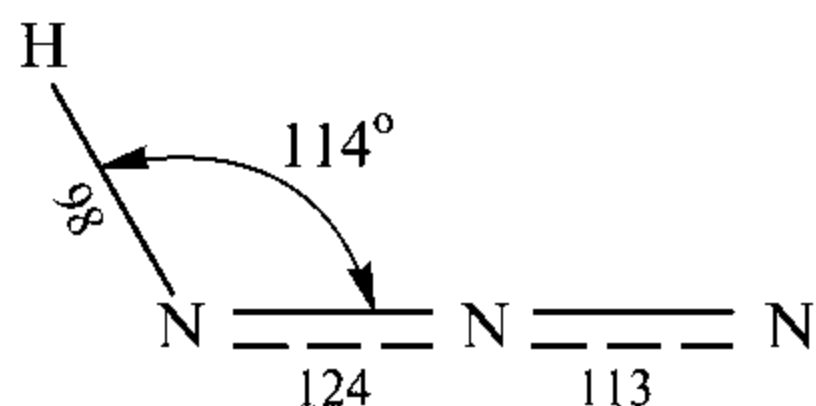
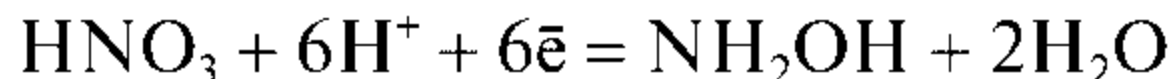
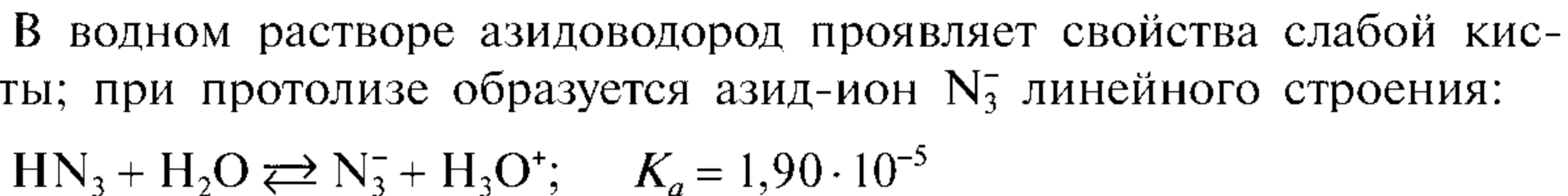


Рис. 6.10. Строение молекулы азидоводорода; длины связей приведены в пм

Азидоводород HN_3 — бесцветная летучая жидкость, неограниченно растворимая в воде. Это соединение ядовито и взрывоопасно (при массовом содержании в растворе более 3%), особенно при контакте с нагретыми телами и при сотрясении. В полярной молекуле HN_3 (с дипольным моментом, равным 0,85 Д) присутствует линейный фрагмент, состоящий из трех связанных атомов азота (рис. 6.10); существуют две резонансные формы азидоводорода с типом гибридизации орбиталей атомов азота $sp-sp-sp$ или $sp-sp-sp^2$ соответственно (рис. 6.11).

В водном растворе азидоводород проявляет свойства слабой кислоты; при протолизе образуется азид-ион N_3^- линейного строения:



Соли азидоводорода — азиды состава MN_3 — в водном растворе подвергаются гидролизу, что приводит к небольшому повышению pH.

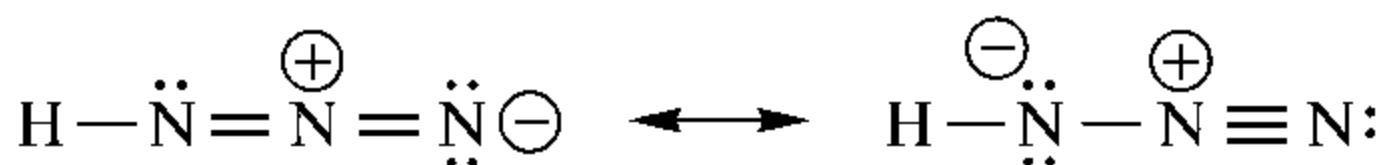


Рис. 6.11. Резонансные формы азидоводорода

Все азиды, кроме азидов наиболее активных металлов, например NaN_3 и $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$, весьма неустойчивы и уже при обычных условиях от любой слабой детонации разлагаются со взрывом на N_2 и металл. Азиды натрия и магния взрываются при более сильной детонации и при нагревании.

Достаточно сильные восстановительные свойства азидоводорода в растворе обусловлены легкостью его превращения в молекулярный азот:



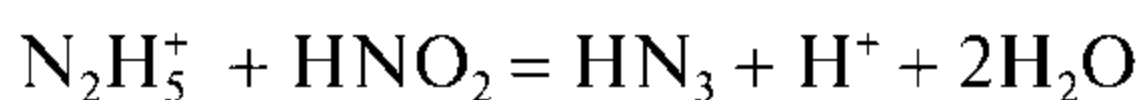
Этот отрицательный потенциал по абсолютному значению превышает соответствующие значения для всех остальных восстановителей в кислой среде.

При взаимодействии с сильными восстановителями азидоводород может выступать в роли окислителя, например:

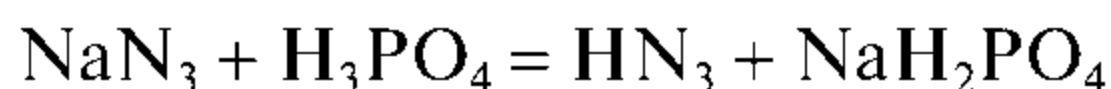


Азиды принято относить к числу **псевдогалогенидов**, так как по химическим свойствам эти соединения аналогичны галогенидам: образуют малорастворимые соли с теми же катионами, а также комплексные анионы и соединения, схожие с интергалогенидами (например, азид хлора ClN_3). К псевдогалогенидам относят также другие анионные соединения азота: цианиды, тиоцианаты и т. п.

Водные растворы азидоводорода впервые были получены в реакции окисления водного раствора гидразина азотистой кислотой:



Азидоводород можно также получить действием фосфорной кислоты на азиды, которые, в свою очередь, образуются при взаимодействии амидов с оксидом азота(I):



6.4.4. Кислородные соединения

Азот образует кислородные соединения во всех своих положительных степенях окисления — от +I до +V (табл. 6.6). Все оксиды азота термодинамически нестабильны и при обычных условиях не могут быть получены прямым взаимодействием азота с кислородом (кроме NO) или водой.

Таблица 6.6

Свойства оксидов азота

	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
Т. пл., °С	−90,9	−163,6	−101	−11,2 (в виде N ₂ O ₄)	+41 (при повышенном давлении)
Т. кип., °С	−88,6	−151,7	кипит с разложением	+21,5 (в виде N ₂ O ₄)	кипит с разложением
Δ _f G°, кДж/моль	+104 (г)	+87 (г)	+139 (г)	+51 (г)	+115 (г)

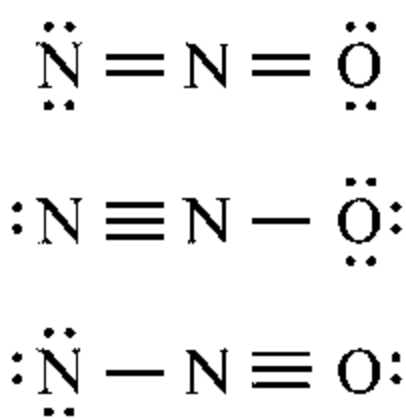
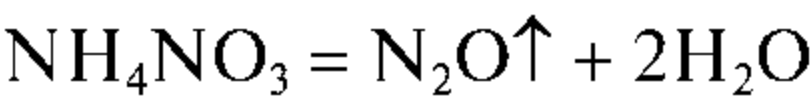


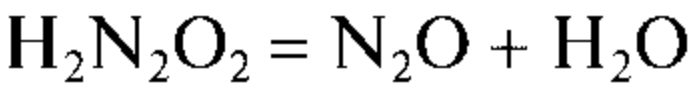
Рис. 6.12. Резонансные формы N₂O

Монооксид диазота N₂O (устаревшие названия — «закись азота», «веселящий газ») — бесцветный газ со слабым приятным запахом и слабонаркотическим действием, используется в медицине для обезболивания. В линейной молекуле N₂O (рис. 6.12) содержатся связи азот—азот (113 пм) и азот—кислород (118 пм); соответственно, два атома азота в этом соединении имеют разные степени окисления.

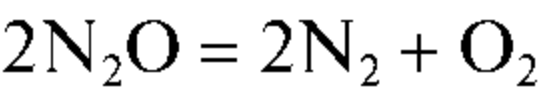
Получение N₂O основано на внутримолекулярной конмутации азота(−III) и азота(V) в нитрате аммония (при нагревании до 200 °С):



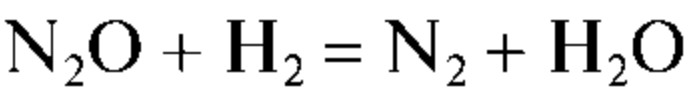
Оксид N₂O — формально несолеобразующий; он не реагирует с водой, однако может считаться «ангидридом» азотноватистой кислоты, так как образуется при ее обезвоживании под действием серной кислоты:



При 600 °С N₂O разлагается (со взрывом) на азот и кислород:



Оксид азота(I) проявляет окислительные свойства в ряде реакций, например с водородом:



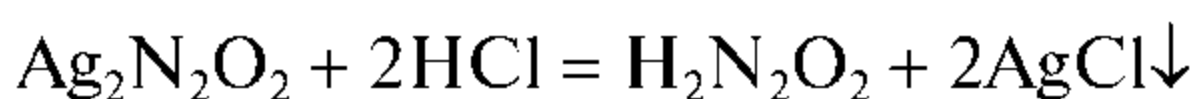
Однако в присутствии сильных окислителей N₂O становится восстановителем, например:



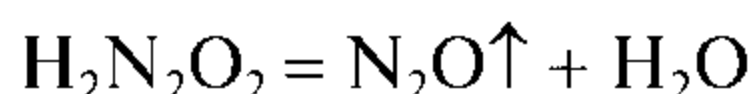
Азотноватистая кислота — слабая, неустойчивая неорганическая кислота, которая имеет строение $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$. Эта двухосновная кислота образует соли — гипонитриты, которые обычно получают восстановлением нитритов в водном растворе амальгамой натрия или магния:



Желтый гипонитрит серебра малорастворим в воде. При его обработке безводным хлороводородом (в виде раствора в диэтиловом эфире) образуется кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$:



При нагревании $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ разлагается (иногда со взрывом):



Водные растворы азотноватистой кислоты неустойчивы: при $\text{pH} > 4$ происходит быстрое разложение $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ с выделением N_2O . При более низких значениях pH разложение идет медленнее; такие растворы могут храниться в течение нескольких недель.

Кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ проявляет слабые окислительные свойства (например, восстанавливается атомарным водородом до гидразина), а также сильные восстановительные свойства (так, в реакции с иодом $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ окисляется до смеси NO_3^- и NO_2^- (или, соответственно, HNO_2)).

Монооксид азота NO — бесцветный газ. В жидком состоянии ~25% молекул находится в виде димеров N_2O_2 . При кристаллизации NO димеризуется полностью. Парамагнитная молекула монооксида азота содержит один неспаренный электрон, т. е. фактически представляет собой радикал (так называемый нитрозил, рис. 6.13). Удаление электрона с разрыхляющей π^* -орбитали молекулы нитрозила приводит к образованию диамагнитного катиона NO^+ (более прочного, чем NO), который может образовывать соли, например состава $(\text{NO})\text{HSO}_4$.

Монооксид азота — несолеобразующий оксид, однако его можно считать ангидридом неустойчивой нитрокислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$.

Этот оксид азота — типичный восстановитель; он легко окисляется кислородом воздуха до диоксида азота NO_2 :

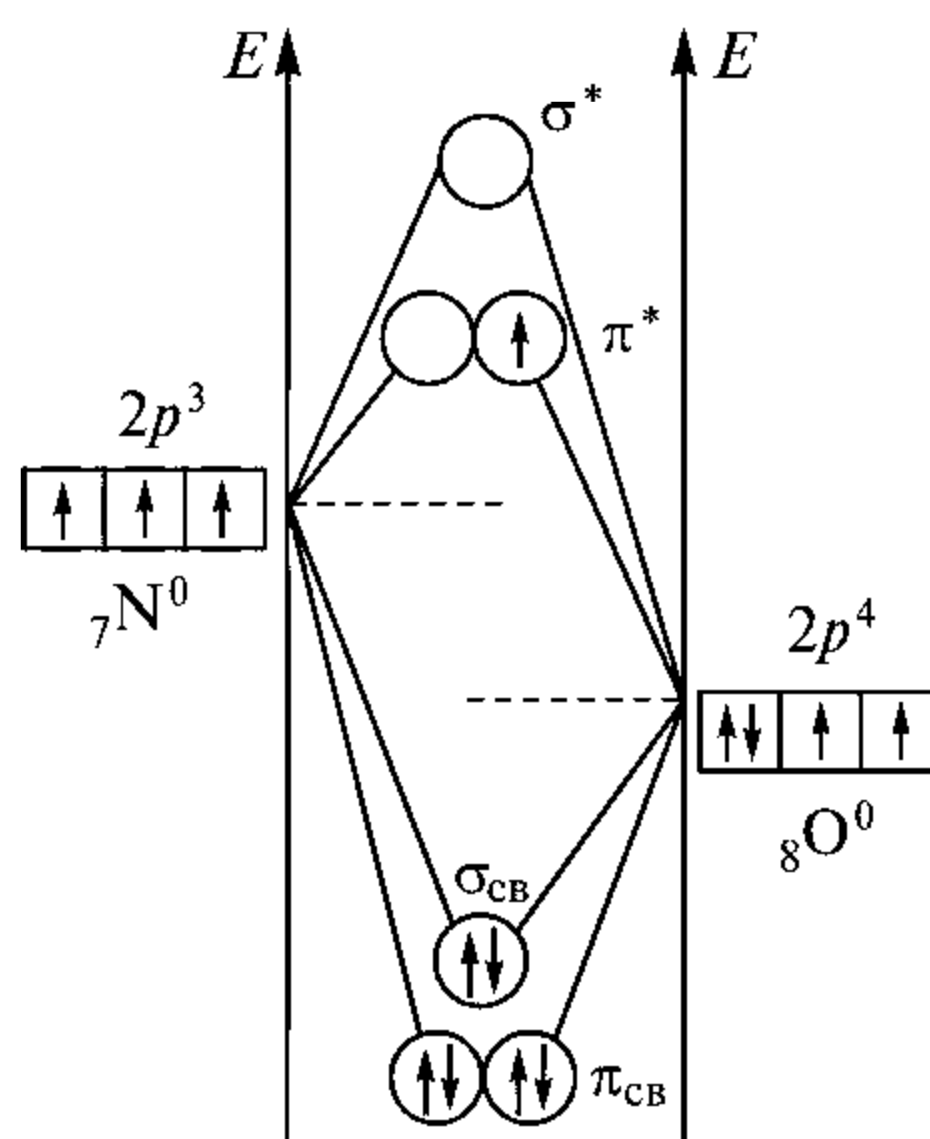
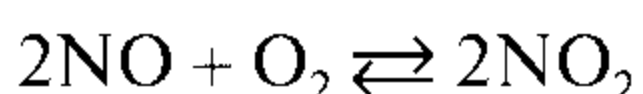


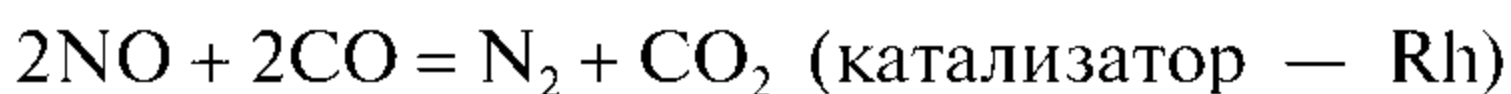
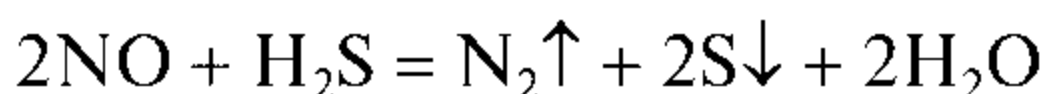
Рис. 6.13. Диаграмма молекулярных орбиталей для NO

Протекание этого процесса зависит от общего давления в системе, а также от концентрации монооксида азота. При давлении 1 атм (около поверхности Земли) равновесие реакции практически полностью смещено вправо. В верхних слоях атмосферы, при низких значениях давления и температуры, рассматриваемый процесс весьма замедлен. Поэтому в атмосфере постоянно присутствует значительное количество монооксида азота, что создает ряд экологических проблем.

Монооксид азота вступает в реакции и с другими окислителями, например:

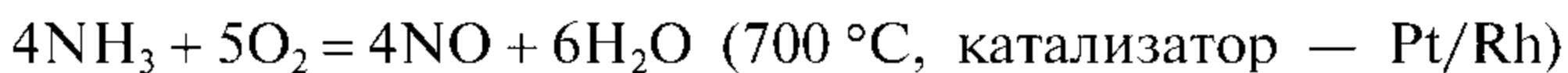


Однако по отношению к сильным восстановителям этот оксид может проявлять окислительные свойства, например:



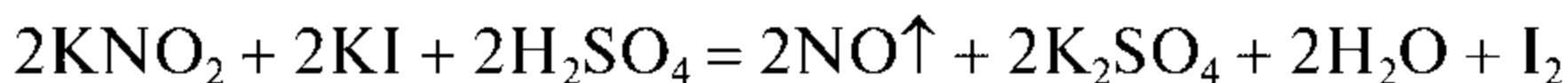
Реакция окисления угарного газа используется для уменьшения содержания токсичных газов в выхлопах автомобилей.

В промышленности NO получают каталитическим окислением аммиака:



Эта реакция — одна из стадий производства азотной кислоты.

В лаборатории монооксид азота получают восстановлением разбавленной азотной кислоты или нитратов (например, диоксидом серы, медью, иодид-ионами):



Последняя реакция лежит в основе процесса получения особо чистого газообразного NO.

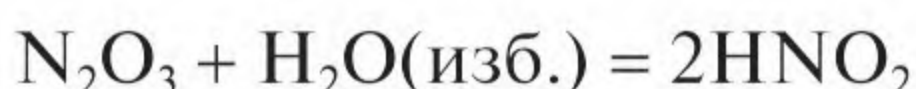
Нитрокислотная, или гидроазотистая, кислота $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ в свободном состоянии не получена. Молекулу этого вещества можно рассматривать как молекулу гидразина, в которой все атомы водорода замещены на гидроксильные группы. Натриевую соль этой кислоты — нитроксилат натрия ($\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$), представляющего собой желтое твердое вещество, можно получить восстановлением нитрита натрия раствором натрия в жидком аммиаке. При нагревании выше 100°C или под действием воды (даже в следовых количествах) $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ разлагается со взрывом.

Триоксид диазота N_2O_3 — термически неустойчивая жидкость темно-синего цвета. В молекуле N_2O_3 (рис. 6.14) содержатся два связанных друг с другом атома азота, имеющие формально разные степени окисления: $\text{ON}^{\text{II}}-\text{N}^{\text{IV}}\text{O}_2$. В твердом состоянии бледно-голубой N_2O_3 — ионное соединение с формулой $(\text{NO}^+)(\text{NO}_2^-)$.

При комнатной температуре N_2O_3 разлагается до NO и NO_2 :



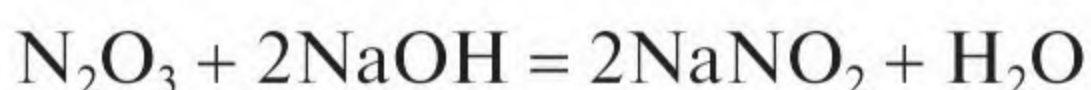
Триоксид диазота — кислотный оксид; ему соответствует слабая азотистая кислота HNO_2 :



Взаимодействие N_2O_3 с водой, охлажденной до 0°C , приводит к получению голубых растворов азотистой кислоты. Повышение температуры сопровождается постепенным обесцвечиванием растворов вследствие реакции дисмутации с образованием HNO_3 и NO . При использовании небольшого количестве воды сразу идет реакция дисмутации:



Продуктами взаимодействия N_2O_3 с основаниями являются соли азотистой кислоты — нитриты:



Азотистая кислота HNO_2 существует в газовой фазе (в виде индивидуального вещества), а также в растворах. Молекула HNO_2 имеет две таутомерные формы⁷⁰: $\text{H}-\text{O}-\text{NO}$ и $\text{H}-\text{NO}_2$. Было экспериментально установлено, что в газообразном состоянии молекулы находятся преимущественно в *транс*-конфигурации (рис. 6.15).

Азотистую кислоту получают при подкислении растворов нитритов при температуре ниже 0°C . При этой температуре устойчивы даже достаточно концентрированные водные растворы HNO_2 . Бессолевые водные растворы можно приготовить, подбирая реагенты, которые образуют в качестве побочных продуктов нерастворимые соли, например:

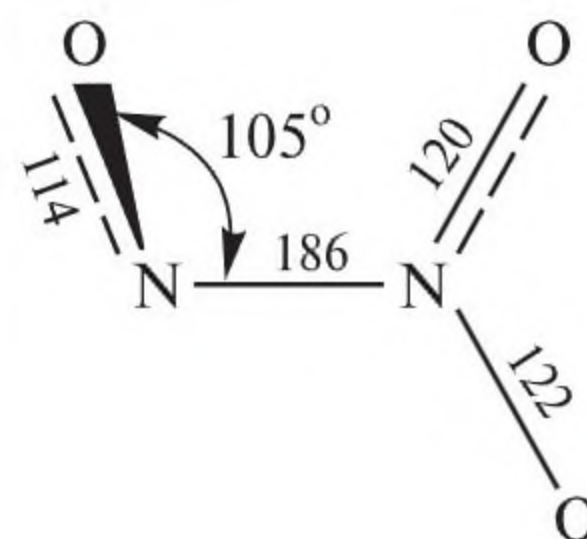
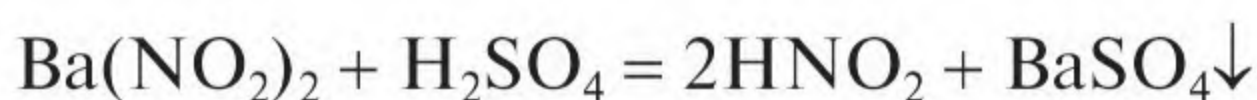


Рис. 6.14. Строение молекулы триоксида диазота; длины связей приведены в пм

⁷⁰ Таутомерия — это явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга. При этом устанавливается таутомерное равновесие, и вещество одновременно содержит молекулы всех изомеров (таутомеров) в определенном соотношении.

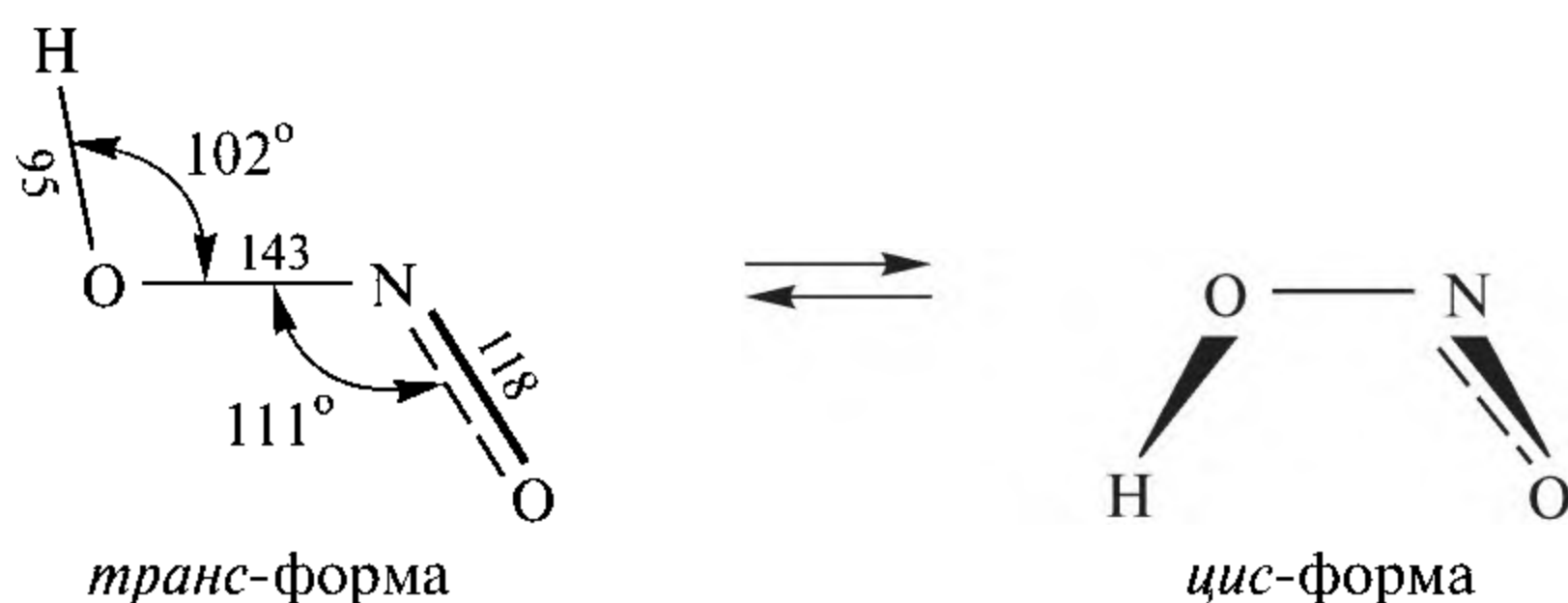
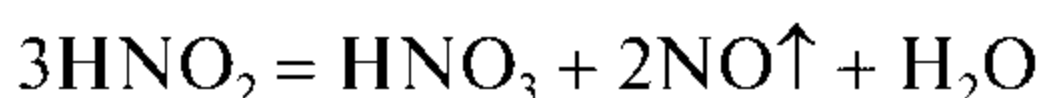
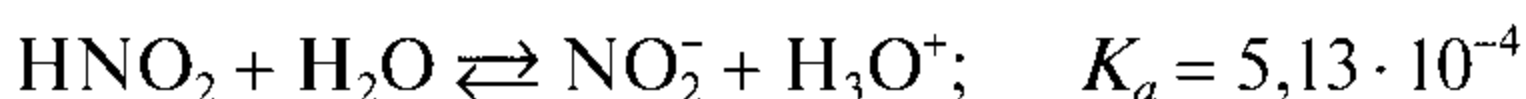


Рис. 6.15. Таутомерные формы азотистой кислоты; длины связей приведены в пм

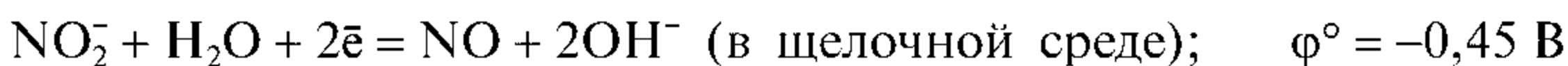
При повышении температуры азотистая кислота постепенно разлагается с образованием азотной кислоты и монооксида азота:



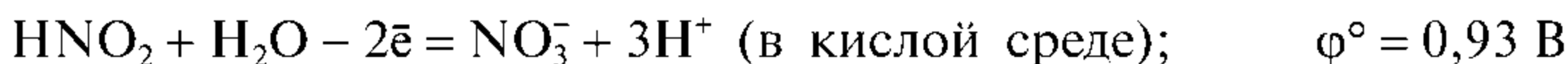
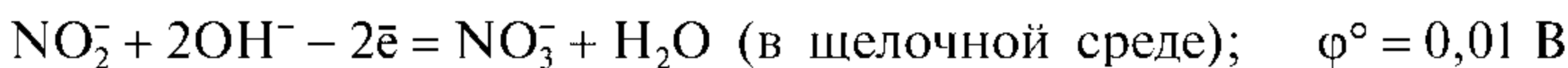
В водном растворе азотистая кислота является слабым протолитом:



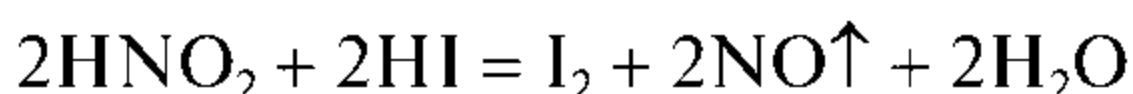
Азотистая кислота и ее соли — нитриты — содержат азот в промежуточной степени окисления +III, поэтому в реакциях они могут выступать в роли как окислителя, так и восстановителя, переходя соответственно в NO либо в NO_3^- . Окислительные свойства можно проиллюстрировать следующими полуреакциями восстановления:



а восстановительные свойства — полуреакциями окисления:



Как видно из приведенных значений стандартных потенциалов, окислительные свойства нитритов сильнее проявляются в кислой среде, а восстановительные — в щелочной. Примерами могут служить следующие реакции:



В комплексах с металлами нитрит-ион NO_2^- может образовать химическую связь (координироваться) либо через атом кислорода (в этом случае получают так называемые нитритосоединения), либо через атом азота (образуются нитросоединения).

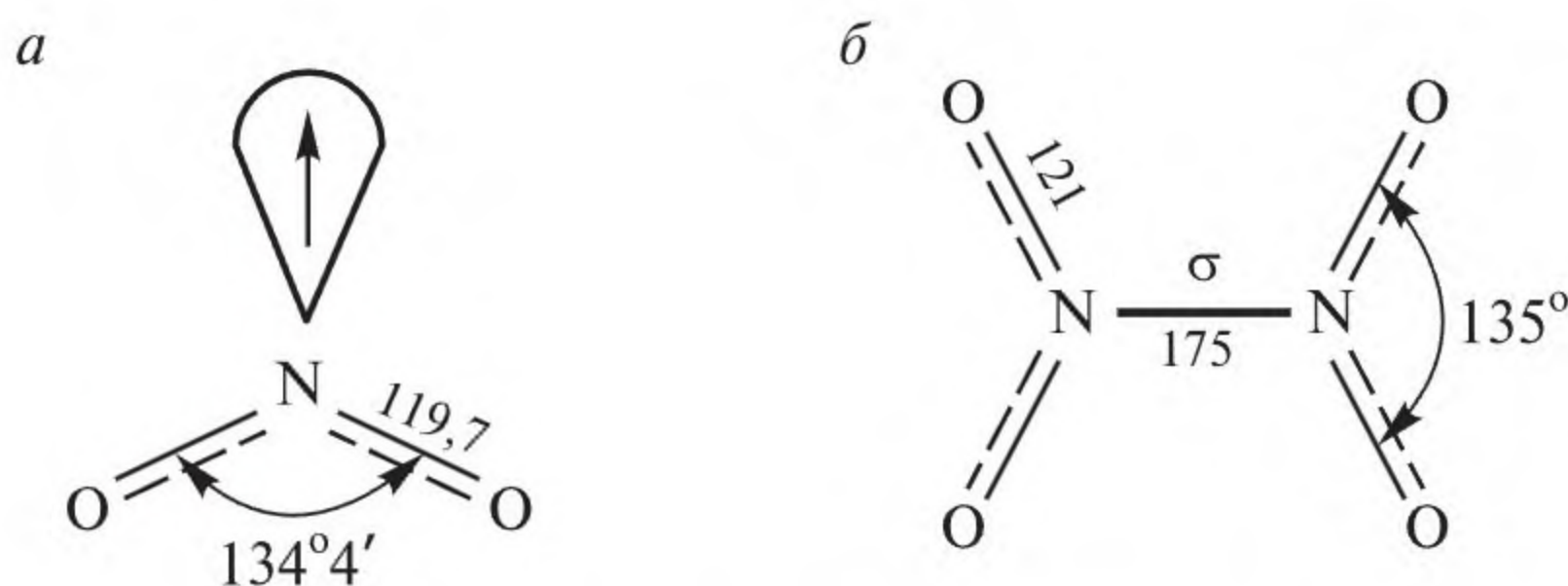
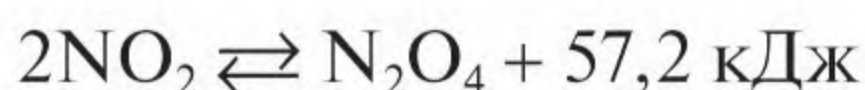


Рис. 6.16. Строение NO_2 (а) и N_2O_4 (б);
длины связей приведены в пм

Диоксид азота NO_2 — ядовитый газ бурого цвета. Угловая парамагнитная молекула NO_2 (геометрическая конфигурация незавершенного треугольника, соответствующая sp^2 -гибридизации орбиталей атома азота) содержит один неспаренный электрон. Таким образом, молекула диоксида азота, так же как и молекула его монооксида, представляет собой радикал (рис. 6.16, а). Мономерная форма NO_2 находится в равновесии с димером — бесцветным диамагнитным тетраоксидом диазота N_2O_4 (рис. 6.16, б):



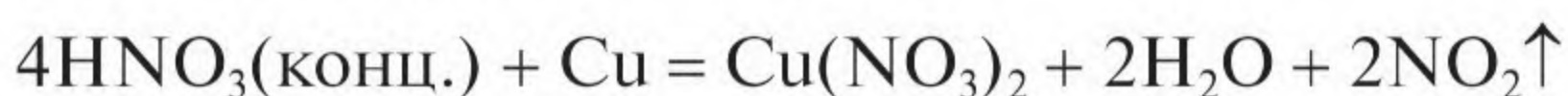
При температуре ниже 78°C наблюдается полное обесцвечивание, т. е. твердое вещество полностью состоит из молекул N_2O_4 . При температуре кипения оксида азота(IV) жидкая фаза содержит 0,1% NO_2 , а газовая — 15,9% NO_2 . При температуре 135°C в равновесной газовой смеси содержится 99% NO_2 .

Известен также линейный (с атомом азота в состоянии sp -гибридизации) катион NO_2^+ (например, в соли $(\text{NO}_2)\text{HSO}_4$).

В промышленности диоксид азота получают окислением монооксида азота кислородом воздуха. При взаимодействии с водой в присутствии кислорода диоксид азота постепенно переходит в азотную кислоту HNO_3 :



В лаборатории NO_2 получают взаимодействием концентрированной азотной кислоты с медью:

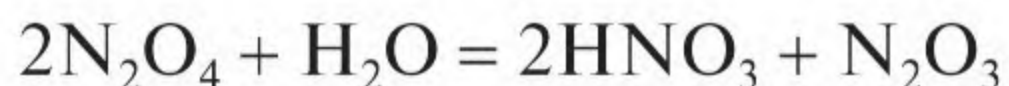


или термическим разложением нитратов тяжелых металлов (например, меди или свинца)

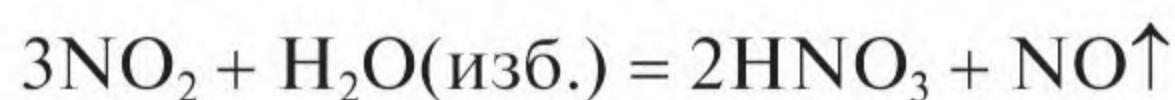
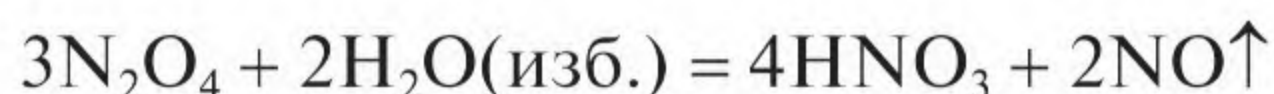


Отделить получаемый диоксид азота от кислорода можно путем простого охлаждения смеси (благодаря димеризации и конденсации жидкого N_2O_4).

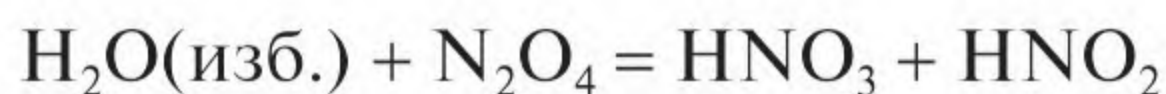
В присутствии воды N_2O_4 превращается в смесь HNO_3 и N_2O_3 , о чем свидетельствует окрашивание раствора в синий цвет:



При добавлении избытка воды к N_2O_4 и NO_2 происходит переход в HNO_3 и NO (со следами HNO_2):



Если же, наоборот, добавить к воде N_2O_4 , образуется смесь HNO_3 и HNO_2 :



В щелочной среде NO_2 (а также его димер) образует нитраты и нитриты:



Газообразный диоксид азота — сильный окислитель, поддерживающий горение угля:



Пентаоксид диазота N_2O_5 при обычных условиях — бесцветное, сильно гигроскопичное, взрывоопасное ионное кристаллическое вещество с формулой $(\text{NO}_2^+)(\text{NO}_3^-)$. При температуре выше 32°C N_2O_5 весьма летуч; в газовой фазе этот оксид состоит из молекул состава N_2O_5 (рис. 6.17, а).

Оксид азота(V) получают либо окислением оксида азота(IV) озонном, либо дегидратацией азотной кислоты с помощью оксида фосфора(V) при низких температурах:

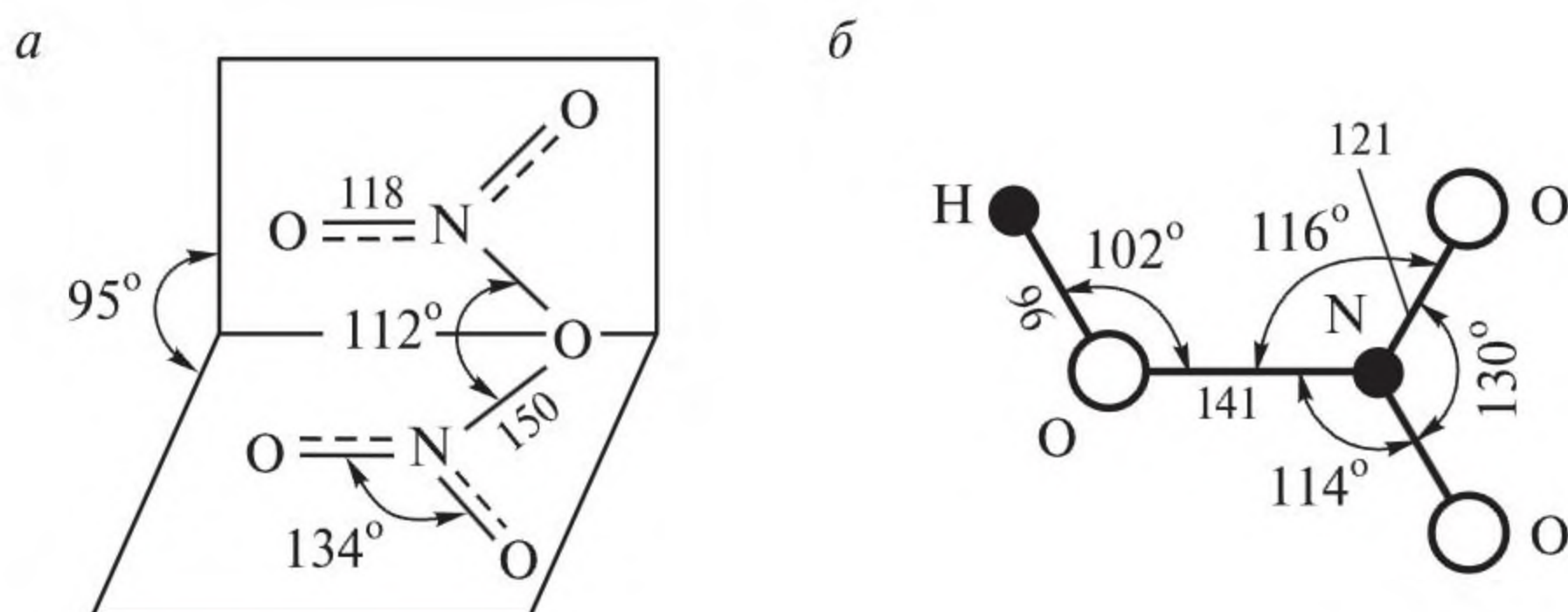
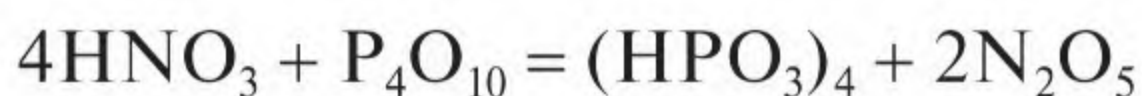
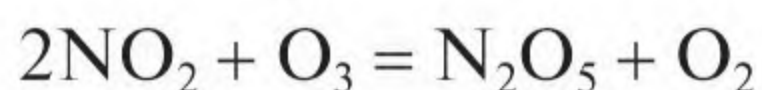
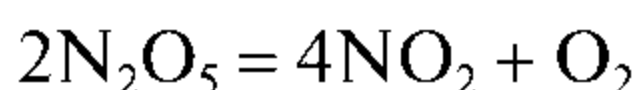
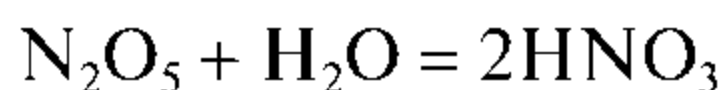


Рис. 6.17. Строение молекулы пентаоксида диазота N_2O_5 (а) и молекулы азотной кислоты HNO_3 (б); длины связей приведены в пм

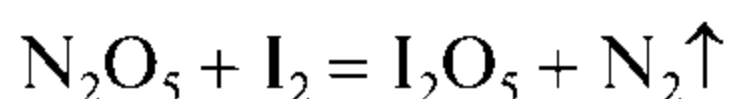
После получения N_2O_5 в течение нескольких часов распадается:



N_2O_5 — типичный кислотный оксид, который легко гидратируется до азотной кислоты:

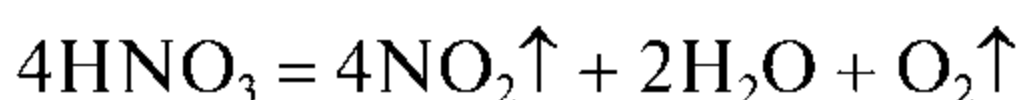


Он проявляет сильные окислительные свойства, например окисляет иод:



Азотная кислота HNO_3 — бесцветная гигроскопичная жидкость, дымящая на воздухе. В газовой фазе HNO_3 существует в виде плоских молекул (рис. 6.17, б).

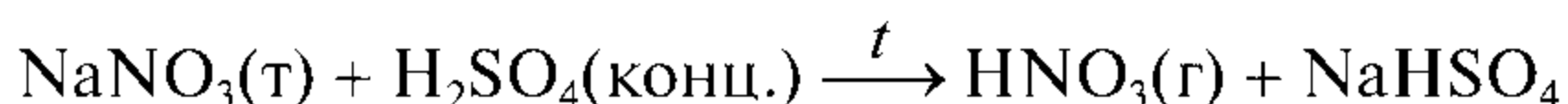
При хранении на свету азотная кислота приобретает желтоватую окраску из-за разложения с образованием диоксида азота:



Процесс получения азотной кислоты в промышленности включает три основные стадии:

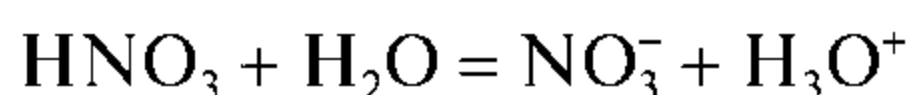
- окисление аммиака до монооксида азота в присутствии катализатора (платины);
- окисление NO до NO_2 с помощью кислорода воздуха;
- растворение получаемого диоксида азота в воде (на этом этапе выделяется монооксид азота, который снова направляют на стадию окисления).

В лаборатории для получения азотной кислоты используют взаимодействие концентрированной серной кислоты с нитратами с последующей отгонкой продукта — дымящей азотной кислоты (~90%-й) при нагревании:



Для получения безводной 100%-й кислоты дымящую HNO_3 смешивают с водоотнимающим реагентом — концентрированной серной кислотой, после чего проводят отгонку при 35–40 °С в вакууме (при давлении не выше 4 мм рт. ст.).

Азотная кислота неограниченно растворима в воде. В водном растворе эта кислота — сильный протолит:



Концентрированная HNO_3 (с массовой долей свыше 60%) — типичный окислитель, который легко восстанавливается до NO_2 :



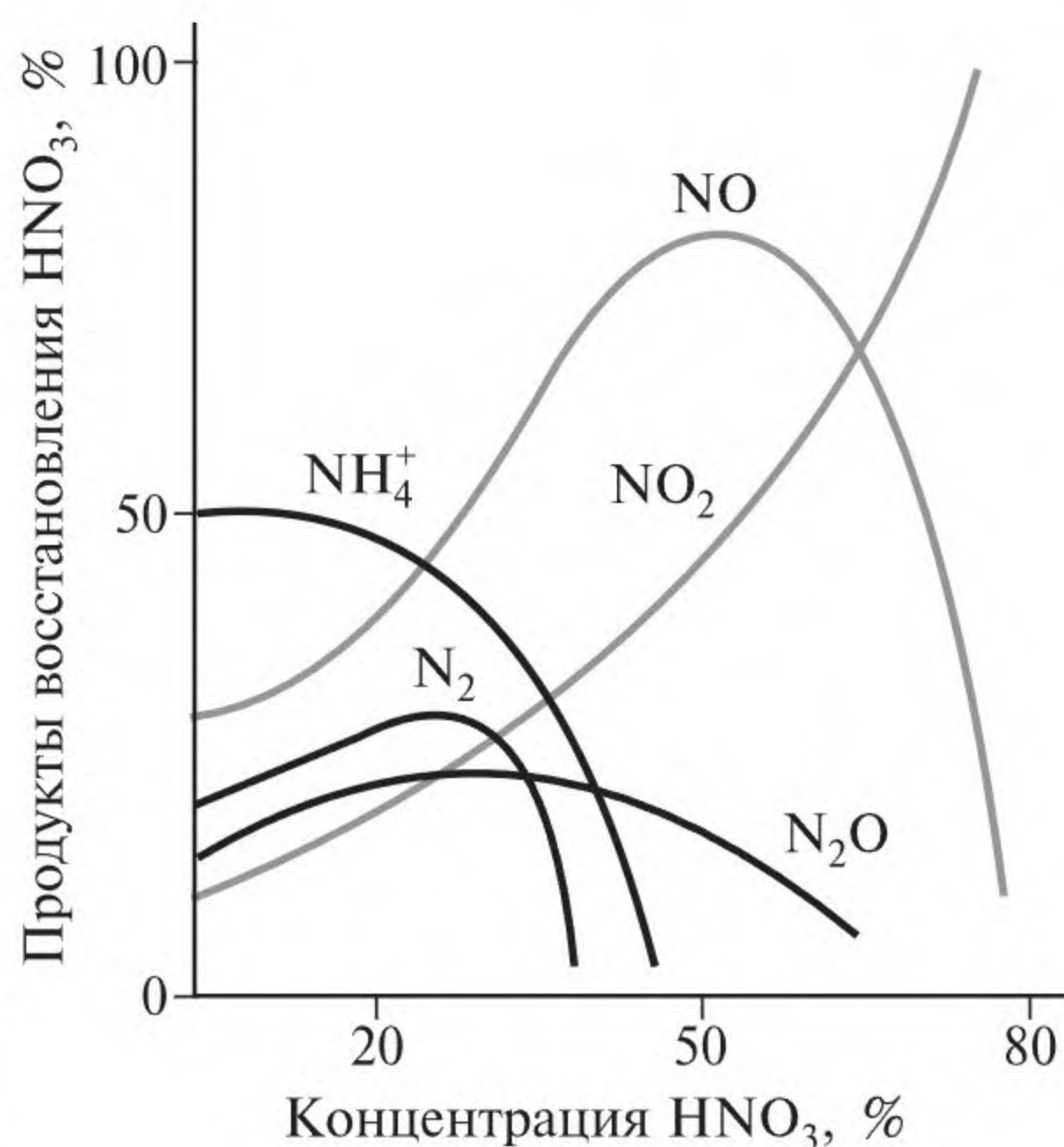
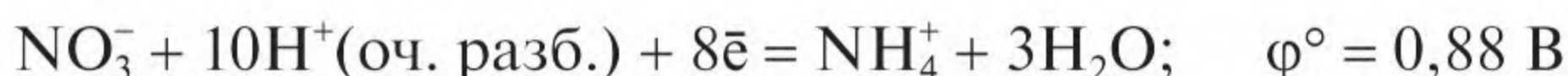
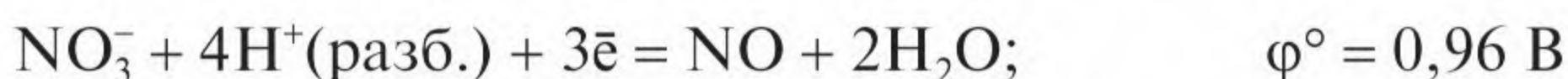


Рис. 6.18. Продукты восстановления азотной кислоты различной концентрации

По мере разбавления HNO_3 доля продуктов ее восстановления с низкими степенями окисления (в основном NO , N_2O , N_2 и NH_4^+) увеличивается (рис. 6.18). На состав продуктов восстановления HNO_3 влияет также сила восстановителя. Условно считают, что умеренно разбавленная HNO_3 (с содержанием от 20 до 60%) восстанавливается до NO , а очень разбавленная (менее 5%) — до NH_4^+ :

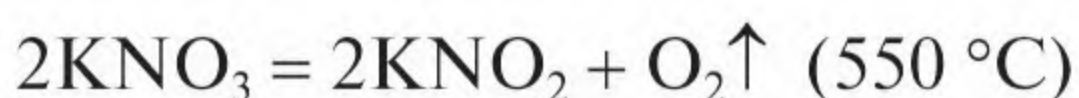


Концентрированная, а особенно дымящая HNO_3 пассивирует Fe, Cr, Al и некоторые другие металлы, что широко используется на практике. Кроме того, она не реагирует с Au, Pt, Rh, Ir, Os и Ru.

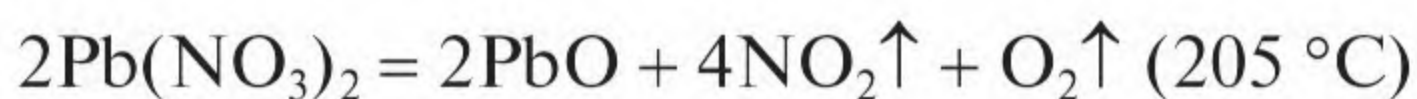
Смесь концентрированных азотной и хлороводородной кислот (в соотношении примерно 1:3) — так называемая **царская водка**, окисляет даже золото и платину благодаря образованию частиц с очень сильными окислительными свойствами — хлорида нитрозила NOCl и атомарного хлора Cl^0 :



Соли азотной кислоты — нитраты — при нагревании разлагаются. При разложении нитратов активных металлов (расположенных в электрохимическом ряду напряжений левее Mg) образуется соответствующий нитрит и выделяется кислород, например:



Нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений от Mg до Cu включительно, превращаются в соответствующий оксид; при этом выделяются NO_2 и O_2 , например:



Нитраты благородных металлов (расположенных в ряду напряжений правее Cu) разлагаются на металл, NO_2 и O_2 , например:



Нитрат-ион NO_3^- в щелочной среде проявляет слабые окислительные свойства. Его относительная устойчивость объясняется симметричным строением (плоско-треугольная форма, соответствующая sp^2 -гибридизация орбиталей атома азота). Тем не менее он может участвовать в реакциях с сильными восстановителями, например с алюминием:



При высоких температурах все нитраты проявляют сильные окислительные свойства:



6.4.5. Взаимопревращения соединений азота

Азот способен образовывать соединения в широком диапазоне степеней окисления атомов N от $-\text{III}$ до $+\text{V}$, а также находиться в составе одной молекулы в различных степенях окисления, как, например, в молекулах NH_4NO_2 , NH_4NO_3 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, NH_4N_3 . Термодинамическую устойчивость водород- и кислородсодержащих соединений водорода удобно проводить по оценке значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, которые для наглядности переводят в вольт-эквиваленты и представляют в виде диаграмм Фроста (рис. 6.19). Напомним, что потенциал восстановления для любой пары определяется тангенсом угла наклона (или просто «наклоном») линии, которая соединяет две соответствующие точки: чем больше положительный наклон, тем выше потенциал окисления; чем больше отрицательный наклон, тем выше сила восстановителя. Например, в кислой среде NH_3OH^+ — более сильный восстановитель, чем N_2H_5^+ (наклон соединительной линии составляет $-0,23$ и $-1,87$ В соответственно), а азотистая кислота — более сильный окислитель, чем азотная (в стандартных условиях). Видно также, что в кислой среде нитрат-ион можно восстановить до N_2O_4 , а в щелочной — нельзя.

Если три (или более) точки на диаграмме Фроста, соответствующие соединениям элемента в различных степенях окисления, лежат

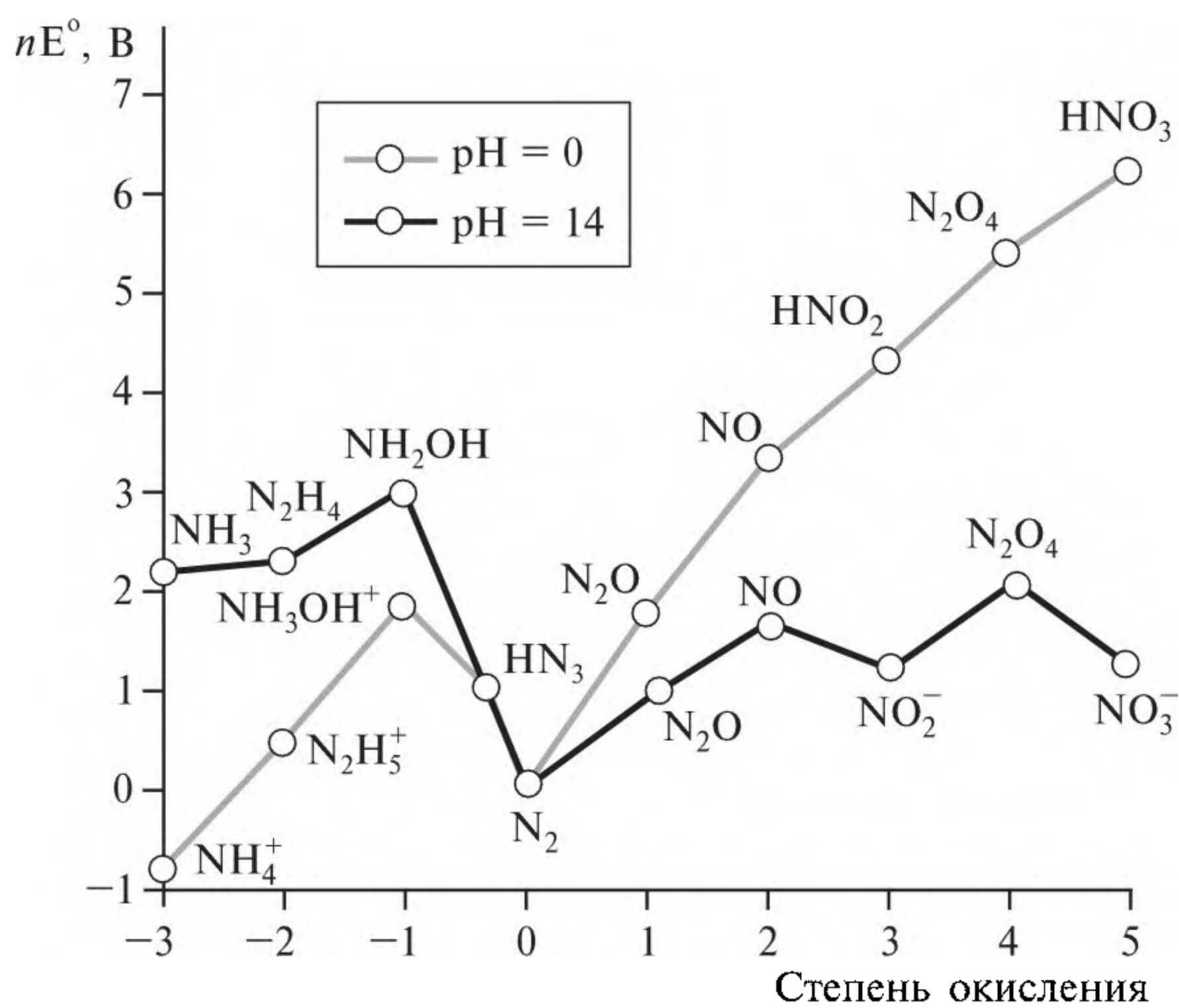
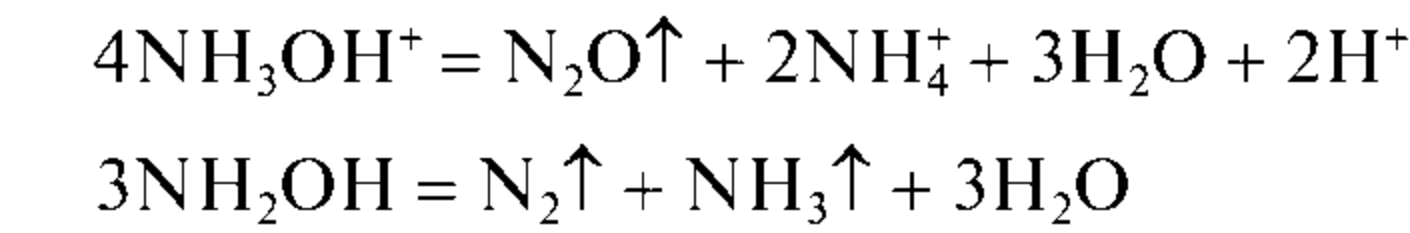


Рис. 6.19. Диаграмма Фроста для азота

примерно на одной прямой линии, образуется равновесная смесь этих соединений и реакция до конца не идет. Если же точка, отвечающая какому-либо соединению, находится выше линии, соединяющей точки двух других соединений, будет протекать реакция дисмутации. Например, диспропорционирование гидроксилamina происходит как в кислых растворах (медленно), так и в щелочных (быстро):



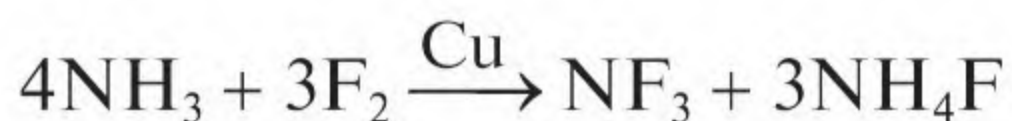
Как видно из диаграммы на рисунке 6.19, диспропорционированию могут подвергаться и другие соединения азота — NO и N₂O₄.

Если же точка соединения расположена ниже линии, соединяющей точки двух других соединений, эти два соединения будут сопропорционировать. Примерами могут служить реакции разложения NH₄NO₃ (с образованием N₂O) и NH₄NO₂ (с выделением N₂). Анализ диаграммы Фроста также помогает подсказать путь синтеза малоустойчивых соединений. Например, видно, что HN₃ можно получить взаимодействием N₂H₅⁺ с HNO₂.

Кроме того, из диаграммы видно, что труднее всего протекают процессы окисления и восстановления N₂ (как в кислой, так и в щелочной среде), а катион аммония устойчив к окислению в водных растворах с кислой средой.

6.4.6. Соединения с галогенами

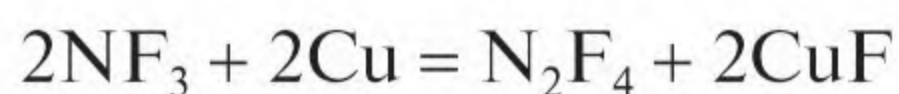
Из пяти известных в настоящее время фторидов азота (NF_3 , N_2F_4 , а также *цис*- и *транс*- N_2F_2 , N_3F) наиболее устойчив фторид азота(III). Он образуется при электролизе расплава $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ или при фторировании аммиака в присутствии меди:



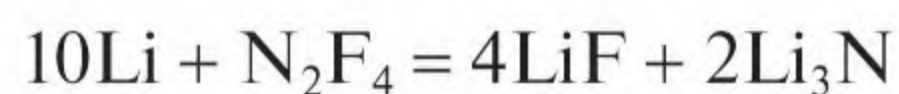
Трифторид азота NF_3 — бесцветное, не имеющее запаха, термодинамически устойчивое газообразное вещество. Оно не разлагается водой и разбавленными растворами кислот и щелочей, а при повышенных температурах выступает в роли фторирующего агента.

К настоящему времени получено множество соединений, содержащих катион NF_4^+ (кислота Льюиса) и анионы MF_n^{m-} (основания Льюиса), в том числе вещество состава $\text{NF}_4^+ \cdot \text{HF}_2^-$. Производные тетрафтораммония используют в качестве окислителей.

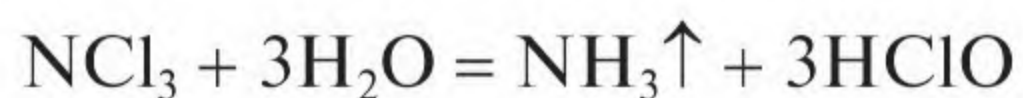
При взаимодействии с медью, мышьяком, сурьмой и висмутом трифторид азота переходит в N_2F_4 , например:



Тетрафторид диазота N_2F_4 можно рассматривать как аналог гидразина. Это бесцветный реакционноспособный газ, который активно взаимодействует со многими веществами, проявляя свойства фторирующего агента, например:



Соединение азота с хлором — NCl_3 — представляет собой вязкую, летучую, крайне взрывоопасную жидкость. В газообразном виде, в составе смеси с другими газами, это вещество становится намного менее опасным. Поскольку азот более электроотрицателен, чем хлор, NCl_3 можно рассматривать как нитрид хлора. Соединение имеет молекулярное строение, и его получают электролизом хлорида аммония при $\text{pH} = 4$. NCl_3 необратимо гидролизуется с образованием аммиака и хлорноватистой кислоты:



Беспримесный NBr_3 легко взрывается даже при -100°C . Галогенид NI_3 вообще не был выделен в чистом виде; известен только нелетучий взрывчатый аддукт $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$, нерастворимый в воде. В отличие от молекулярного NCl_3 , аддукт $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ имеет полимерную структуру.

6.5. Фосфор

6.5.1. Простое вещество

Фосфор существует в виде нескольких полиморфных модификаций (белый, красный, черный и др.).

Белый фосфор, состоящий из тетраэдрических молекул P_4 (рис. 6.20), имеет две аллотропные формы. Кубическая α -модификация устойчива при обычной температуре; при -77°C она переходит в гексагональную

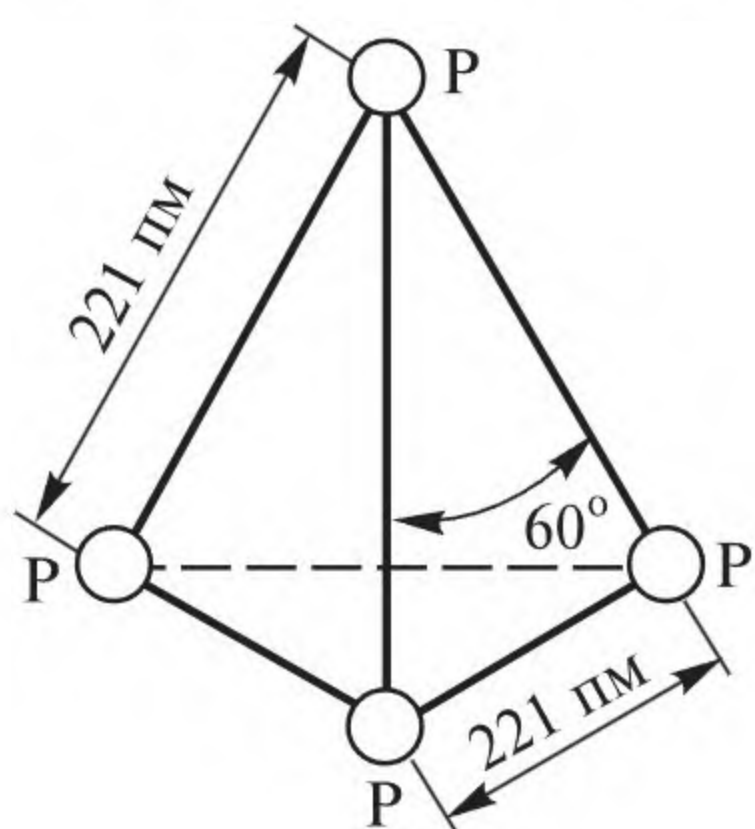


Рис. 6.20. Строение молекулы P_4

β -модификацию, устойчивую при низкой температуре. В кубической модификации фосфор представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, которые на свету быстро превращаются в желтоватую воскообразную массу. Эта форма образуется при конденсации газообразного или жидкого фосфора. Белый фосфор плавится при 44°C и кипит (в отсутствие кислорода) при 287°C . При температуре выше 800°C газообразный фосфор помимо молекул P_4 содержит продукт их диссоциации — молекулы P_2 , а при 1200°C фосфор начинает распадаться на атомы. Белый фосфор ядовит; он

практически нерастворим в воде, но хорошо растворяется в тетрахлориде углерода, сероуглероде, бензоле и трихлориде фосфора.

Красный фосфор P_x образуется при нагревании белого фосфора до $250\text{--}400^\circ\text{C}$ без доступа воздуха в присутствии катализатора (иода, натрия и серы). Это твердое вещество, цвет которого может изменяться от ярко-красного до коричнево-фиолетового. Красный фосфор имеет полимерное строение, нерастворим в воде и других растворителях. При нагревании красный фосфор возгоняется; в результате конденсации его паров образуется белый фосфор. Температура плавления красного фосфора намного выше, чем у белого ($\sim 600^\circ\text{C}$). Он значительно менее активен химически (например, температура вспышки⁷¹ форм P_4 и P_x составляет 34 и 240°C соответственно), вследствие чего безопасен и удобен в обращении; кроме того, P_x практически нетоксичен.

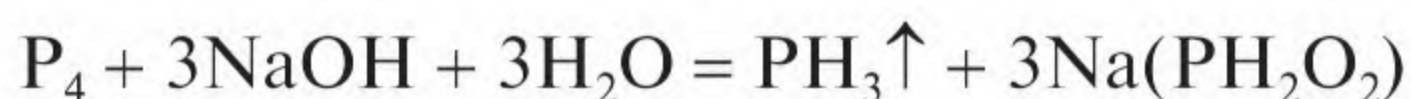
Черный фосфор наиболее термодинамически устойчивая форма этого элемента. Эта разновидность фосфора получена в виде трех кристаллических модификаций и одной аморфной. Основная модификация черного фосфора — ромбическая — может быть получена длительным нагреванием белого фосфора при температуре $200\text{--}400^\circ\text{C}$

⁷¹ Температура вспышки — это наиболее низкая температура, при которой воспламеняющаяся жидкость выделяет количество пара, достаточное для воспламенения (в виде вспышки) при соприкосновении с огнем.

и очень высоком давлении (~12 000 МПа) или в присутствии катализатора (ртути). Эта форма черного фосфора электропроводна и практически негорюча; ее структура аналогична слоистой структуре графита.

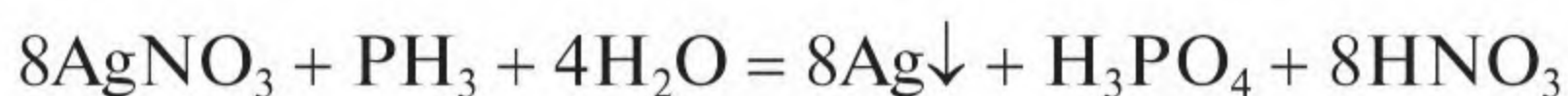
Сверхвысокое давление приводит к образованию так называемого металлического фосфора. Получены и другие аллотропные модификации фосфора.

В водных растворах щелочей фосфор (так же как сера, бром, иод и другие неметаллы) подвергается дисмутации с образованием фосфина PH_3 и солей — гипофосфитов:



6.5.2. Водородные соединения

Фосфин (монофосфан) PH_3 — ядовитый газ с неприятным запахом. Фосфин образуется при необратимом гидролизе фосфидов (например, Zn_3P_2), при разложении солей фосфония (таких как PH_4I), а также в реакциях дисмутации фосфора в щелочной среде. Являясь сильным восстановителем, в водных растворах солей ртути(II) и серебра(I) фосфин восстанавливает катионы металлов до простых веществ:



Фосфин — первый гомолог в ряду ациклических соединений состава $\text{P}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-9$). Устойчивость этих веществ по мере увеличения длины цепи заметно понижается; тем не менее соединения состава P_2H_4 (который можно считать аналогом гидразина) и P_3H_5 были выделены в чистом виде. Существует еще несколько гомологических рядов нестабильных водородных соединений фосфора, например циклические молекулы с общей формулой P_nH_n ($n = 3-10$).

6.5.3. Кислородные соединения

Окисление фосфора кислородом воздуха — многоступенчатая реакция, протеканию которой способствует присутствие влаги. При недостаточном количестве кислорода могут получаться оксиды фосфора в низших степенях окисления. Оксиды и кислородные кислоты фосфора представляют собой гигроскопичные, бесцветные, кристаллические вещества, большинство которых склонны к димеризации и поликонденсации при нагревании. В оксидах и кислородных кислотах фосфора (а также в соответствующих анионах) ковалентные связи фосфора расположены тетраэдрически.

Гексаоксид тетрафосфора P_4O_6 — белая кристаллическая масса с неприятным запахом (т. пл. 24°C и т. кип. 175°C). Этот оксид полу-

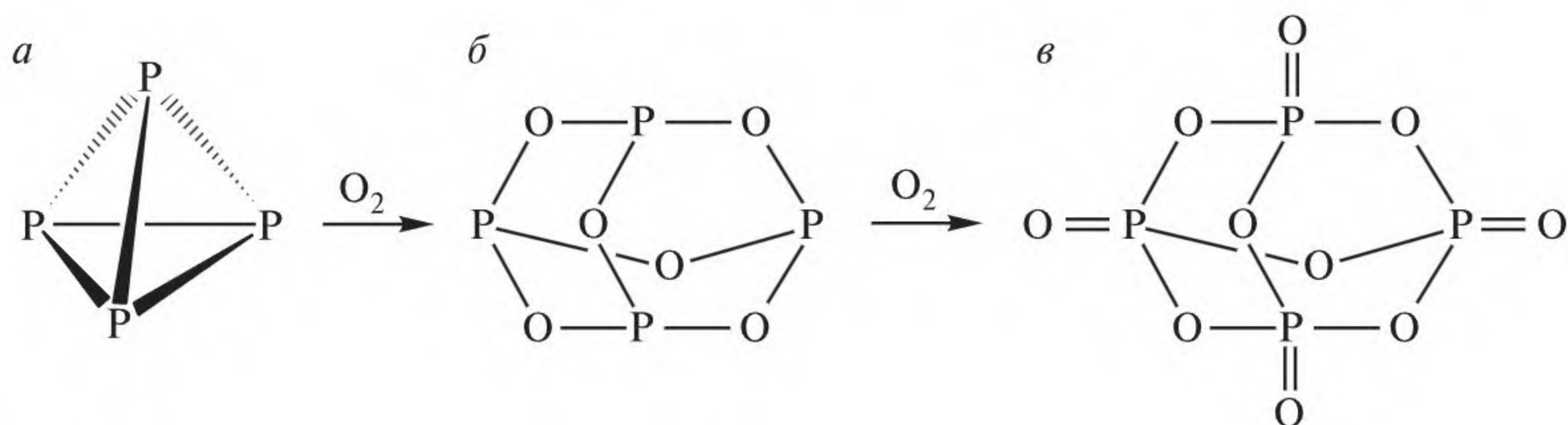
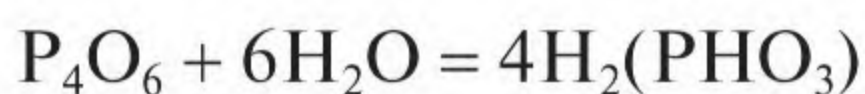


Рис. 6.21. Структурные формулы фосфора (а) и его оксидов — P_4O_6 (б) и P_4O_{10} (в)

чают с высоким практическим выходом при контролируемом окислении белого фосфора в атмосфере, содержащей 75% O_2 и 24% N_2 (при давлении 90 мм рт. ст. и температуре $\sim 50^\circ C$). Процессы окисления белого фосфора сопровождаются свечением. При небольшом нагревании на воздухе P_4O_6 сгорает, образуя P_4O_{10} (рис. 6.21).

P_4O_6 является кислотным оксидом; при взаимодействии с водой он переходит в фосфористую кислоту:



В ходе реакции образуется также дифосфористая кислота $H_2(P_2H_2O_5)$.

Со щелочами P_4O_6 образует соли — фосфиты $M_2(PHO_3)$ и дифосфиты $M_2(P_2H_2O_5)$.

Декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} может существовать в форме бесцветных кристаллов или белой аморфной массы; этот оксид гигроскопичен и легко возгоняется. Он образуется при сгорании фосфора на воздухе, а затем постепенно присоединяет воду (в виде влаги из воздуха), переходя в разнообразные кислоты: полиметафосфорные $(HPO_3)_x$, дифосфорную (пирофосфорную) $H_4P_2O_7$ (при нагревании) либо ортофосфорную H_3PO_4 (при низкой температуре и избытке воды).

В строении оксокислот фосфора прослеживаются общие закономерности:

- все оксокислоты и их анионы содержат атом фосфора в состоянии sp^3 -гибридизации (с тетраэдрической геометрией) и хотя бы одну связь $P=O$;
- все атомы фосфора в любой оксокислоте содержат хотя бы одну группу $P-OH$, способную отщеплять протон;
- соединения, в которых фосфор имеет степень окисления ниже +V, содержат группы $P-H$, не способные отщеплять протон;
- полиядерные (многоядерные) соединения содержат группировки $P-O-P$ (в этом случае связывание происходит только через вершины тетраэдров) или $P-P$;
- в пероксосоединениях присутствуют фрагменты $POOH$ или $POOP$.

Фосфор в степени окисления +I образует фосфорноватистую (фосфиновую) кислоту $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$, в молекуле которой два атома водорода связаны непосредственно с атомом фосфора, а один атом водорода связан с фосфором через кислород (рис. 6.22). Отщепляя протон, $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ проявляет свойства одноосновной кислоты средней силы:

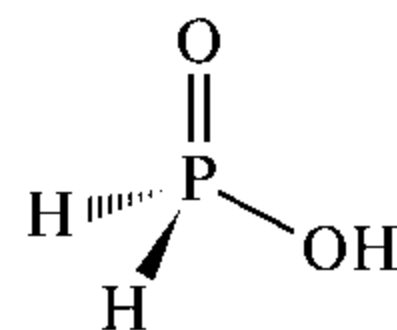
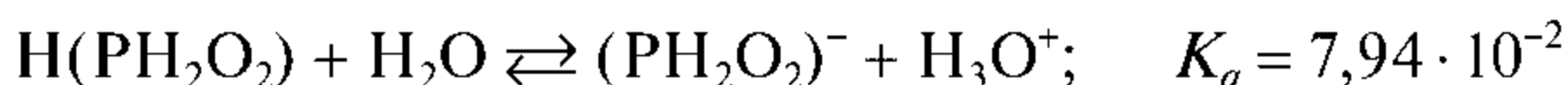
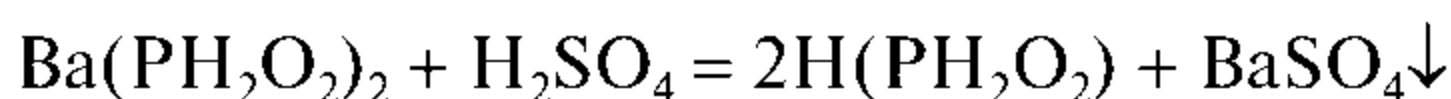
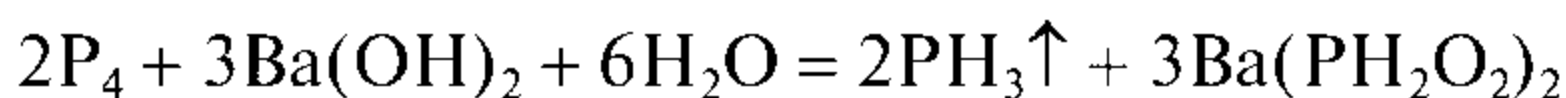


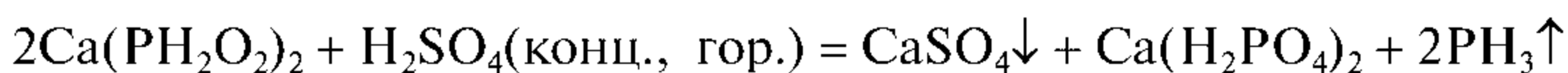
Рис. 6.22. Структурная формула фосфорноватистой кислоты



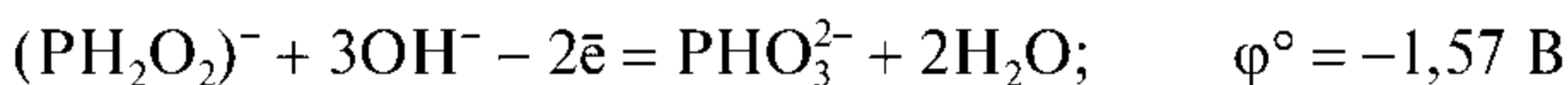
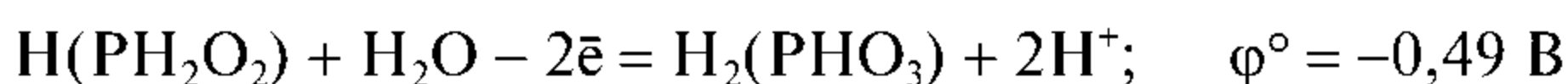
Для получения фосфорноватистой кислоты сначала получают гипофосфит бария или кальция, а затем воздействуют на него разбавленной серной кислотой (используют также углекислый газ либо диоксид серы):



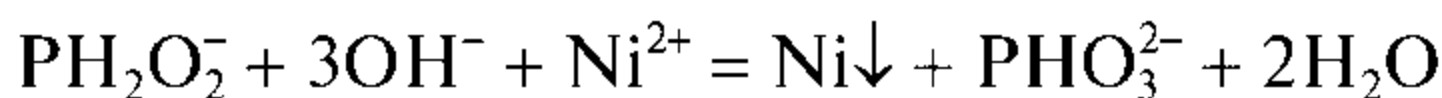
Реакция гипофосфитов с горячей концентрированной серной кислотой (при 100 °C) протекает иначе, например:



Фосфорноватистая кислота и ее соли — гипофосфиты (фосфинаты) — сильные восстановители практически при любых значениях pH:

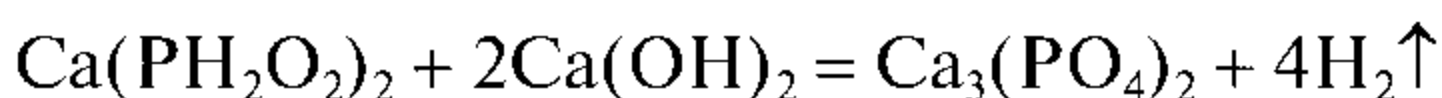


Гипофосфиты способны восстанавливать катионы многих металлов из водных растворов, например:



Это свойство гипофосфитов используют для нанесения соответствующих металлопокрытий. Кроме того, с помощью гипофосфит-ионов выделяют благородные металлы (серебро и золото) из их сплавов со свинцом и сурьмой после растворения последних в кислотах.

При температуре 100 °C гипофосфит кальция разлагается гашеной известью с осаждением фосфата и выделением водорода:



При нагревании $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ протекает реакция дисмутации с образованием фосфина PH_3 и фосфористой (фосфоновой) кислоты:



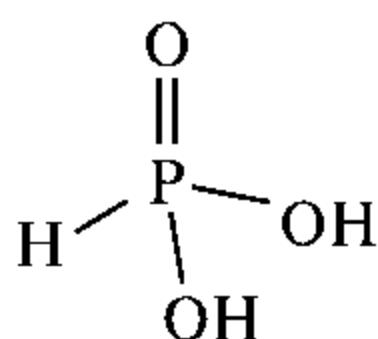
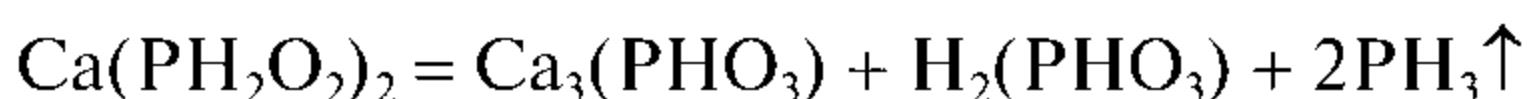
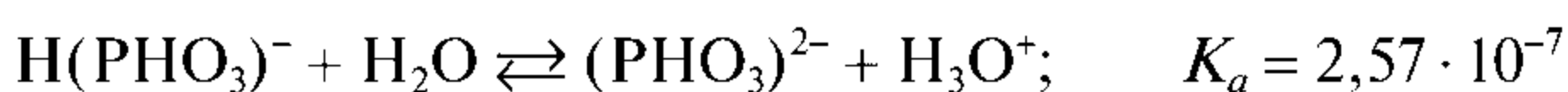
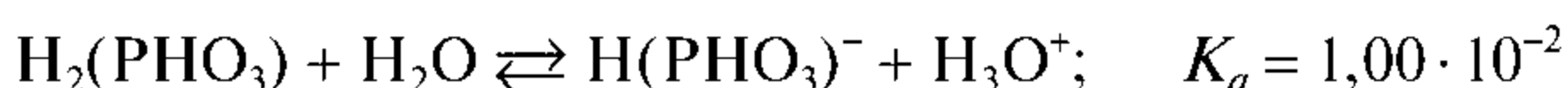


Рис. 6.23. Структурная формула фосфористой кислоты

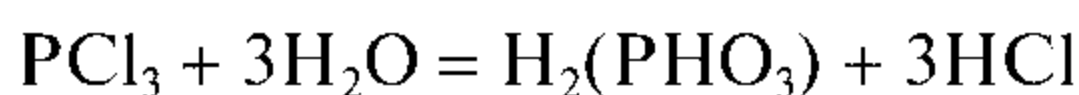
При температуре выше 100 °С гипофосфиты разлагаются по аналогичной реакции:



В степени окисления +III фосфор образует слабую двухосновную фосфористую (фосфоновую) кислоту $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$, в молекуле которой один атом водорода связан непосредственно с атомом фосфора (рис. 6.23). В водном растворе она подвергается обратимому протолиту по двух ступеням:

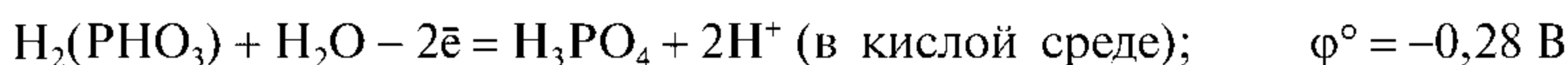


Фосфористую кислоту получают гидролизом галогенидов фосфора(III), например:

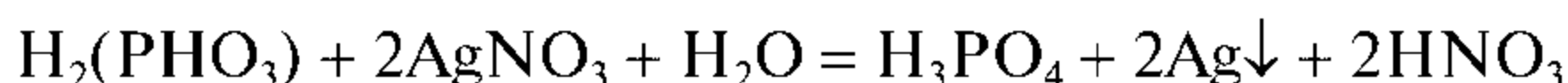


Почти все соли фосфористой кислоты — фосфиты (фосфонаты) — практически нерастворимы в воде (за исключением фосфитов кальция и щелочных металлов).

Фосфористая кислота и ее фосфиты — сильные восстановители:



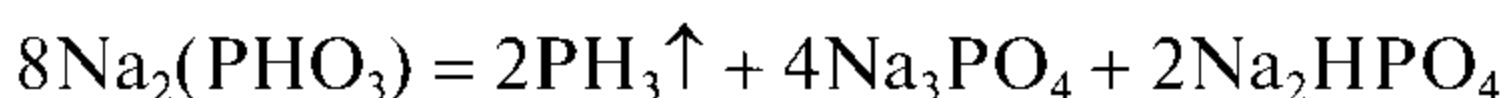
Так, фосфористая кислота и фосфиты восстанавливают нитрат серебра до металла; при этом сначала образуется промежуточный продукт (белый фосфит серебра), который даже при комнатной температуре постепенно (при нагревании — быстро) восстанавливается до металлического серебра:



Фосфористая кислота и фосфиты легко реагируют и с другими окислителями, особенно с сильными, например:



При нагревании $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ и ее соли подвергаются дисмутации с выделением PH_3 и образованием ортофосфорной кислоты H_3PO_4 или ее производных, например:



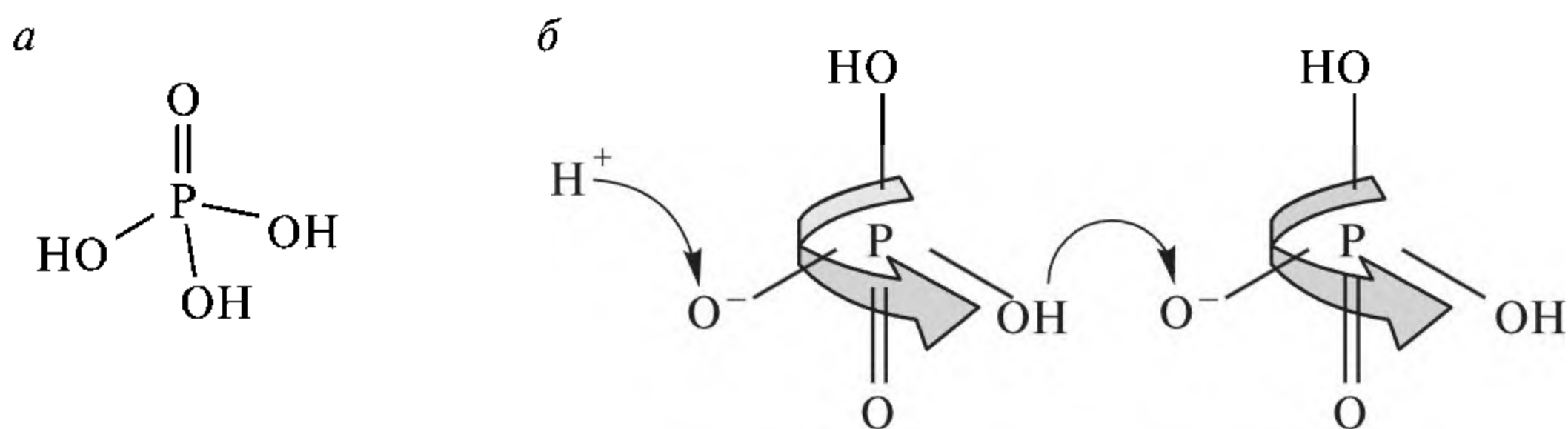


Рис. 6.24. Структурная формула ортофосфорной кислоты (*а*) и эстафетный механизм переноса протона в жидкой H_3PO_4 (*б*)

Все фосфорные кислоты (кислоты фосфора(V)) в водном растворе легко превращаются друг в друга; в чистом виде удалось выделить только часть соединений. Эта область химии фосфора достаточно сложна.

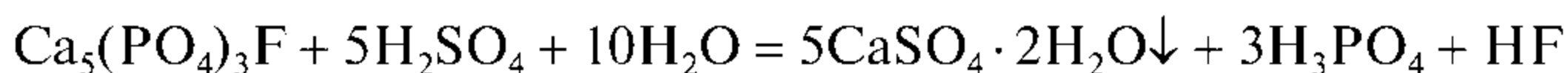
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (рис. 6.24, *а*) может быть получена в чистом виде только в кристаллическом состоянии (т. пл. 42°C). При плавлении H_3PO_4 происходит медленная самопроизвольная дегидратация вещества до дифосфорной кислоты.

Расплав H_3PO_4 представляет собой вязкую сиропообразную жидкость, склонную к переохлаждению⁷². Несмотря на высокую вязкость, расплавленная ортофосфорная кислота очень хорошо проводит электрический ток благодаря высокой степени автопротолиза:

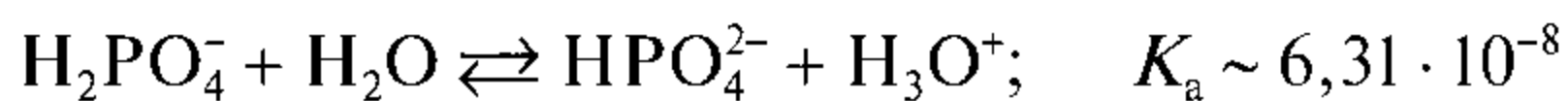
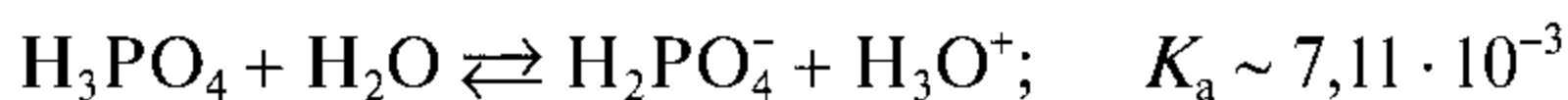


а также **механизму эстафетной проводимости (механизму Гротгуса⁷³)**, при котором иона водорода передается в несколько стадий по цепочке связанных водородными связями ионов H_2PO_4^- (рис. 6.24, *б*).

Получают ортофосфорную кислоту действием серной кислоты на ортофосфат кальция или смешанные ортофосфаты кальция, например содержащие фторид-ионы:



Ортофосфорная кислота — трехосновная кислота средней силы:



⁷² Переохлажденная жидкость — это жидкость, температура которой ниже, чем температура кристаллизации вещества (при соответствующем давлении). Такое состояние жидкости неустойчиво (метастабильно).

⁷³ ГРОТГУС Теодор (или Христиан Иоганн Дитрих) фон (1785–1822) — немецкий естествоиспытатель. В 1805 г. сформулировал первую теорию электролиза, а в 1818 г. — закон (впоследствии названный его именем), согласно которому фотохимические реакции могут быть вызваны только той частью падающего света, которая поглощается реагирующей системой.

H_3PO_4 образует средние и кислые соли: M_3PO_4 — ортофосфаты, M_2HPO_4 — гидроортофосфаты и MH_2PO_4 — дигидроортофосфаты.

Во всех ортофосфатах щелочных и щелочноземельных элементов присутствуют практически правильные тетраэдры $[\text{PO}_4]$. Большинство ортофосфатов малорастворимы в воде. Растворимы все фосфаты щелочных элементов (кроме Li_3PO_4) и аммония, дигидроортофосфаты других металлов, а также гидроортофосфаты (за исключением гидроортофосфатов щелочноземельных элементов). Малорастворимые ортофосфаты (например, ортофосфат кальция) под действием кислот переходят в более растворимые гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Желтый ортофосфат серебра растворяется не только в минеральных кислотах, но и в жидком аммиаке (благодаря образованию устойчивого аммиаката серебра(I)).

Растворы ортофосфатов и гидроортофосфатов щелочных металлов имеют щелочную среду, а растворы дигидроортофосфатов — кислую (PO_4^{3-} — слабое основание, HPO_4^{2-} — амфолит с преобладанием основных свойств, а H_2PO_4^- — амфолит с преобладанием кислотных свойств). Кислые соли ортофосфорной кислоты термически неустойчивы; при нагревании они разлагаются, отщепляя воду и переходя в дифосфаты и метафосфаты:



Дифосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 6.25) образуется при дегидратации ортофосфорной кислоты (для увеличения скорости реакции ее обычно проводят при повышенной температуре — около 210–310 °C):



поэтому получаемую кислоту часто называют пирофосфорной. Это соединение — четырехосновная кислота; в водном растворе она проявляет более сильные кислотные свойства, чем H_3PO_4 (для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ кон-

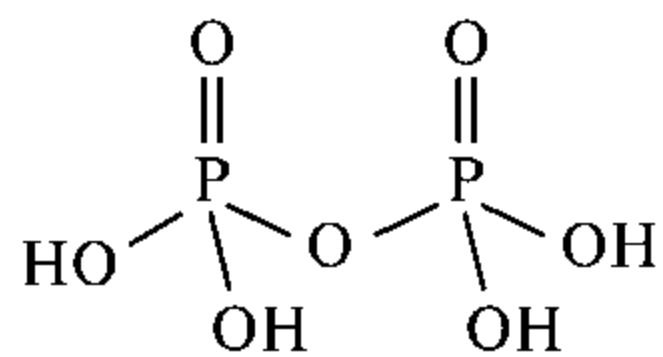
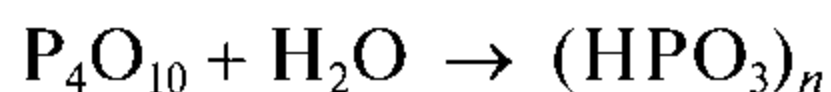


Рис. 6.25. Структурная формула дифосфорной кислоты

станты кислотности имеют порядок $K_{a1} \sim 10^{-1}$, $K_{a2} \sim 10^{-2}$, $K_{a3} \sim 10^{-7}$, $K_{a4} \sim 10^{-10}$). Пирофосфорная кислота образует средние соли $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и два ряда кислых солей: $\text{M}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ и $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Полиметафосфорные кислоты очень разнообразны. Для них можно выделить два ряда: линейные $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($2 < n < \infty$) и циклические $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3-8$; рис. 6.26).

Полиметафосфорные кислоты можно получить гидратацией оксида фосфора(V) или дегидратацией ортофосфорной кислоты (при 350 °C):



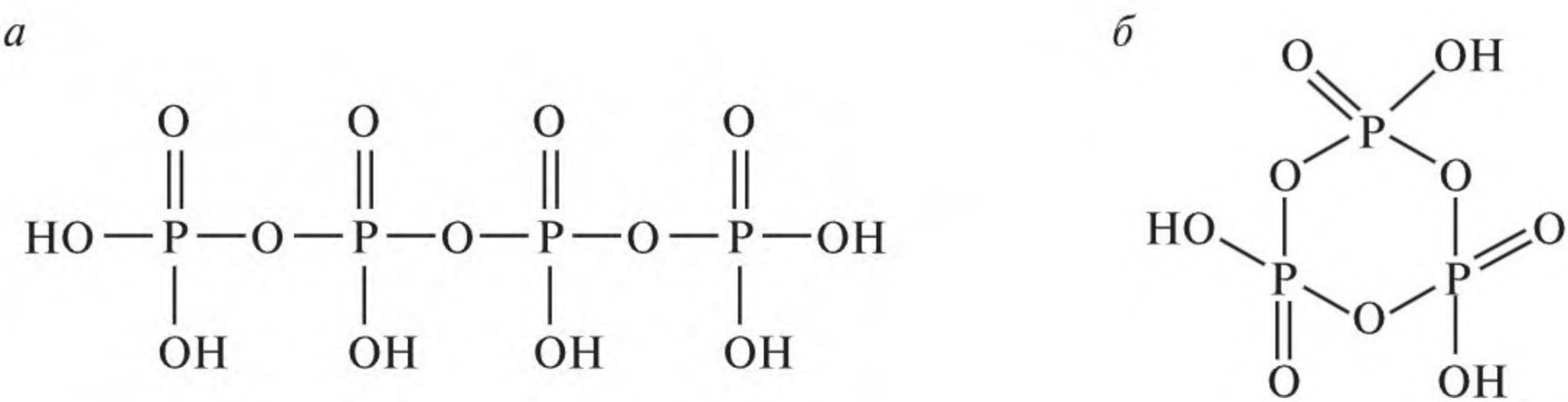


Рис. 6.26. Примеры линейной (а) и циклической (б) полиметафосфорных кислот

Дифосфорная и полиметафосфорные кислоты и их соли — представители изополисоединений⁷⁴: они содержат сложные анионы, которые состоят из цепочек тетраэдров, имеющих общие вершины.

Фосфорные кислоты и их соли содержат фосфор в устойчивой степени окисления +V, поэтому они не проявляют окислительных свойств.

Для различения солей фосфорных кислот используют ряд качественных реакций (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Качественные реакции на орто-, ди- и полиметафосфаты

Реагент	Соль		
	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	(NaPO ₃) _n
AgNO ₃	Выпадает желтый осадок Ag ₃ PO ₄	Выпадает белый кристаллический осадок Ag ₄ P ₂ O ₇	Выпадает белый студенистый осадок AgPO ₃
Zn(CH ₃ COO) ₂	Реакция не идет	Выпадает белый осадок Zn ₂ P ₂ O ₇	Реакция не идет
BaCl ₂ + HCl (10%-й раствор)	Реакция не идет	Реакция не идет	Выпадает белый осадок Ba(PO ₃) ₂
(NH ₄) ₂ MoO ₄ + HNO ₃	Выпадает желтый осадок (NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ · 2H ₂ O	Реакция не идет	Реакция не идет
Раствор белка	Реакция не идет	Реакция не идет	Происходит денатурация белка

⁷⁴ Изополисоединение — это кислота или соль со сложным анионом (полианионом), образованным кислотным оксидом, в котором кислород частично замещен кислотными оксидами того же вида.

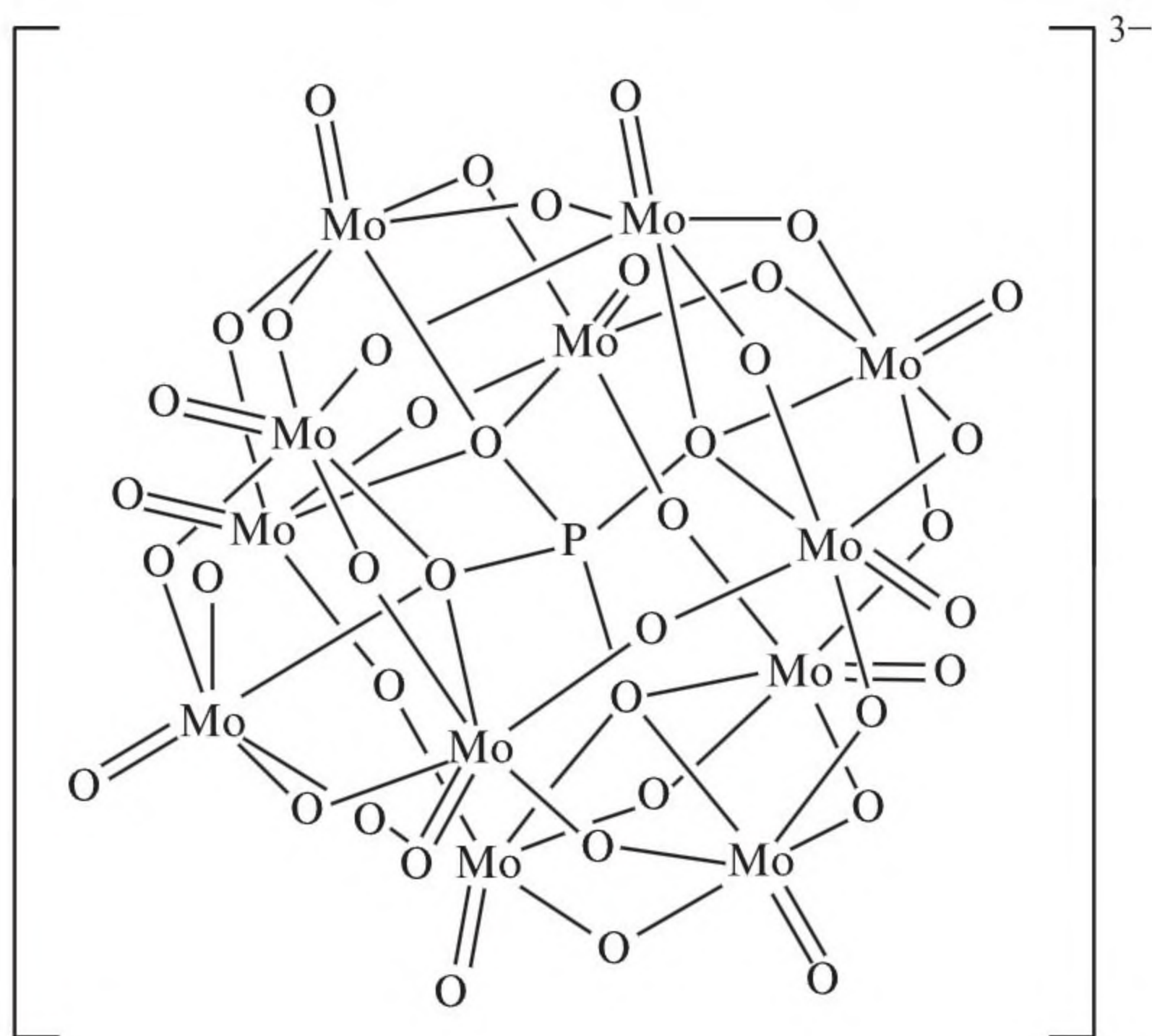


Рис. 6.27. Структурная формула аниона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

Отметим, что при взаимодействии ортофосфатов с молибденовой жидкостью (раствором молибдата аммония в разбавленной азотной кислоте) образуется осадок состава $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это вещество относится к **гетерополисоединениям**⁷⁵; оно содержит анион $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, в котором центральная тетраэдрическая группа $[\text{PO}_4]$ окружена октаэдрами $[\text{MoO}_6]$, объединенными ребрами и вершинами (рис. 6.27).

6.5.4. Галогениды

Фосфор образует три ряда галогенидов: P_2Hal_4 , PHal_3 и PHal_5 . Наиболее интересен ряд пентагалогенидов.

Пентафторид фосфора — молекулярное соединение; при обычных условиях он существует в форме бесцветного газа.

Пентахлорид фосфора в твердом состоянии (при обычных условиях) имеет ионное строение — $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$. В жидкой и газовой фазе (при температуре выше 160°C) это вещество состоит из молекул, а в растворе может вести себя как молекулярное или ионное соединение в зависимости от свойств растворителя. Он бурно реагирует с водой, образуя хлороводородную и ортофосфорную кислоты, но при использовании точно рассчитанного (небольшого) количества воды может превратиться в POCl_3 .

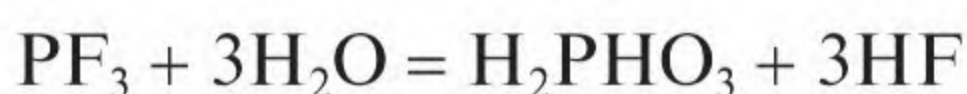
⁷⁵ Гетерополисоединения — это комплексные соединения анионного типа, содержащие во внутренней координационной сфере в качестве лигандов анионы неорганических изополи-кислот (молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых, ниобиевых и др.).

Пентабромид фосфора в кристаллическом состоянии состоит из ионов $[\text{PBr}_4]^+$ и Br^- . При $\sim 100^\circ\text{C}$ PBr_5 испаряется и одновременно полностью диссоциирует на PBr_3 и Br_2 .

Пентаиодид фосфора пока не получен.

Все четыре тригалогенида фосфора — летучие химически активные молекулярные соединения. Трихлорид, трибромид и трииодид образуются при взаимодействии простых веществ, а PF_3 получают взаимодействием PCl_3 с фторирующими агентами.

Трифторид фосфора — бесцветный газ, который очень вреден для человеческого организма, так как образует устойчивый комплекс с гемоглобином крови. Он медленно гидролизуется водой (реакция протекает необратимо):



Трихлорид и трибромид фосфора представляют собой бесцветные жидкости, а трииодид фосфора — красные кристаллы. Эти соединения химически очень активны; они реагируют со многими неорганическими и органическими соединениями и гидролизуются намного легче, чем PF_3 .

Соединения состава P_2NaI_4 были получены сравнительно недавно и поэтому изучены в меньшей степени. Наиболее устойчивое из них — P_2I_4 , который образуется в виде красных игольчатых кристаллов при прямом взаимодействии иода и красного фосфора (при 180°C). Молекула P_2I_4 похожа на молекулу гидразина. В результате его гидролиза образуются различные фосфины и кислоты фосфора.

6.6. Элементы группы VA в природе и технике

6.6.1. Природные формы

Распространенность азота и фосфора на Земле достаточно велика: азот — главная составная часть воздуха, а фосфор входит в состав многих минералов и руд. Кроме того, азот и фосфор входят в состав белков и других жизненно важных веществ, поэтому они имеют большое значение для живых организмов на Земле.

Наиболее распространенный элемент VA-группы — фосфор (0,09%, 12-е место среди всех элементов). Важнейшие фосфорсодержащие минералы: апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})_2$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Крупнейшие залежи апатитовых руд сосредоточены на Кольском полуострове, месторождения фосфоритов — в районе горного хребта Каратау в Казахстане, а также в Марокко, США, Перу и в других странах.

Азот по распространенности на Земле находится на 16-м месте, его содержание в земной коре составляет всего 0,3%. Основные запасы азота находятся в атмосфере, которая на 75,52% по массе (или на 78,09% по объему) состоит из «самородного» азота. В земной коре азот встречается в виде нитратов: нитратина (натриевой, или чилийской, селитры) NaNO_3 и нитрокалита (калийной, или индийской, селитры) KNO_3 . Промышленные месторождения селитр в настоящее время почти полностью выработаны. В атмосфере при грозовых электрических разрядах происходит образование оксидов азота, в связи с чем ежегодно на поверхность Земли выпадает с осадками в среднем 7–8 кг/га «связанного» азота (в виде азотной и азотистой кислот, а также нитрата аммония). Содержание азота в живых организмах достигает 1–10%, причем животные усваивают азот не самостоятельно, а в составе белков растений. Таким образом, биосфера постоянно накапливает связанный азот.

Содержание в земной коре мышьяка, сурьмы и висмута относительно мало (примерно $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}\%$). Эти элементы встречаются в природе в виде сульфидных минералов, таких как реальгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3 , арсенопирит FeAsS , тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, антимонит (сурьмяный блеск) Sb_2S_3 и висмутин (висмутовый блеск) Bi_2S_3 . В небольших количествах мышьяк, сурьму и висмут находят в самородном состоянии, а также в виде природных сплавов или соединений с благородными металлами, например в составе таких редких минералов, как анимикит (сплав Ag и Sb), арсенопалладинит Pd_3As , геверсит PtSb_2 , стибиопалладинит Pd_3Sb .

Мышьяк относится к рассеянным элементам и часто сопутствует сульфидам различных металлов, так же как сурьма и висмут. Поэтому многие металлы, получаемые из сульфидных руд, содержат примесь мышьяка (а также сурьмы и висмута); удаление этих примесей — достаточно сложная технологическая задача. Например, черновую медь подвергают рафинированию (очистке) электролизом. При этом образуются отходы (шламы), из которых в промышленном масштабе добывают мышьяк, сурьму и висмут.

6.6.2. История открытия

Азот был открыт почти одновременно сразу несколькими исследователями. Одним из них был ученик основателя «пневматической химии» Блэка⁷⁶ шотландский естествоиспытатель Резерфорд⁷⁷. В 1772 г.

⁷⁶ БЛЭК Джозеф (1728–1799) — шотландский ученый. Проводил фундаментальные исследования в области «пневматической химии»; внес существенный вклад в изучение тепловых явлений.

⁷⁷ РЕЗЕРФОРД Даниель (1749–1819) — шотландский естествоиспытатель и врач. В 1772 г. обнаружил газ, который не поддерживал дыхание и горение, а также, в отличие от углекислого газа, не поглощался растворами щелочей.

он защитил диссертацию «О фиксируемом воздухе, называемом иначе удушливым», в которой были впервые описаны некоторые химические свойства азота. В том же году Кавендиш² (в Англии) и Шееле³¹ (в Швеции) получили азот, пропуская воздух сначала через раскаленный уголь, а затем через раствор щелочи (для поглощения углекислого газа). Шееле назвал новый газ «испорченным воздухом», а Кавендиш — «мефитическим» (т. е. удушливым). В 1776–1777 гг. Лавуазье³ установил, что 4/5 объема атмосферного воздуха составляет «удушливый газ». Он же назвал новый элемент азотом (*от греч.* «а» — не- и «зоэ» — жизнь). Ранее слово «азот» использовали философы и алхимики Средневековья для обозначения «первичной материи (основы) металлов». В 1790 г. Шапталь⁷⁸ предложил изменить название «азот» на слово «нитроген» (т. е. рождающий селитру); это название стало основой международного названия элемента — nitrogenium.

Фосфор — первый из элементов Периодической системы, для которого точно известна дата открытия: в 1669 г. гамбургский алхимик-любитель Бранд⁷⁹, выпарив около тонны мочи до образования сиропобразной жидкости и подвергнув ее повторной дистилляции, получил тяжелое красное «уринное масло». После перегонки этой жидкости с углем образовался остаток, который после прокаливания превратился в светящуюся пыль — белый фосфор. Название этого элемента происходит *от греч.* «фосфорос» — светносец. В 1777 г. Шееле установил наличие фосфора (в виде фосфата кальция) в костях и рогах животных; он также разработал способ получения фосфора из костей. Позже Лавуазье показал, что белый фосфор — простое вещество.

Несмотря на то что мышьяк, сурьма и висмут считаются редкими элементами, они известны с древних времен. Так, сплавы меди с небольшой добавкой мышьяка использовались еще задолго до нашей эры. Открытие мышьяка в свободном виде обычно приписывают Альберту Великому⁸⁰ (XIII в.). Изменение розового цвета на серебристо-белый при добавлении мышьяка в расплав меди алхимики объясняли превращением меди в серебро и приписывали такую трансмутацию могущественной силе «мужского» элемента мышьяка. Греческое (а также латинское) название мышьяка и, первоначально, его сульфидов — арсеникон — происходит *от греч.* «арсен» — принадлежащий к мужскому роду. Ядовитые свойства мышьяка были обнаружены и изучены уже в первые столетия нашей эры. Русское же название «мышьяк» также известно очень давно; считается, что оно заимствовано из тюркских языков, на которых

⁷⁸ ШАПТАЛЬ Жан-Антуан Клод (1756–1832) — французский химик и государственный деятель. Занимался главным образом прикладной химией.

⁷⁹ БРАНД Хенниг (прибл. 1630–1710) — немецкий алхимик. Пытаясь найти философский камень, в 1669 г. впервые выделил фосфор.

⁸⁰ АЛЬБЕРТ ВЕЛИКИЙ (или св. Альберт, Альберт Кельнский, Альберт фон Больштедт; ок. 1200–1280) — философ, теолог, естествоиспытатель; много занимался химией и алхимией.

мышьяк называли маргумутом (от «мар» — убить и «мут» — мышь). Вероятно, слово «мышьяк» — это искаженное «мышь-яд».

Сурьма также была известна с древности — как в виде простого вещества, так и в составе соединений. Предметы из сурьмы, найденные в Грузии, относятся к первому тысячелетию до нашей эры. В период древнего Вавилонского царства использовалась «сурьмянистая бронза», которая содержала медь, олово, свинец и значительное количество сурьмы. На Ближнем и Среднем Востоке в косметических целях применяли порошкообразный сульфид сурьмы Sb_2S_3 — стимит, сурьма, стиби. Сульфид сурьмы часто путали с сульфидом свинца — например, алхимики называли сурьмяный и свинцовый блеск антимонием. Это название, вероятнее всего, происходит *от греч.* «антимонос» — противник уединения; оно подчеркивает, что природная сурьма всегда встречается вместе с другими минералами. Русское слово «сурьма» (*от тюрк.* «сюрме», названия черной краски для бровей и ресниц) первоначально имело значения «грим», «мазь», «притирание». Несмотря на путаницу в названиях, известно, что уже в алхимический период в Западной Европе умели отделять сурьму и ее соединения от свинца (и его соединений).

Висмут под различными названиями известен в Центральной Европе с XV в. (как в виде металла, так и различных соединений). В то время висмут широко применяли в составе сплавов, а его соли — в медицине и косметике (например, основные соли висмута называли испанскими белилами). О выделении этого металла в свободном виде писали в своих сочинениях алхимик Валентин⁸¹ и врач Агрикола⁸². Вплоть до XVIII в. этот металл путали со свинцом, оловом и сурьмой. Химическая индивидуальность висмута была установлена Поттом⁸³ в 1739 г. Скорее всего, название элемента произошло *от нем.* *weisse mutter* — белое вещество, белая материя.

В феврале 2004 г. было сообщено о получении двух изотопов 115-го элемента: трех ядер с массовым числом 288 и одного ядра с массовым числом 287. Исследования проводились в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия) совместно с Ливерморской национальной лабораторией (США). В последующие годы был также получен изотоп-289. Элемент получил название «московий» (Moscovium, Mc) в честь Московской области, где находится Объединенный институт ядерных исследований.

⁸¹ ВАСИЛИЙ ВАЛЕНТИН — алхимик, живший в XIV или XV в. Получил широкую известность благодаря своим трактатам.

⁸² АГРИКОЛА (латинизированное имя Георга Бауэра) (1490 или 1494–1555) — немецкий врач, металлург и минералог. Главный труд «О горном деле и металлургии в 12 книгах» более двух веков служил основным руководством по технике горного дела, металлургии и пробирному искусству.

⁸³ ПОТТ Иоганн Генрих (1692–1777) — немецкий врач и химик.

6.6.3. Применение

Большое количество азота расходуется на промышленный синтез аммиака, который используется во многих областях, а также служит сырьем для получения азотной кислоты и других азотсодержащих продуктов. Кроме того, азот применяют для создания инертной атмосферы в химии и металлургии.

Азотная кислота — важнейший продукт химической промышленности; она используется для получения удобрений, взрывчатых веществ, окислителей ракетного топлива, красителей, консервантов, лекарственных средств и т. д. Находят применение также соли аммония — например, гидрокарбонат аммония используется в кондитерском деле в качестве разрыхлителя теста.

Соединения фосфора также производятся в больших количествах, так как они широко применяются в хозяйственной деятельности человека. Красный фосфор используют в производстве спичек и зажигательных смесей, сульфиды фосфора — для получения пластификаторов, присадок к маслам, фармацевтических средств. Кислородные соединения фосфора (фосфаты) применяют в качестве фосфорных удобрений, умягчителей воды (в моющих средствах), электролитов для фосфатирования поверхности металлов, а также в составе лекарственных средств. Органические производные фосфора входят в состав распространенных инсектицидов (например, хлорофоса), химических средств защиты растений, экстрагентов органических и неорганических веществ.

Мышьяк и сурьма используются в основном в составе сплавов со свинцом (а также, в меньшей степени, с другими металлами). Интерметаллические соединения этих элементов с алюминием, галлием и индием применяют в качестве полупроводников.

Висмут используется главным образом в фармацевтике, а также в металлургии (в качестве компонента легкоплавких сплавов и различных металлургических добавок).

6.6.4. Биологическое значение

Азот входит в состав большинства биологически активных веществ — прежде всего аминокислот и нуклеиновых кислот. Он играет важную роль в регулировании многих биологических процессов; по содержанию в человеческом организме (2,65%) относится к макроэлементам.

Почти все растения получают азот из почвы; некоторые из них способны усваивать атмосферный азот благодаря деятельности клубеньковых бактерий. В связи с постепенным извлечением почвенного

азота необходимо восполнять его запасы внесением азотных удобрений (нитратов, мочевины, аммиака, аммонийных солей). Человек и животные получают белковые соединения азота с пищей.

Азот слабо растворяется в воде (1,5 мл/100 г при 20 °C). Во время работы под водой, при вдыхании атмосферного воздуха под высоким давлением, кровь насыщается азотом; при последующем снижении давления при подъеме на поверхность пузырьки азота выделяются непосредственно внутри кровеносных сосудов и могут их закупорить (начинается кессонная болезнь). Поэтому в дыхательных смесях для работы на большой глубине азот заменяют гелием.

Газообразный аммиак в небольшом количестве оказывает возбуждающее действие на дыхательные центры, а в больших дозах вызывает удушье.

Оксид диазота («веселящий газ») используется в медицине для наркоза.

Высшие оксиды азота в атмосфере вызывают «кислотные дожди», которые повреждают растительность и животный мир.

Фосфор, как и азот, относится к числу макроэлементов. Фосфат кальция формирует зубы и костный скелет. Кроме того, фосфор входит в состав многих белков. Фосфорсодержащие белки обеспечивают энергетический обмен во всех живых организмах. С биологической точки зрения крайне важную роль играют аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) — производные дифосфорной ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и трифосфорной ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) кислот соответственно.

Одна из основных буферных систем крови — фосфатная; с ее помощью осуществляются многие реакции биосинтеза, сопровождающиеся переносом фосфатных групп от высокоэнергетического акцептора к низкоэнергетическому. Сахарá и жирные кислоты могут быть использованы в качестве источников энергии только после предварительного фосфорилирования. Поэтому живые организмы не могут обходиться без фосфора.

Препараты на основе фосфора широко используются в медицинской практике. Например фосфат-цемент является одним из основных материалов в стоматологии.

Фосфорорганические соединения — сильные нервно-паралитические яды, поэтому они входят в состав многих боевых отравляющих веществ. В сельском хозяйстве соединения фосфора используются в качестве минеральных удобрений.

Белый фосфор очень токсичен — он хорошо растворяется в жирах и, следовательно, проникает через мембраны клеток. Для взрослого человека доза фосфора, равная ~0,1 г, считается смертельной. Красный фосфор нерастворим в жирах и поэтому нетоксичен.

Мышьяк и практически все его соединения — сильные яды.

Кислородсодержащие соединения сурьмы и висмута входят в состав некоторых лекарственных препаратов для наружного применения.

Вопросы

6.1. Приведите примеры природных неорганических соединений фосфора и сделайте вывод о наиболее устойчивой степени окисления этого элемента. Какими свойствами должны обладать соединения, в которых фосфор имеет другие степени окисления?

6.2. Приведите формулы и названия мышьяксодержащих минералов. Напишите уравнения реакций, протекающих при обжиге минералов реальгар и аурипигмент. Почему цинк, свинец, висмут и другие металлы, получаемые из сульфидных руд, всегда содержат примесь мышьяка?

6.3. При нагревании минерала арсенопирита FeAsS без доступа воздуха образуются сульфид железа(II) и мышьяк. Подумайте, почему в свободном состоянии выделяется именно мышьяк, а не сера (в этом случае было бы возможно образование второго продукта Fe_3As_2) или железо (с образованием второго продукта As_2S_3).

6.4. Какие частицы присутствуют в жидком аммиаке? Назовите эти частицы и охарактеризуйте их пространственное строение.

6.5. Исходя из принципа Ле Шателье, укажите оптимальные условия (температуру и давление), обеспечивающие увеличение практического выхода аммиака при его прямом синтезе из азота и водорода. Объясните, почему в реальных условиях промышленный процесс проводят при температуре 450–500 °С и используют катализатор.

6.6. В чем заключаются химико-технологические преимущества получения аммиака гидролизом нитридов металлов (например, Mg_3N_2) по сравнению с прямым синтезом из N_2 и H_2 ? Какие недостатки гидролитического метода получения аммиака препятствуют его широкому применению в промышленности?

6.7. Можно ли концентрированный раствор гидрата аммиака считать также разбавленным раствором гидроксида аммония (для ответа используйте справочные данные)? Чем можно подтвердить бóльшую устойчивость в твердом состоянии реального гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с гипотетическим ионным веществом $(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)$?

6.8. Какова геометрическая форма молекулы гидразина? Почему температуры плавления и кипения гидразина значительно выше, чем у дифосфана P_2H_4 ? Составьте уравнение автопротолиза жидкого гидразина и назовите продукты реакции.

6.9. Смесь гидразина N_2H_4 и его органического производного N,N-диметилгидразина $N(CH_3)_2-NH_2$ используется в качестве ракетного топлива. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции окисления компонентов этой смеси в атмосфере кислорода и укажите функцию азотсодержащих веществ в этом превращении.

6.10. Как известно, вещество состава HNO_2 имеет две таутомерные формы; одна из них — $HONO$ — азотистая кислота. Как можно назвать вторую форму — $N(H)O_2$? Изобразите пространственное строение обеих таутомерных форм. Какая из них более симметричная? Подумайте, почему одна из форм не проявляет в водном растворе кислотных свойств.

6.11. Оцените по правилу Полинга силу кислот $H_2N_2O_2$, HNO_2 , HNO_3 и H_3NO_4 в водном растворе. Назовите эти кислоты и составьте уравнения реакций их гидролиза.

6.12. Смесь концентрированной азидоводородной и хлороводородной кислот, подобно царской водке, переводит в раствор золото и платину. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите окислители и восстановители.

6.13. Спектральными методами было доказано, что фосфорноватистая кислота H_3PO_2 — кислородсодержащая кислота фосфора(I) — существует в виде двух таутомерных форм: фосфонистой кислоты $H_2(PHO_2)$ и фосфиновой кислоты $H(PH_2O_2)$. Изобразите их пространственное строение и подумайте, почему вторая форма более предпочтительна.

6.14. Установлено, что в водном растворе существуют две таутомерные формы фосфористой кислоты H_3PO_3 (кислородсодержащей кислоты фосфора(III)): фосфоновая кислота $H_2(PHO_3)$ и содержащийся в следовых количествах гидроксид фосфора(III) $P(OH)_3$. Изобразите пространственное строение обеих молекул и укажите причины, по которым преобладает первая форма.

6.15. Приведите уравнение реакции лабораторного способа получения ортофосфорной кислоты из красного фосфора и концентрированной азотной кислоты.

6.16. В водном растворе над осадком гидратированного Sb_2O_5 существуют частицы состава $[Sb(H_2O)(OH)_5]$, которые проявляют кислотные свойства. Составьте уравнение соответствующей реакции и укажите способы смещения гетерогенного равновесия: а) в сторону раствора; б) в сторону осадка. Назовите все частицы, присутствующие в растворе (кроме воды).

7 Элементы группы VIA (16): O, S, Se, Te, Po, Lv

7.1. Общая характеристика

7.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы кислород, сера, селен, теллур, полоний и ливерморий составляют VIA-группу (16-ю группу) таблицы Д. И. Менделеева. В природе сера, селен и теллур чаще всего сосредоточены в минералах меди и других так называемых халькофильных элементов. Групповое название этих элементов — **халькогены** (*от греч.* «халькос» — медь и «генос» — рожденный; такое же происхождение имеют названия некоторых минералов меди, например халькозин Cu_2S и халькопирит CuFeS_2). К халькогенам относят также кислород (хотя иногда его рассматривают отдельно).

Последний энергетический уровень атомов рассматриваемых элементов имеет электронную конфигурацию ns^2np^4 (табл. 7.1). Хорошо изученный элемент VIA-группы, находящийся в 6-м периоде, — полоний — существенно отличается по свойствам от серы, селена и теллура. Это характерно для всех групп *p*-элементов.

Кислород имеет три стабильных изотопа, среди которых наиболее распространен ^{16}O . Содержание изотопов ^{17}O и ^{18}O равно 0,038% и 0,200% соответственно.

У серы существует четыре стабильных изотопа. Наиболее распространен изотоп ^{32}S ; содержание ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S составляет 0,75%, 4,21% и 0,02% соответственно.

Считается, что селен имеет шесть стабильных изотопов, однако один из них, самый тяжелый изотоп ^{82}Se (8,73%), является не стабильным, а долгоживущим радиоактивным изотопом с периодом полураспада $1,4 \cdot 10^{20}$ лет.

Теллур имеет 8 стабильных изотопов; стабильных изотопов полония и ливермория не существует.

Изотопы ^{17}O , ^{33}S , ^{77}Se , ^{123}Te и ^{125}Te обладают ядерным спином, что дает возможность использовать их в исследованиях методом ядерного магнитного резонанса.

Таблица 7.1

Свойства атомов элементов группы VIA

	O	S	Se	Te	Po
Электронная формула	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
Атомный радиус, пм	73–74	103	140	160	164
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	1314	999	941	869	813
Электроотрицательность по Полингу	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	3,50	2,60	2,48	2,02	1,76

7.1.2. Свойства атомов

Кислород по электроотрицательности уступает только фтору — наиболее электроотрицательному элементу Периодической системы, не считая благородных газов. Исходя из значений электроотрицательности, кислород и серу можно отнести к неметаллам, а селен, теллур и полоний — к амфотерным элементам с преобладанием неметаллических (Se, Te) или металлических (Po) свойств.

Характерная степень окисления всех рассматриваемых элементов равна $-II$; она реализуется при присоединении к атому халькогена двух электронов и образовании устойчивой 8-электронной конфигурации (ns^2np^6). Однако наиболее устойчива эта степень окисления только для кислорода (рис. 7.1). Также кислород может иметь степени окисления $-I$ (в пероксиде водорода), $+I$ и $+II$ (в соединениях с фтором состава O_2F_2 и OF_2 соответственно). Остальные элементы VIA -группы проявляют в соединениях степени окисления $-II$, $+IV$ и $+VI$, причем для серы наиболее устойчива степень окисления $+VI$, а для остальных элементов (кроме полония) — $+IV$. Для полония наиболее устойчива степень окисления $+II$, которая не характерна для остальных элементов VIA -группы.

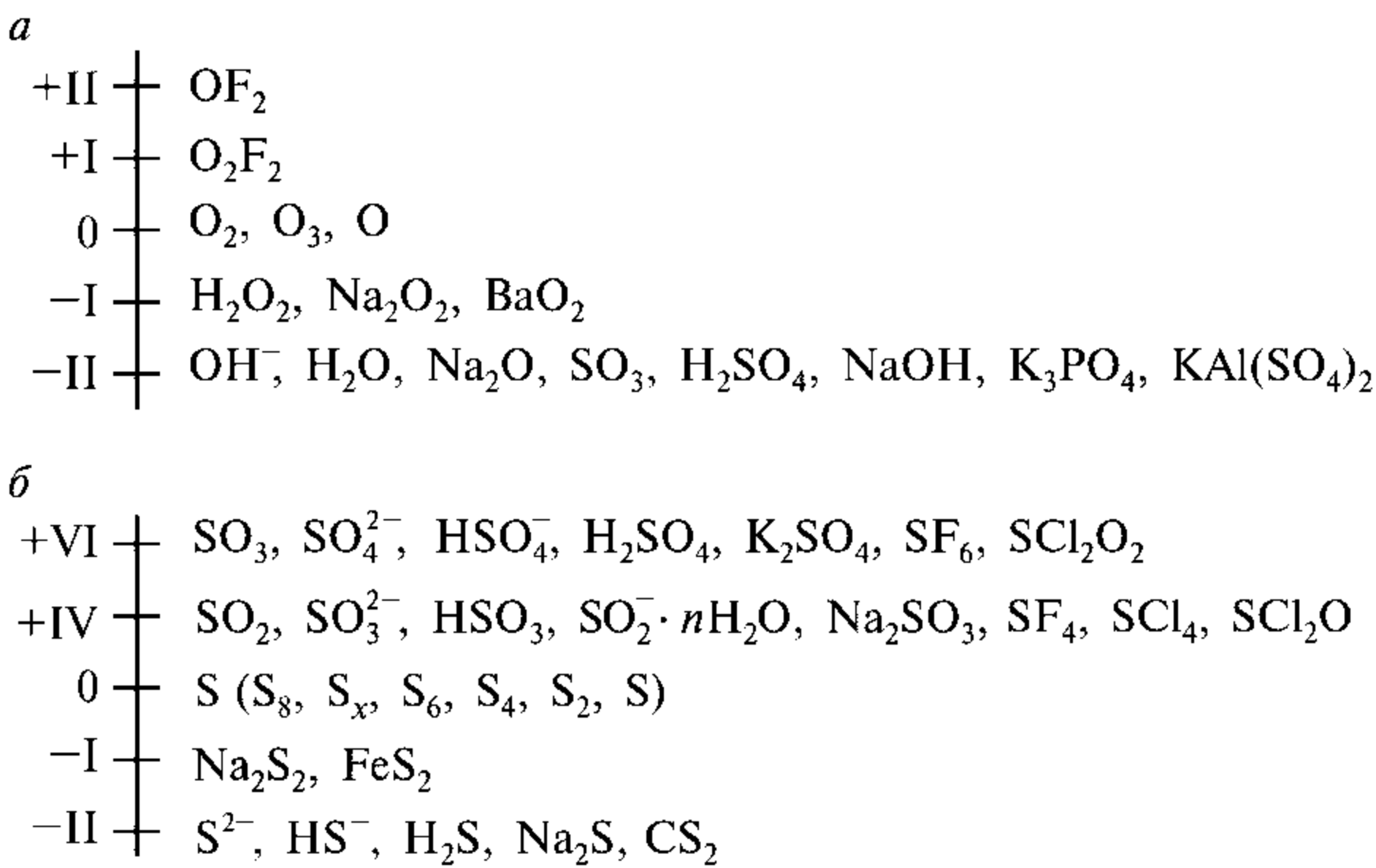


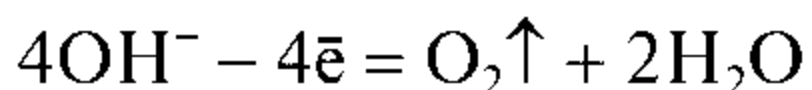
Рис. 7.1. Шкала степеней окисления кислорода (а) и серы (б)

7.2. Простые вещества

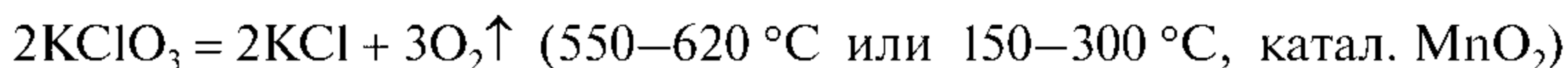
7.2.1. Получение

Кислород в промышленности получают из воздуха. В лаборатории O₂ получают электролизом водных растворов; наиболее чистый газ образуется при электролизе 30%-го раствора гидроксида калия с

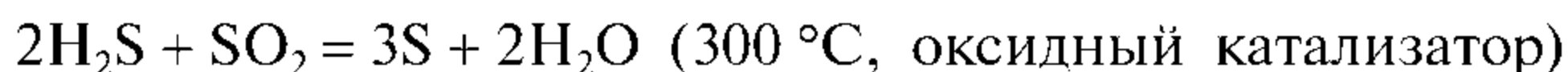
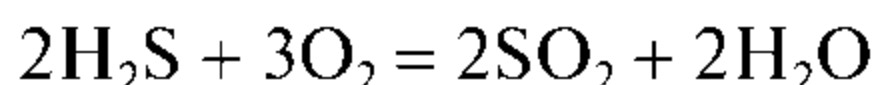
использованием никелевых электродов. Кислород выделяется на аноде:



Кроме того, часто проводят каталитическое разложение пероксида водорода, а также термическое разложение кислородсодержащих солей:



Один из основных источников серы — природный газ, который содержит сероводород. После отделения сероводорода 1/3 его количества сжигают, а продукт сжигания (диоксид серы) восстанавливают оставшимся сероводородом:



Селен и теллур выделяют из шламов после электролитической очистки меди:



При подкислении образовавшегося раствора селенитов и теллуридов в осадок выпадает диоксид теллура, который затем под действием щелочи снова переводят в теллурит, а полученный раствор подвергают электролизу. Селенистую кислоту восстанавливают до селена взаимодействием с диоксидом серы.

7.2.2. Физические свойства

Для большинства элементов VIA-группы характерна аллотропия. Простые вещества этой группы (табл. 7.2) существуют в виде нескольких модификаций (за исключением теллура), которые различаются молекулярным составом.

Аллотропные модификации кислорода — диоксиген и озон (трикислород).

Для серы известно гораздо больше различных форм: октасера S_8 , молекулы которой входят в состав ромбической (α) и моноклинной (β) кристаллических модификаций серы, гексасера S_6 , тетрасера S_4 и др., а также полимерная S_x , которая существует в виде пластической серы. При высоких температурах в газовой фазе присутствуют молекулы дисеры S_2 .

Селен имеет 8 модификаций. Три красные полиморфные модификации (α , β , γ) состоят из циклических молекул Se_8 и различаются упаковкой этих циклов в кристалле. Серый («металлический») селен состоит из спиральных полимерных цепочек. Стекловидный черный селен обладает сложной нерегулярной структурой. Известны также формы, состоящие из циклических молекул, которые содержат 6–7 атомов селена.

Теллур имеет только одну кристаллическую модификацию, которая представляет собой сетку из спиральных цепочек (аналогичных цепочкам в сером селене).

Полоний может существовать в двух модификациях; внешне они не различаются, это серебристо-белые кристаллы с металлическим блеском и высокой электропроводностью.

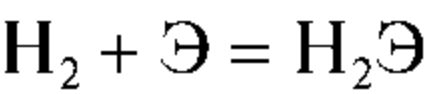
Таблица 7.2

Некоторые физические свойства кислорода, серы, селена, теллура и полония

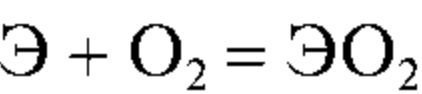
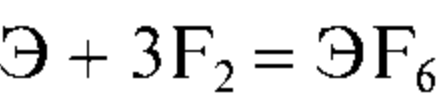
	O_2	$\alpha\text{-S}_8$	$\alpha\text{-Se}_8$	Te	$\alpha\text{-Po}$
Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	–219	113	217	452	246–254
Т. кип., $^{\circ}\text{C}$	–184	445	685	990	962
ρ , г/см ³	1,3 (при –220 $^{\circ}\text{C}$)	2,069	4,389	6,25	9,142

7.2.3. Химические свойства

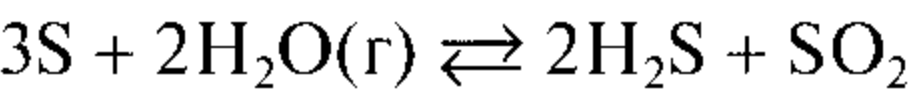
С простыми веществами, образованными атомами менее электроотрицательных элементов, халькогены образуют халькогениды. Например, все они реагируют с водородом (при температуре выше 200 $^{\circ}\text{C}$ или в присутствии катализатора):



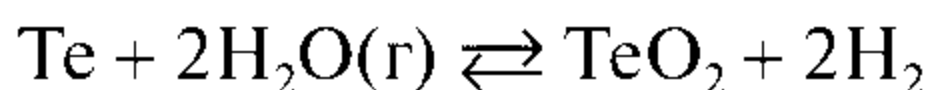
В то же время все халькогены окисляются более электроотрицательными элементами до положительных степеней окисления, например:



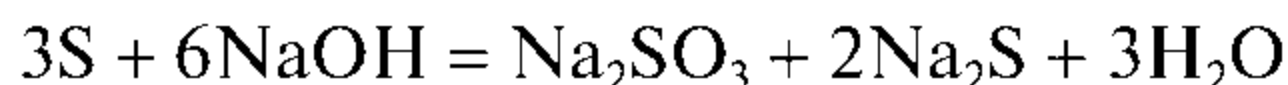
Простые вещества элементов VIA-группы (кроме Po) в обычных условиях не реагируют с водой и кислотами-неокислителями. При высоких температурах сера подвергается дисмутации в атмосфере водяного пара:



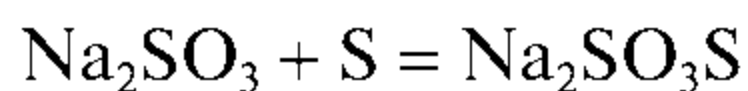
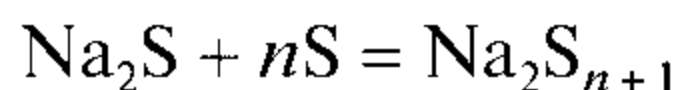
Селен и теллур в тех же условиях восстанавливают водород из воды (подобно металлам) и окисляются до SeO_2 и TeO_2 :



В щелочной среде сера, селен и теллур, как и многие другие неметаллы (например, бром или фосфор), подвергаются дисмутации, переходя в степени окисления $-II$ и $+IV$. Например, сера превращается в сульфид- и сульфит-ионы:



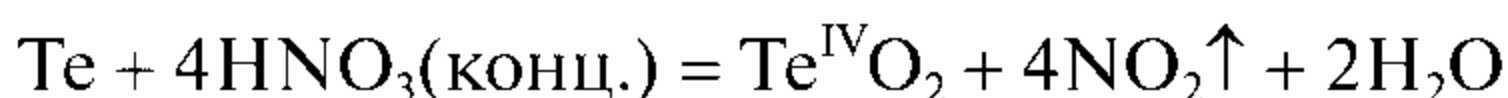
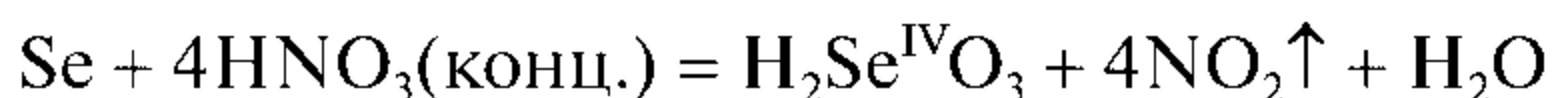
В ходе этого процесса сера начинает взаимодействовать с продуктами реакции, в результате чего в растворе появляются полисульфидные ионы S_{n+1}^{2-} и тиосульфат-ионы SO_3S^{2-} :



Полоний легко переходит в раствор под действием кислот-неокислителей, анионы которых могут выступать в роли лигандов (например, HF или HCl):



С кислотами-окислителями реагируют все элементы VIA-группы, за исключением кислорода, при этом они окисляются до своих наиболее устойчивых степеней окисления:



Полоний взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами с образованием $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ соответственно.

7.3. Соединения

7.3.1. Водородные соединения

Аномальные физические свойства воды (табл. 7.3) обусловлены наличием достаточно прочных водородных связей между ее молекулами.

Термическая устойчивость водородных соединений элементов VIA-группы в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ уменьшается, а восстановительные свойства усиливаются. Из значений энергии Гиббса образования халькогеноводородов видно, что воду и сероводород ($\Delta_f G^\circ < 0$) можно получить прямым синтезом из простых веществ, тогда как селеноводород и теллуrowодород — нельзя ($\Delta_f G^\circ > 0$).

В водном растворе сероводород, селеноводород и теллуrowодород — слабые двухосновные кислоты; сила кислот от H_2S к H_2Te увеличивается. Концентрация ионов S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} в их растворах очень низкая (например, в насыщенном растворе сероводорода концентрация сульфид-ионов составляет примерно $1,23 \cdot 10^{-13}$ моль/л). В водных растворах их солей — сульфидов, селенидов и теллуридов щелочных металлов — среда щелочная из-за гидролиза.

Таблица 7.3

Свойства водородных соединений халькогенов

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Т. пл., °C	0	−86	−66	−51
Т. кип., °C	100	−60	−41	−4
$\varphi^\circ(\text{Э}/\text{H}_2\text{Э})$, В	+1,23	+0,14	−0,08	−0,72
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	−229	−34	+16	+85
$K_a(\text{H}_2\text{Э}/\text{HЭ}^-)$ (водный раствор)	—	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$
$K_a(\text{HЭ}^-/\text{Э}^{2-})$ (водный раствор)	—	$1,23 \cdot 10^{-13}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$6,76 \cdot 10^{-13}$

7.3.2. Кислородные соединения

Сера, селен и теллур образуют оксиды состава ЭO_2 и ЭO_3 .

Диоксид серы — бесцветный газ, который сохраняет молекулярное строение и в конденсированном состоянии; температуры плавления и кипения равны −75,5 и −10,0 °C соответственно. Молекула SO_2 нелинейная (атом серы в ней находится в состоянии sp^2 -гибридизации; его координационное число равно двум).

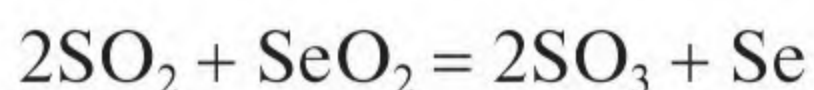
Диоксид селена — белое твердое вещество, которое в запаянной ампуле плавится при 340 °C, а при атмосферном давлении возгоняется (при 315 °C). В твердом состоянии диоксид селена имеет полимерное строение с мостиковыми атомами кислорода ($\text{КЧ} = 3$).

Диоксид теллура существует в виде двух модификаций — желтых или бесцветных кристаллов. Обе модификации имеют полимерное строение. Они состоят из фрагментов $\{\text{:TeO}_4\}$, которые имеют геометрию незавершенной тригональной бипирамиды (дисфеноида) и соединены друг с другом через вершины, а также (в одной из мо-

дификаций) ребрами. При 733 °С диоксид теллура превращается в красную жидкость.

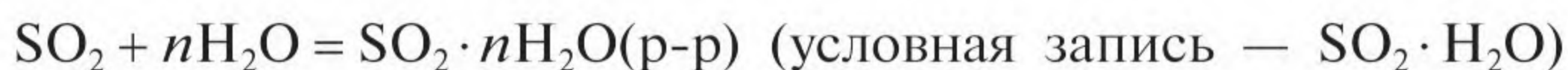
Кристаллическая решетка диоксида полония относится к структурному типу флюорита; для полония КЧ = 8. Таким образом, от серы к полонию значение координационного числа закономерно увеличивается.

Все перечисленные диоксиды можно получить прямым взаимодействием простых веществ. Устойчивость этих оксидов в ряду сера—селен—теллур повышается, а их кислотные и восстановительные свойства ослабевают. В частности, SO_2 более сильный восстановитель, чем SeO_2 , что наглядно проявляется в реакции



Эта реакция лежит в основе промышленного способа получения селена.

Газообразный диоксид серы хорошо растворим в воде. В водном растворе этого соединения, называемого сернистой кислотой, присутствуют разнообразные гидраты:



Молекулы H_2SO_3 были обнаружены только в газообразном состоянии (с помощью масс-спектрометрии). Существование молекул H_2SO_3 в водном растворе не доказано. Неионизированная кислота в водном растворе диоксида серы существует лишь при очень низких концентрациях.

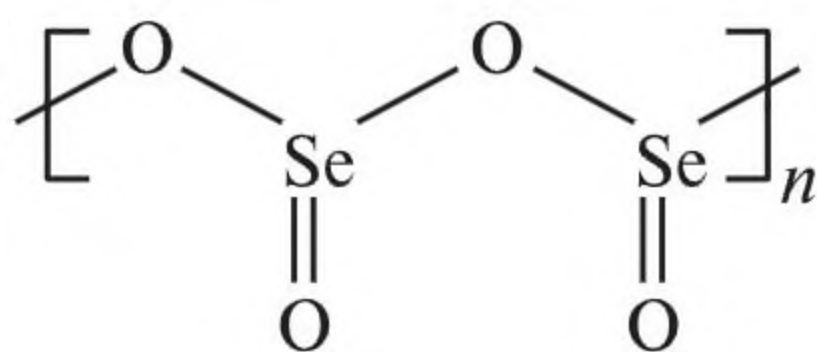
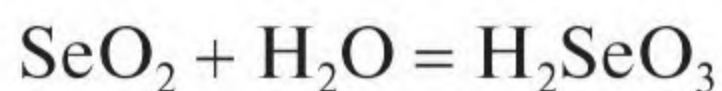
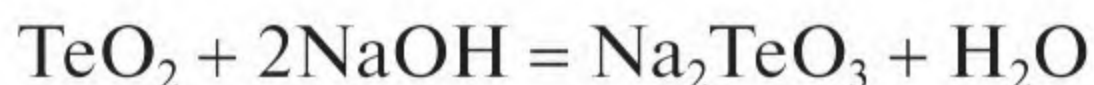
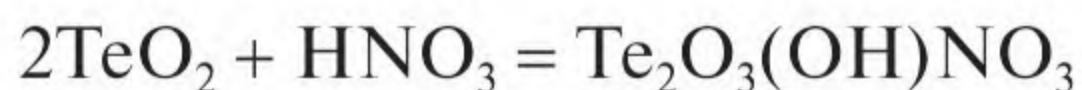


Рис. 7.2. Структурная формула диоксида селена

Диоксид селена (рис. 7.2) хорошо растворяется в воде, превращаясь в селенистую кислоту:



Амфотерный диоксид теллура малорастворим в воде и не реагирует с ней. При взаимодействии с водными растворами кислот и щелочей этот оксид переходит в растворимые соли, например:



Диоксид полония также относится к амфотерным, однако он более основен.

Таблица 7.4

Кислородные кислоты серы, селена и теллура

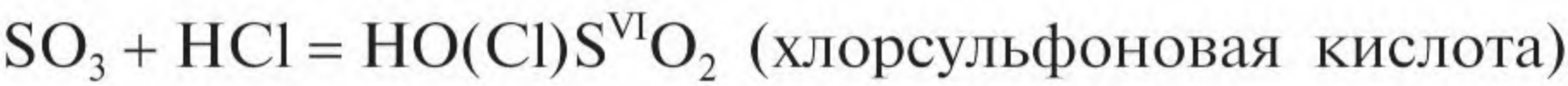
Степень окисления	S	Se	Te
+IV	SO ₂ ·nH ₂ O (слабая кислота)	H ₂ SeO ₃ (слабая кислота)	TeO ₂ ·H ₂ O (амфотерный с преобладанием кислотных свойств)
+VI	H ₂ SO ₄ (сильная кислота)	H ₂ SeO ₄ (сильная кислота)	H ₆ TeO ₆ (слабая кислота)

В качестве гидроксидов кислотным оксидам ЭО₂ соответствуют слабые кислоты SO₂·nH₂O (гидрат диоксида серы), H₂SeO₃ (селенистая кислота) и H₂TeO₃ (теллуристая кислота). Структура H₂TeO₃ неизвестна; ее часто представляют в виде гидрата диоксида теллура (табл. 7.4).

Устойчивость оксидов халькогенов в степени окисления +VI от серы к теллуру изменяется немонотонно. Так, триоксиды серы и теллура разлагаются на соответствующий диоксид и кислород только при нагревании выше 400 °С, а триоксид селена устойчив при температуре не выше 185 °С.

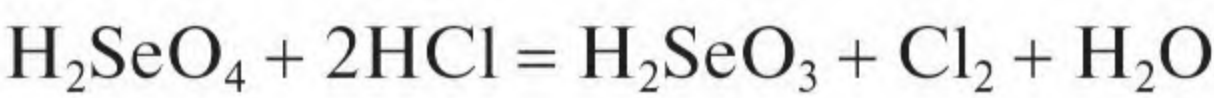
Триоксидам серы, селена и теллура отвечают сильные кислоты H₂SO₄ (серная), H₂SeO₄ (селеновая), слабая кислота H₆TeO₆ (ортотеллуровая), а также неустойчивая (H₂TeO₄)_n (полиметателлуровая).

Кислородные соединения серы, селена и теллура в степени окисления +VI (ЭО₃) проявляют окислительные свойства, причем самые сильные окислители — соединения селена. Это хорошо видно на примере реакций рассматриваемых оксидов с хлором:

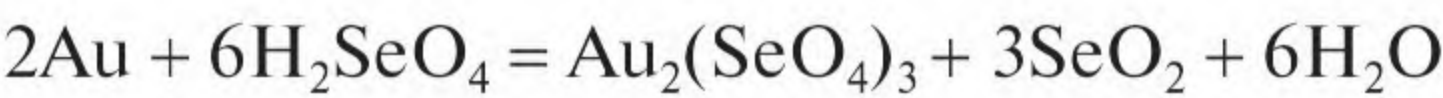


Стандартные потенциалы E° для пар SO₄²⁻/SO₂, SeO₄²⁻/H₂SeO₃ и H₆TeO₆/TeO₂·H₂O равны 0,16, 1,15 и 1,04 В соответственно.

Концентрированная селеновая кислота, в отличие от серной, окисляет хлорид-ионы:

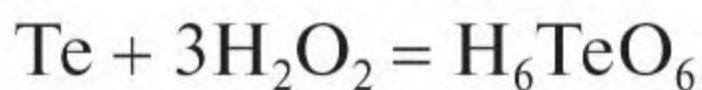


и переводит в раствор даже благородные металлы, например золото:



Окислительные свойства триоксида теллура TeO₃ значительно слабее. Кристаллический TeO₃ практически не взаимодействует с водой.

Аморфный TeO_3 медленно реагирует с горячей водой (образуя ортотеллуровую кислоту H_6TeO_6) и с концентрированными растворами щелочей (при этом образуются кислые соли — ортотеллулаты, например $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$). Ортотеллуровую кислоту можно получить также обработкой теллура пероксидом водорода:



При нагревании до 160°C ортотеллуровая кислота превращается в полиметателлуровую $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$.

7.3.3. Халькогениды металлов

Халькогены легко реагируют с большинством металлов, образуя бинарные халькогениды. Такие соединения очень устойчивы; они достаточно часто встречаются в природе.

Халькогениды щелочных и щелочноземельных элементов могут рассматриваться как соли халькогеноводородных кислот. Эти соединения бесцветны, хорошо растворяются в воде и обратимо гидролизуются. Селениды и теллуриды легко окисляются до простых веществ.

Халькогениды менее активных металлов (например, алюминия) гидролизуются необратимо. Действие сульфида натрия на раствор, содержащий катионы таких элементов, вызывает осаждение осадка гидроксида и выделение сероводорода.

Многие халькогениды переходных элементов — нестехиометрические соединения. Некоторые из них (селениды и теллуриды) относят к металлическим сплавам или интерметаллическим соединениям.

Полихалькогениды, образованные атомами серы, достаточно устойчивы и, соответственно, нередко встречаются в природе (например, пирит FeS_2). Полиселениды и полителлуриды неустойчивы и легко окисляются на воздухе.

Среди халькогенидов есть и электрические изоляторы, и полупроводники, и проводники с металлической проводимостью, и сверхпроводники. Различаются они и по магнитным свойствам.

7.4. Особенности химии кислорода

7.4.1. Простое вещество

Для кислорода известны две молекулярные аллотропные формы — диоксигород O_2 (который в твердом виде образует три полиморфные модификации) и триоксигород (озон) O_3 .

Кислород O_2 в обычных условиях — газ без цвета, запаха и вкуса. Жидкий кислород — подвижная голубоватая жидкость. В твердом состоянии O_2 имеет синий цвет. Во всех агрегатных состояниях диоксиген парамагнитен, поскольку на π -разрыхляющих орбиталях его молекул находятся два неспаренных электрона (рис. 7.3). Молекулы O_2 в заметной степени распадаются на атомы только при температуре выше 2000°C . Этот газ растворяется в воде лучше, чем азот и водород; уникально высока растворимость O_2 во фторуглеродных жидкостях, например в перфтордекалине $C_{10}F_{18}$. Это свойство кислорода используется, например, в искусственных заменителях крови (российскими учеными разработана так называемая «голубая кровь», которая широко применяется в медицинской практике). При высокой температуре O_2 хорошо растворяется в благородных металлах (однако непосредственно с ними не реагирует). Так, при 450°C в 1 см^3 золота и платины растворяется 77 и 48 см^3 кислорода соответственно.

Кислород образует соединения со всеми элементами Периодической системы, кроме гелия, неона, аргона и криптона. Однако диоксиген способен непосредственно взаимодействовать далеко не со всеми простыми веществами. Так, при комнатной температуре он активно реагирует только с белым фосфором, щелочными и щелочно-земельными металлами. Большинство реакций O_2 с другими простыми веществами требуют предварительного нагревания, облучения или внесения катализатора. Галогены в виде простых веществ (кроме F_2) не реагируют с диоксигеном даже при нагревании; азот вступает в реакцию только при температуре выше 3000°C . Существенное увеличение окислительной способности O_2 при нагревании объясняется разрыхлением связи $O—O$ в молекуле диоксигена. В виде простого вещества O_2 не реагирует также с Ag , Au , платиновыми металлами (кроме Os и Ir).

Озон O_3 (от греч. «озеин» — нюхать) — голубой газ с резким запахом; в жидком состоянии это вещество темно-голубое, в твердом — темно-фиолетовое; плавится при -193°C и кипит при -112°C . Озон взрывоопасен и ядовит. Молекула O_3 имеет угловую форму (рис. 7.4), которая соответствует sp^2 -гибридизации орбиталей атома кислорода, образуя незавершенный треугольник. Молекула озона полярна (дипольный момент равен $0,52\text{ Д}$) и диамагнитна (не содержит неспаренных электронов).

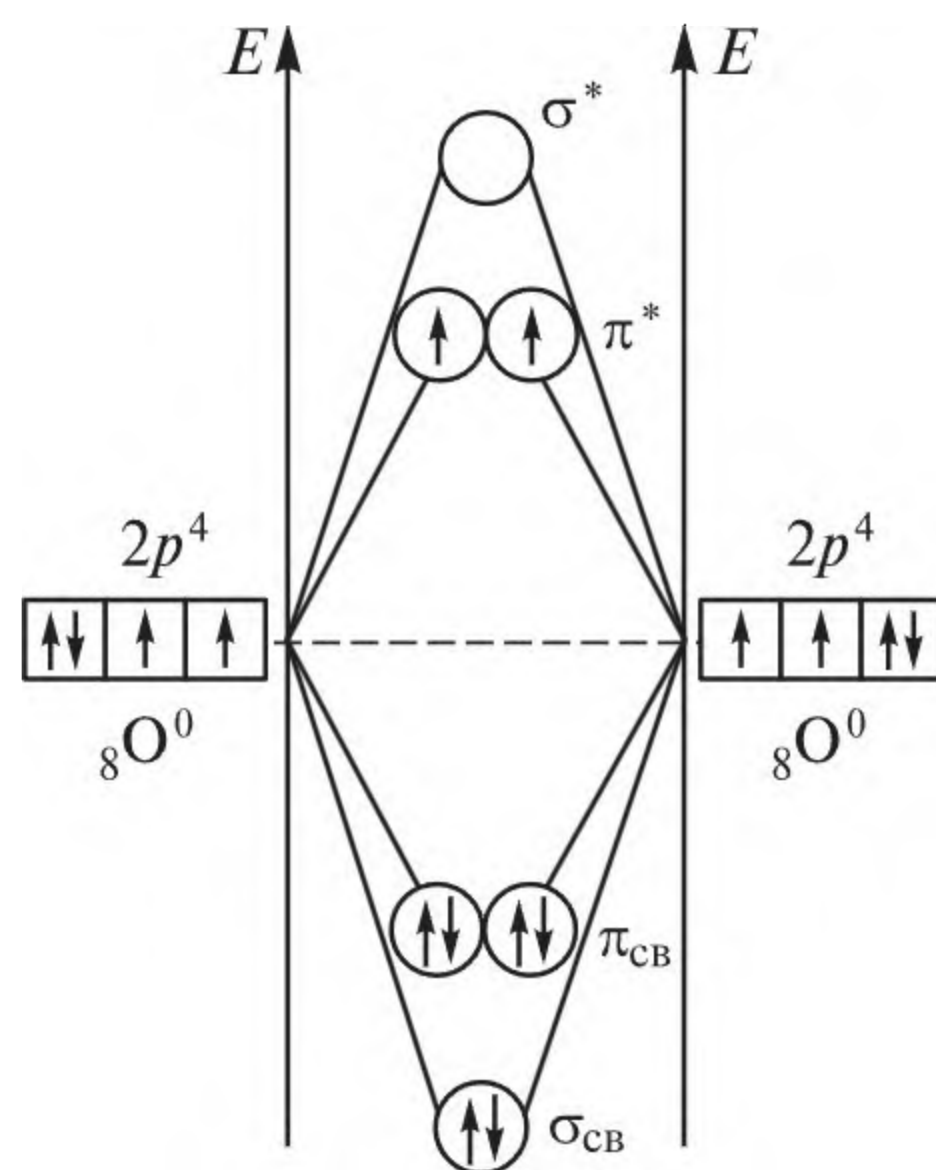


Рис. 7.3. Диаграмма молекулярных орбиталей для O_2

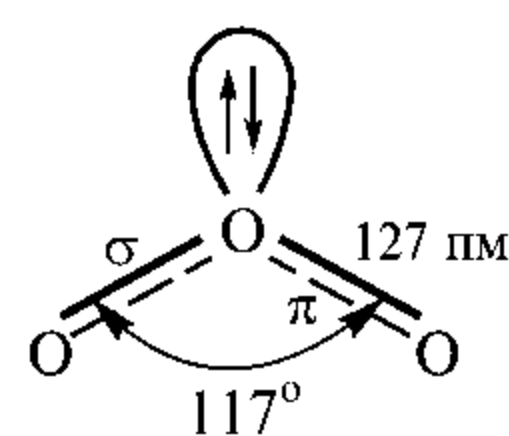
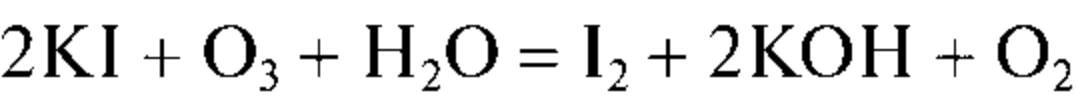


Рис. 7.4. Строение молекулы озона

Озон — очень сильный окислитель; в отличие от диоксида он окисляет иодид-ионы в водном растворе:

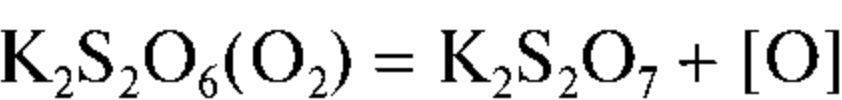


Озон получают при тихом электрическом разряде⁸⁴ в потоке кислорода:



В ходе этого же процесса он образуется в атмосфере на высоте 15–25 км. Анионные соединения озона — озониды щелочных металлов M^+O_3^- — мгновенно разлагаются водой до MOH и O_2 .

Атомарный кислород выделяется при термическом разложении некоторых солей, например хлората, нитрата или пероксодисульфата калия:



В отсутствие восстановителей он быстро превращается в молекулярный диоксиген.

Атомарный кислород очень сильный окислитель (намного более сильный, чем обе формы молекулярного кислорода).

7.4.2. Водородные соединения

К водородным соединениям кислорода относят воду H_2O и пероксид водорода H_2O_2 (табл. 7.5). Угловой форме молекулы воды (незавершенный тетраэдр — рис. 7.5) отвечает sp^3 -гибридизации орбиталей атома кислорода. Молекула воды полярна — ее дипольный момент равен 1,84 Д.

В воде в жидком и твердом состоянии образуются водородные связи, которые обуславливают многие аномальные физико-химические

Таблица 7.5

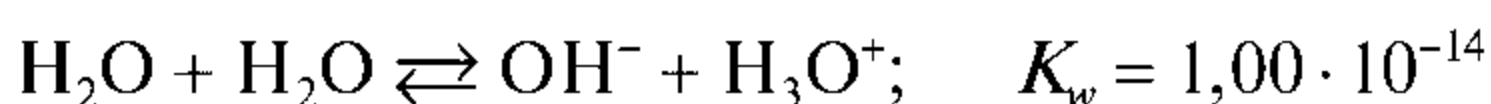
Физические свойства воды и пероксида водорода

	H_2O	H_2O_2
Т. пл., °C	0	–0,43
Т. кип., °C	100	+150 (разлагается)
ρ, г/см³	1,000 (при 4 °C)	1,448 (при 20 °C)

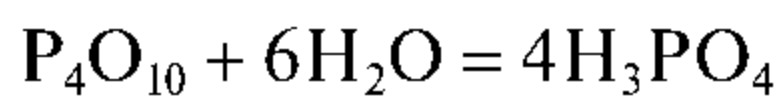
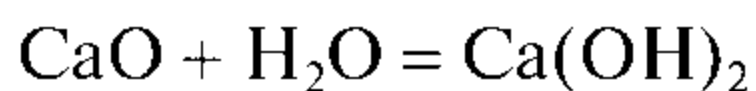
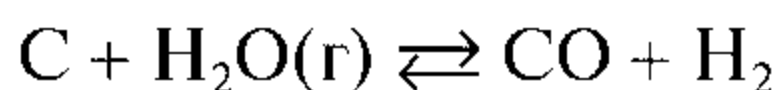
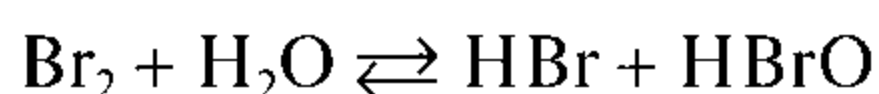
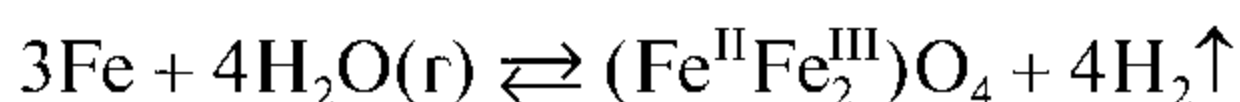
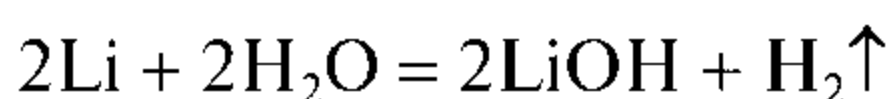
⁸⁴ Тихий разряд — это несамостоятельный электрический разряд в газе, который возникает под действием непрерывного потока ионизирующих частиц или внешнего излучения.

свойства воды и льда, например крайне высокие температуры плавления и кипения (по сравнению с водородными соединениями других элементов VIA-группы).

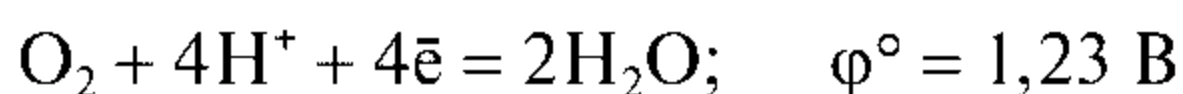
Вода — слабый протолит; она подвергается автопротолизу с образованием гидроксид-ионов и катионов оксония:



Воду можно назвать химически активным веществом; она реагирует со многими металлами и некоторыми неметаллами, а также способствует протеканию большого количества обменных и окислительно-восстановительных реакций между другими веществами (изучению этих процессов посвящено одно из направлений неорганической химии — химия водных растворов). С основными и кислотными оксидами вода образует соответствующие гидроксиды, а со многими безводными солями — кристаллогидраты и аквакомплексы, например:



В стандартных условиях атомы водорода(I) в составе воды (а при $\text{pH} \simeq 0$ — в составе катионов оксония H_3O^+) могут быть восстановлены активными металлами, катионами хрома(II) и другими сильными восстановителями до диводорода. Кроме того, вода может быть окислена F_2 , Co^{3+} , O_3 , XeO_3 и другими сильными окислителями до O_2 :



Пероксид водорода H_2O_2 — это бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое заметна светло-голубая окраска). На свету и в присутствии многих примесей разлагается, стабилизируется добавками H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В молекуле пероксида водорода атомы кислорода связаны неполярной ковалентной связью $\text{O}-\text{O}$, а степень окисления кислорода равна $-I$.

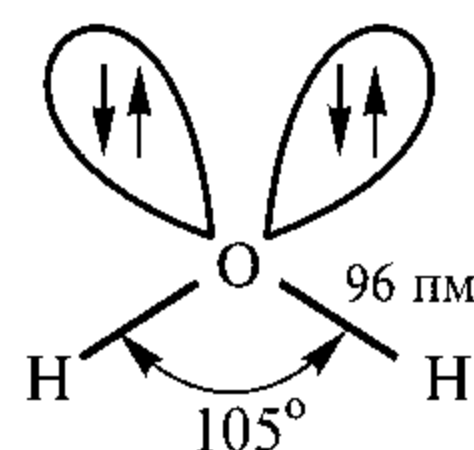


Рис. 7.5. Строение молекулы воды

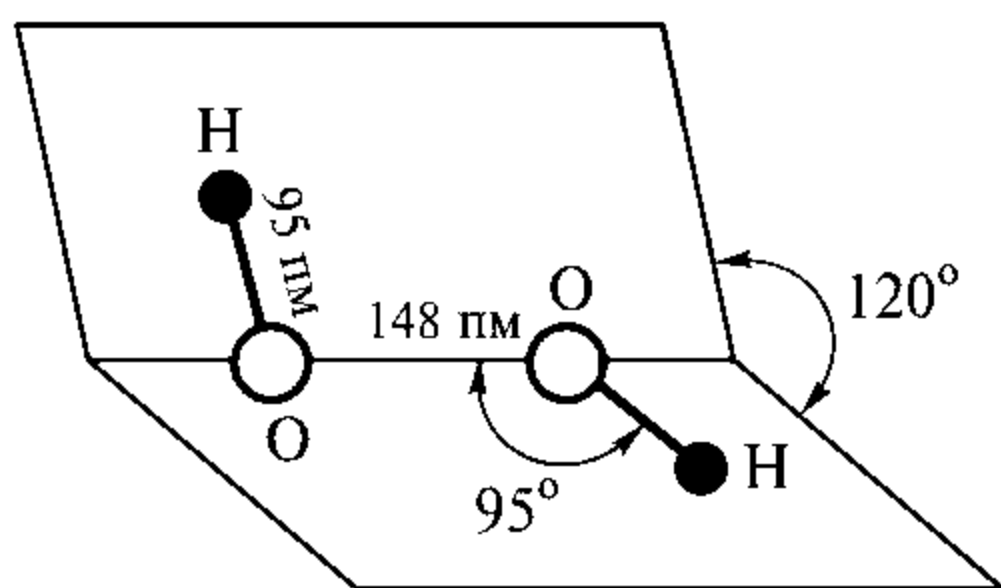


Рис. 7.6. Строение молекулы пероксида водорода

Так же как и в случае воды, оба атома кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 7.6). Молекулы пероксида водорода полярны (дипольный момент составляет 2,1 Д). Между молекулами пероксида водорода, как и между молекулами воды, образуются водородные связи. Они обуславливают достаточно высокую вязкость и аномально высокую температуру плавления H_2O_2 .

Жидкий пероксид водорода малоустойчив; скорость процесса его дисмутации (с разложением на кислород и воду) достаточно велика даже при комнатной температуре:

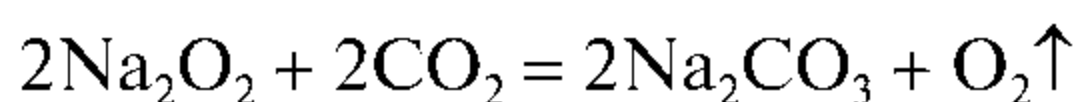


В присутствии катализатора (железа, кобальта, никеля, диоксида марганца, солей некоторых металлов и ряда органических веществ) реакция разложения H_2O_2 протекает очень быстро. Этот процесс, детально изученный Тенаром¹⁵, служит эталоном при изучении других каталитических реакций.

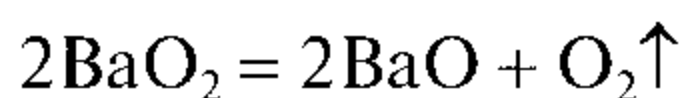
Пероксид водорода в водной среде проявляет очень слабые кислотные свойства:



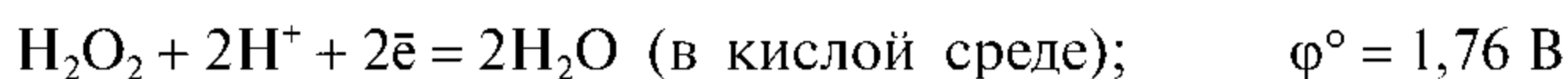
поэтому при $pH < 7$ в растворе существуют молекулы H_2O_2 , а при $pH > 7$ — гидропероксид-ионы HO_2^- . Среди солей этой слабой двухосновной кислоты наиболее известны производные щелочных и щелочноземельных металлов. В водном растворе эти соединения активно гидролизуются. Пероксиды металлов реагируют с углекислым газом, выделяя диоксиген; эта реакция используется для регенерации воздуха в замкнутых пространствах (в батискафах, подводных лодках и т. п.):



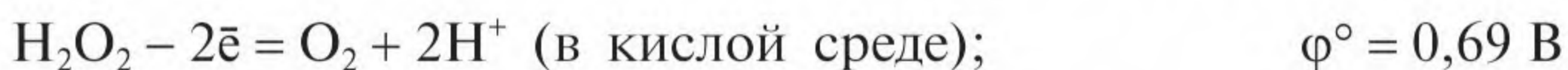
При нагревании пероксиды разлагаются (также с выделением кислорода):



Пероксид водорода проявляет в растворе как окислительные, так и восстановительные свойства. Его окислительные свойства можно проиллюстрировать следующими полуреакциями восстановления:



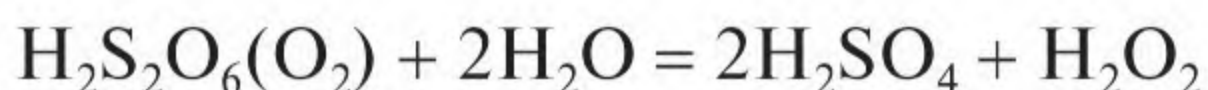
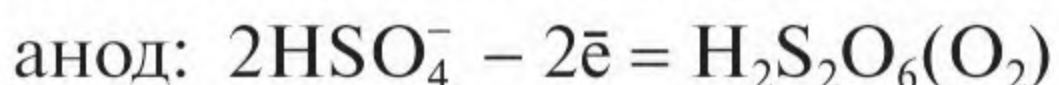
а восстановительные свойства — полуреакциями окисления:



Видно, что в целом окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее (особенно в кислой среде), чем восстановительные.

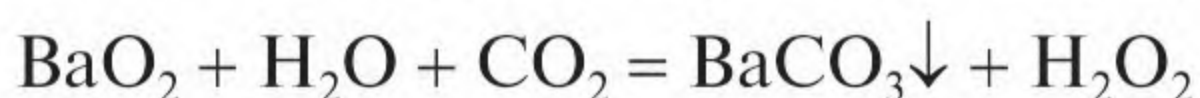
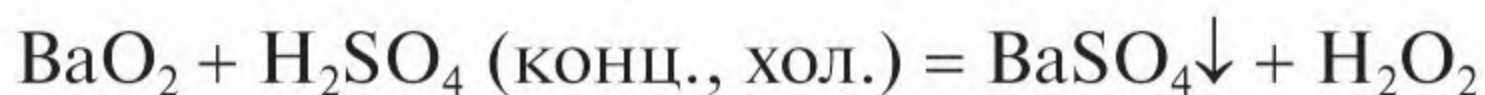
Пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$ содержат также некоторые кислоты и их соли, например пероксомоносерная кислота $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, пероксодисерная кислота $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, пероксодисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$, пероксоазотная кислота $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{NO}_2$, пероксомонокарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_2(\text{O}_2)$. Все пероксосоединения и в растворе, и в расплаве проявляют сильные окислительные свойства.

В промышленности пероксид водорода раньше получали анодным окислением гидросульфатов с последующим разложением продукта (пероксодисерной кислоты):



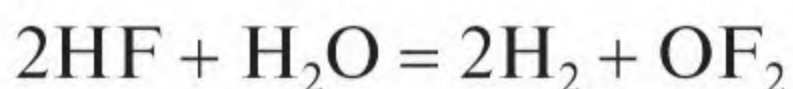
В настоящее время H_2O_2 промышленно получают окислением органических соединений.

В лаборатории пероксид водорода можно получить путем прокаливания оксида бария на воздухе. Образующийся пероксид бария затем обрабатывают серной кислотой или углекислым газом в водной среде:



7.4.3. Фториды кислорода

С фтором кислород образует соединения с общей формулой O_nF_2 , в которых атомы кислорода находятся в положительной степени окисления. Все эти соединения проявляют сильные окислительные свойства. Наиболее устойчив дифторид кислорода OF_2 . Это вещество в газообразном состоянии имеет светло-желтую окраску, а в жидком — желто-оранжевую; плавится при -224°C , кипит при -145°C и разлагается на кислород и фтор при температуре выше 200°C . Его получают электролизом водного раствора HF :



Молекула OF_2 по форме (незавершенный тетраэдр, соответствующий sp^3 -гибридизации

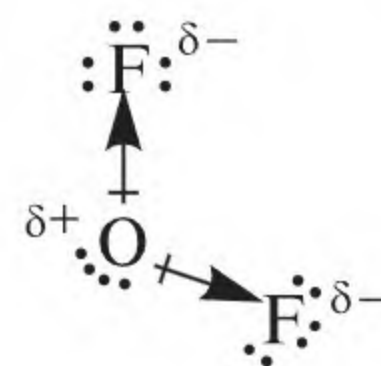


Рис. 7.7. Распределение электронной плотности в молекуле дифторида кислорода

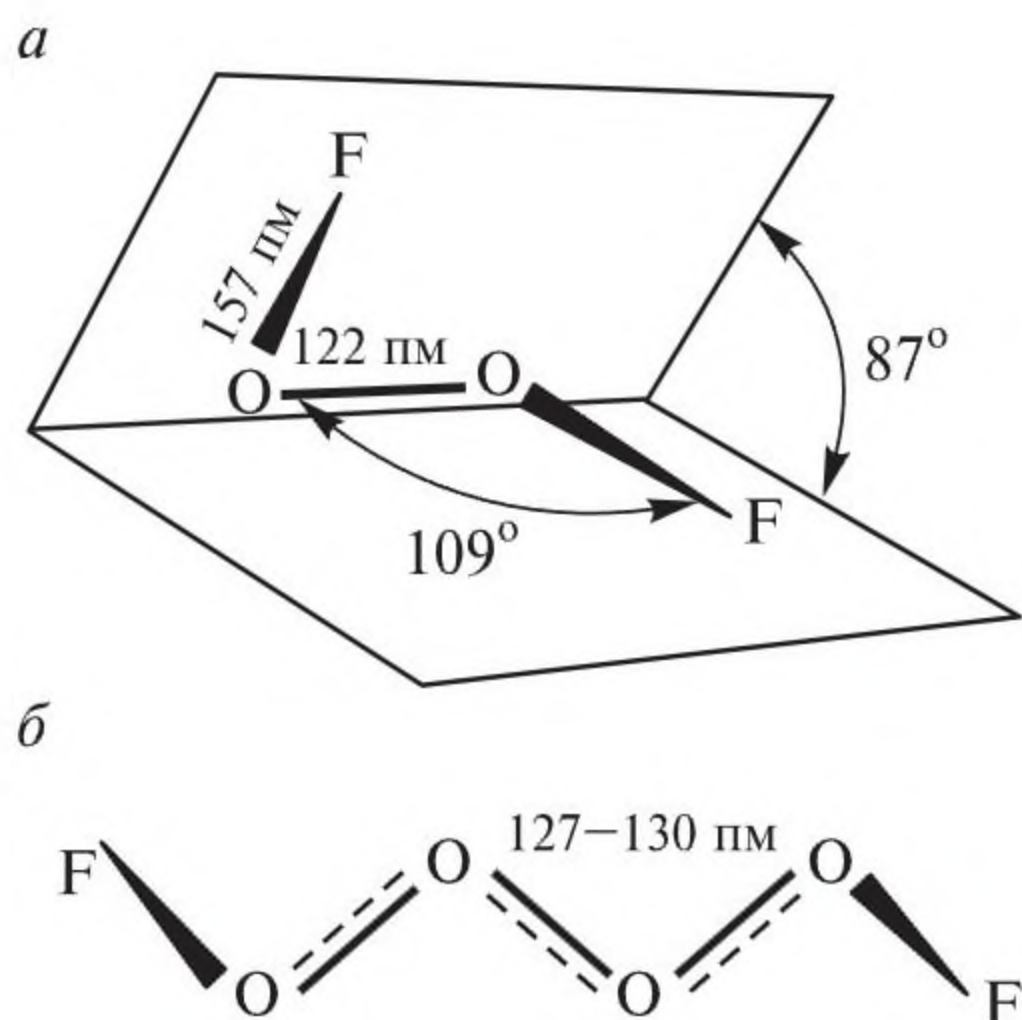


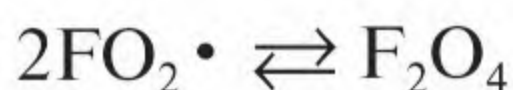
Рис. 7.8. Строение молекул дифторида диоксигорода (а) и дифторида тетраоксигорода (б)

орбиталей атома кислорода) похожа на молекулу воды (рис. 7.7). Она также полярна, однако ее дипольный момент (0,3 Д) значительно меньше, чем у молекулы H_2O . Это можно объяснить путем анализа сравнения векторных диаграмм, отвечающих дипольным моментам связей и неподеленным электронным парам рассматриваемых молекул.

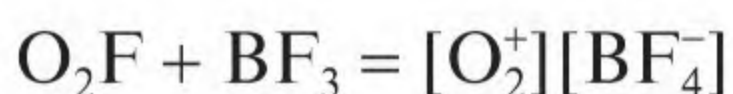
Дифторид диоксигорода O_2F_2 (рис. 7.8, а) в твердом и жидком состоянии имеет желтую окраску (т. пл. -154°C). По строению он похож на пероксид водорода. Вещество неустойчиво и разлагается на кислород и фтор уже при -100°C .

Было получено также крайне неустойчивое соединение состава O_4F_2 (рис. 7.8, б) с температурой плавления -191°C .

Дифторид тетраоксигорода представляет собой димер радикала $\text{FO}_2\cdot$; при температуре от -175 до -185°C радикал $\text{FO}_2\cdot$ и его димер сосуществуют в виде равновесной смеси:



Обе формы реагируют с кислотами Льюиса (акцепторами фторид-анионов) в криогенных условиях, образуя соли диоксигенил-катиона $[\text{O}_2^+]$, например:



Получены также другие соединения диоксигенил-иона с фторидными ацидокомплексами, например $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$, $[\text{O}_2^+][\text{PF}_6^-]$ и $[\text{O}_2^+][\text{AgF}_4^-]$.

7.5. Особенности химии серы

7.5.1. Простое вещество

Сера имеет ряд аллотропных модификаций (рис. 7.9). При обычных условиях сера представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета. При температуре ниже 95°C наиболее устойчива ромбическая α -сера (рис. 7.10, а), но при повышении температуры более устойчивой становится моноклинная β -сера (рис. 7.10, б). Процесс перехода одной формы в другую небыстрый, что позволяет определить температуру плавления кристаллов α -серы.

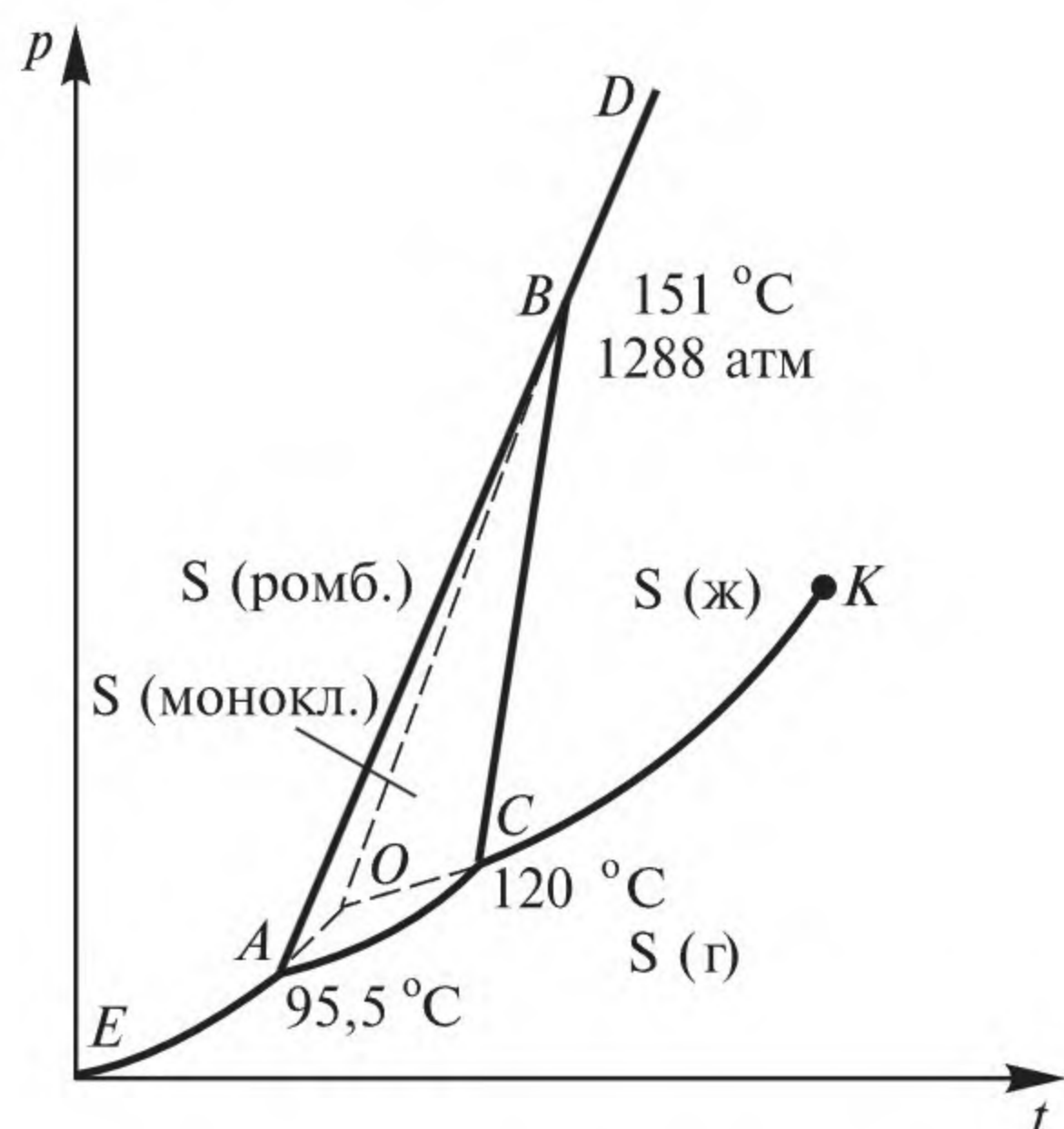


Рис. 7.9. Фазовая диаграмма серы

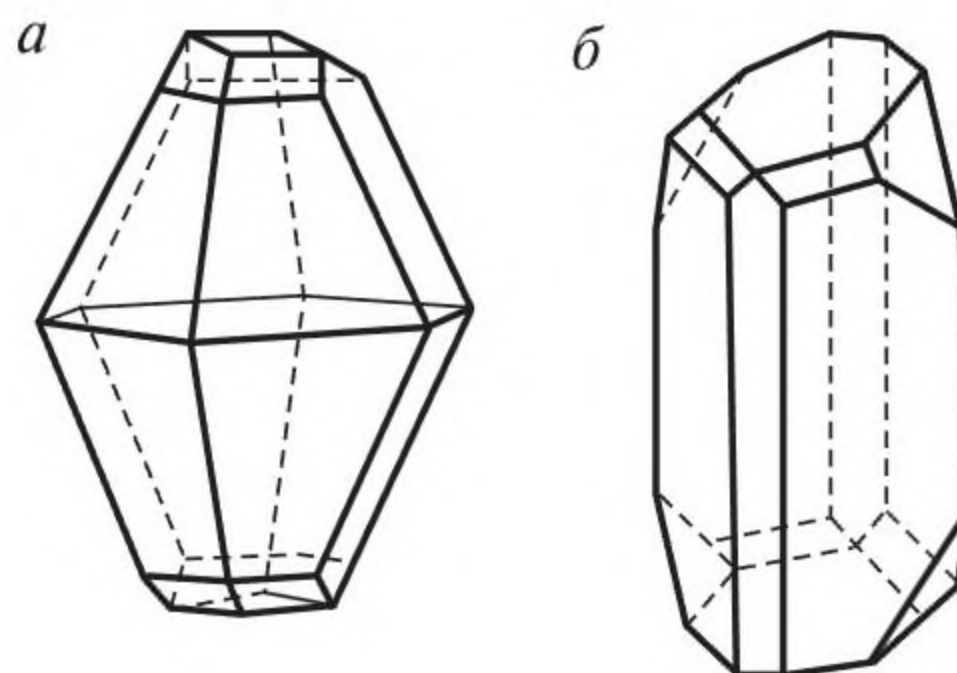


Рис. 7.10. Кристаллы ромбической (а) и моноклинной (б) серы

Моноклинную β -серу чаще всего получают кристаллизацией расплавленной серы при $\sim 100^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Моноклинная сера может быть также получена перекристаллизацией серы из неводного растворителя (например, из сероуглерода CS_2). Моноклинная сера сохраняется при комнатной температуре в течение нескольких недель. И ромбическая, и моноклинная сера содержит циклические молекулы S_8 (рис. 7.11).

Третью кристаллическую модификацию — так называемую «перламутровую» серу (также состоящую из молекул S_8) — можно получить медленным охлаждением расплава серы, нагретого до температуры выше 150°C .

Кроме того, получены многочисленные аллотропные формы серы, состоящие из молекул другого состава — от S_6 до S_{20} ; многие из них существуют в виде нескольких полиморфных модификаций.

Нагревание любой модификации серы до 119°C приводит к ее плавлению. Расплав серы сначала очень подвижен и имеет желтую окраску, а при дальнейшем нагревании становится более вязким и темнеет. При температуре выше 160°C происходит разрыв циклических молекул и быстрая полимеризация с образованием цепочек, длина которых при температуре $\sim 180^\circ\text{C}$ составляет более 200 000 атомов. Если густой расплав (нагретый до 200°C) быстро охладить — например, вылить в холодную воду, образуется пластическая сера, которая состоит из полимерных молекул S_x . При нагревании выше 300°C расплав светлеет и его вязкость уменьшается, по-

Рис. 7.11. Геометрия молекулы S_8

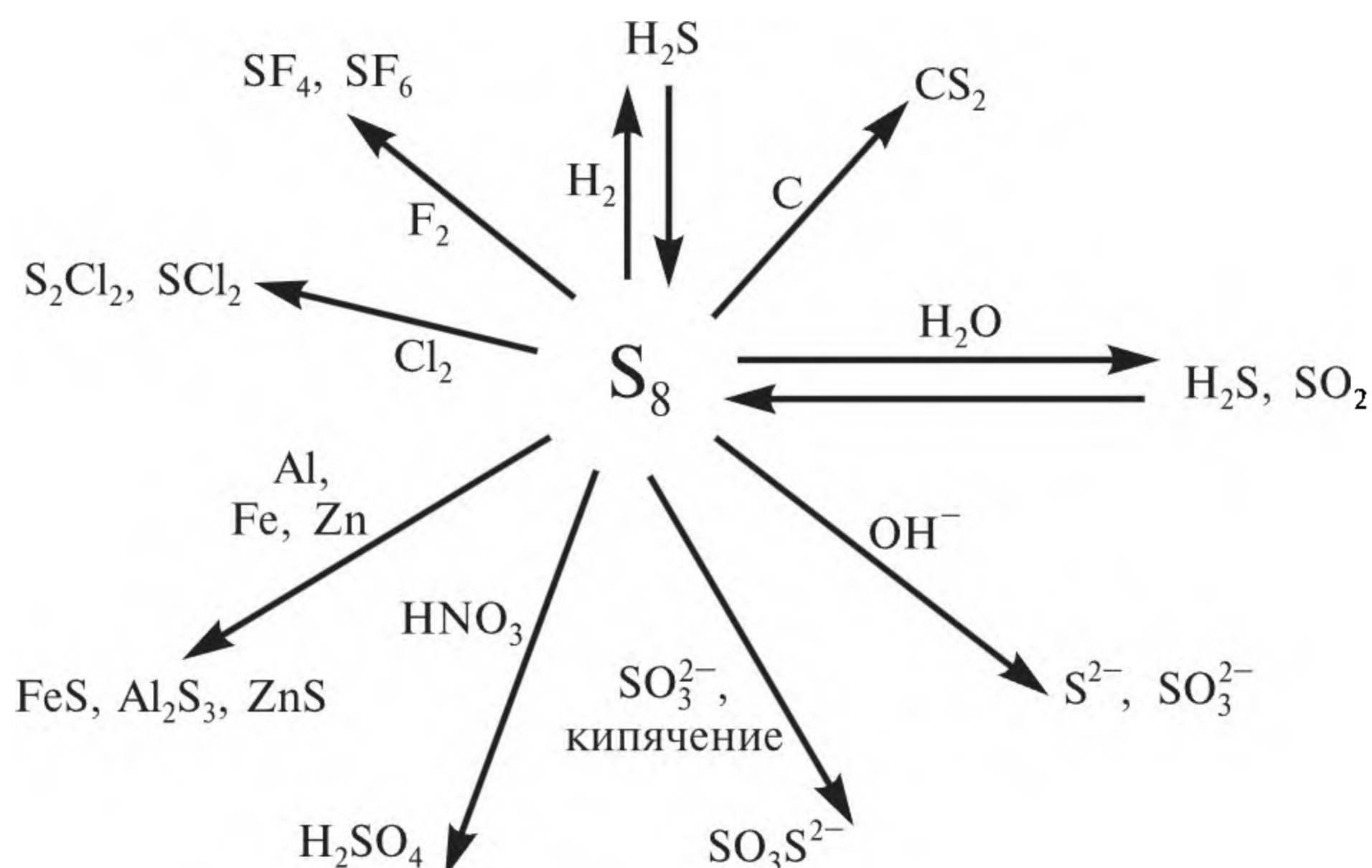


Рис. 7.12. Химические свойства серы

сколько длинные цепочки постепенно распадаются на более короткие фрагменты (состоящие при 400 °С из ~1000 атомов).

Кипение серы при обычном давлении начинается при температуре 445 °С. Газообразная сера при этой температуре содержит ~54% окта-серы S_8 , ~37% гексасеры S_6 , ~5% тетрасеры S_4 , а также некоторое количество двухатомной серы S_2 (до 4%). При 800 °С газообразная сера почти на 100% состоит из молекул S_2 и окрашена в голубоватый цвет. Наконец, при температуре выше 1500 °С начинается диссоциация молекул S_2 на атомы S.

Все формы серы, особенно порошкообразные, обладают высокой химической активностью (рис. 7.12). При нагревании сера реагирует с:

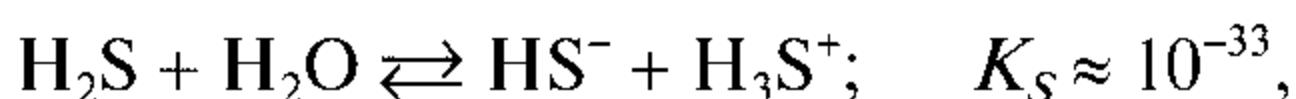
- галогенами (продукты реакции с F_2 имеют состав SF_4 и SF_6 , а с Cl_2 — S_2Cl_2 и SCl_2);
- кислородом (продукт — SO_2);
- углеродом (с образованием CS_2),

а также с другими неметаллами и многими металлами. При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой сера окисляется до серной кислоты.

7.5.2. Водородные соединения

Молекулы водородных соединений серы — сульфанов состава H_2S_n ($n = 1-8$) — содержат (так же как и полисульфидные анионы S_n^{2-}) зигзагообразные цепочки —S—S—S—. Исключение составляет только молекула моносulfана — сероводорода H_2S . Все сульфаны, кроме H_2S , представляют собой жидкости желтого или оранжевого цвета,

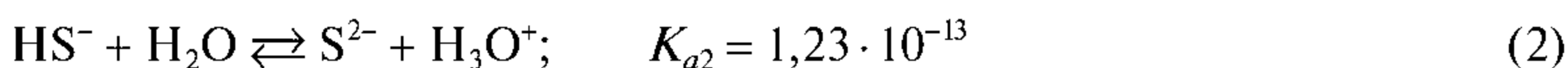
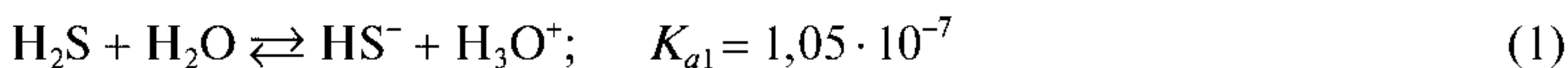
обладающие неприятным запахом. Сероводород — бесцветный, очень ядовитый газ с запахом тухлых яиц. Молекула H_2S диамагнитна, полярна (дипольный момент 0,93 Д) и имеет угловую форму (валентный угол $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ равен $92,2^\circ$). Температуры плавления и кипения равны $-85,6$ и $-60,3^\circ\text{C}$ соответственно. В сжиженном состоянии безводный сероводород подвергается автопротолизу (аналогично H_2O), образуя гидросульфид-ион и катион сульфония:



однако значение ионного произведения K_S для сероводорода значительно ниже, чем для воды.

Жидкий безводный H_2S применяют в качестве растворителя в некоторых синтезах.

Сероводород растворим в воде (раствор H_2S в воде часто называют сероводородной водой); максимальная концентрация H_2S в водном растворе при 25°C составляет 0,1 моль/л. Растворы сероводорода имеют кислую среду вследствие протолиза:



При этом катионы оксония, образующиеся в реакции (1), создают в растворе кислую среду, что способствует смещению равновесия второй стадии протолиза (2) в сторону реагентов. В результате концентрация сульфид-ионов в растворе сероводорода оказывается крайне низкой:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_{a1}c_0} \approx 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a2} \approx 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Еще более низким значение $[\text{S}^{2-}]$ становится при добавлении к раствору сероводорода сильной кислоты, например соляной. Так, при концентрации HCl , равной 1 моль/л, равновесная концентрация сульфид-ионов в сероводородной воде снижается примерно на 8 порядков:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \approx 10^{-21} \text{ моль/л}$$

Двухосновная кислота H_2S образует два ряда солей — сульфиды и гидросульфиды. Среди сульфидов растворимы только соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония. Растворы сульфидов и гидросульфидов щелочных и щелочноземельных металлов имеют $\text{pH} > 7$ вследствие гидролиза слабого основания (сульфид-иона):



Большинство сульфидов тяжелых металлов очень мало растворимы в воде, причем растворимость таких сульфидов заметно различается. Это обстоятельство послужило основой **сероводородного метода** разделения смесей катионов и качественного анализа различных минералов, сплавов и других объектов. Для проведения анализа этим методом сульфиды осаждают, варьируя кислотность среды и создавая определенную, достаточно низкую, концентрацию сульфид-ионов в растворе. При этом условие осаждения сульфидов металлов MS сероводородом

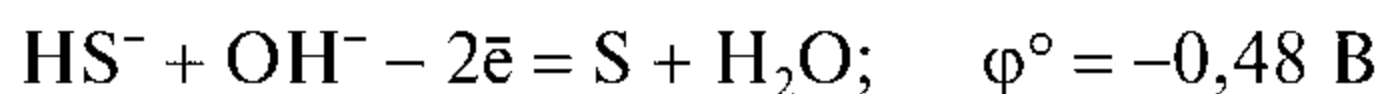
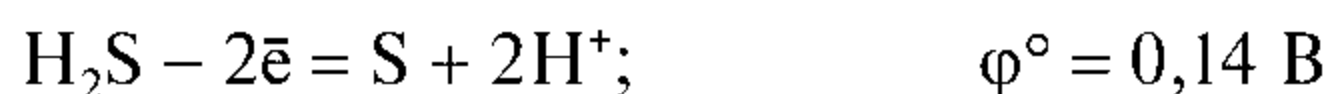
$$c(M^{2+}) \cdot (S^{2-}) \geq \text{ПР}(MS)$$

может либо соблюдаться (например, в случае сульфида меди CuS, для которого ПР составляет $\sim 10^{-38}$), либо не соблюдаться (пример — сульфид марганца MnS с $\text{ПР} \approx 10^{-13}$). Соответственно, такие сульфиды как MnS и FeS ($\text{ПР} \approx 10^{-17}$) растворимы в разбавленной HCl, а такие сульфиды как CdS ($\text{ПР} \approx 10^{-21}$) и NiS ($\text{ПР} \approx 10^{-21}$) растворимы в концентрированной HCl. Нерастворимы в HCl сульфиды с очень низким значением ПР, например HgS ($\text{ПР} \approx 10^{-49}$) и Ag₂S ($\text{ПР} \approx 10^{-50}$). Однако практически любые сульфиды можно растворить в концентрированной азотной кислоте, так как она легко окисляет сульфид-ионы.

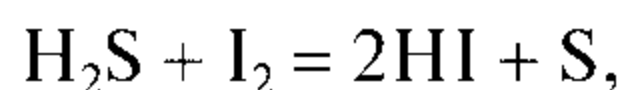
Ковалентные сульфиды неметаллов и амфотерных элементов ведут себя как бинарные соединения; они гидролизуются полностью и необратимо, например:



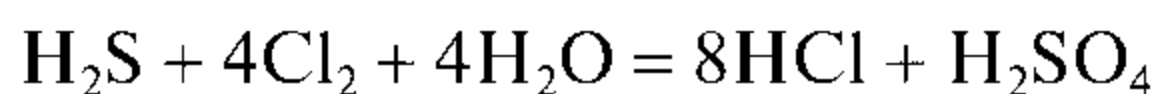
Поскольку сероводород и сульфиды содержат серу в низшей степени окисления –II, они проявляют сильные восстановительные свойства:



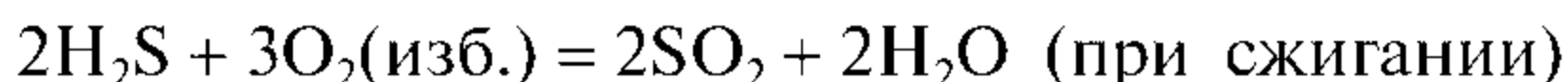
Сера(–II) может окисляться как до S⁰, например, при взаимодействии с иодом:



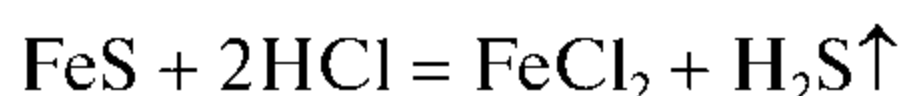
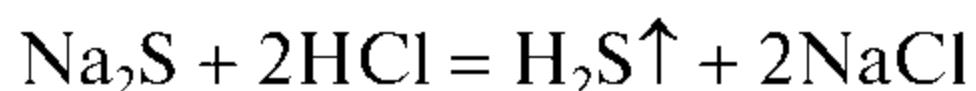
так и до более высоких степеней окисления, например:



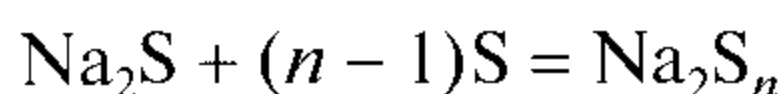
Сероводород легко окисляется кислородом воздуха:



В промышленности сероводород получают прямым синтезом из водорода и серы, а в лаборатории — гидролизом ковалентных сульфидов (например, сульфида алюминия) или взаимодействием сульфидов с сильными кислотами-неокислителями, например:

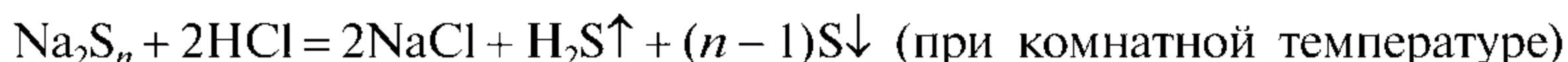
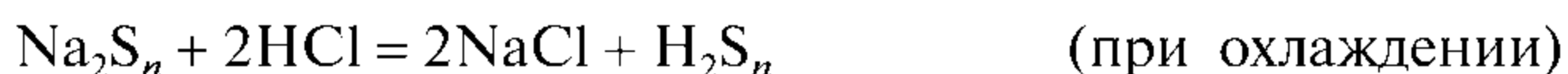


Полисульфиды — соли сульфанов — могут быть получены реакцией серы с сульфидами в щелочной среде. Например, полисульфиды натрия получают кипячением суспензии серы в концентрированном водном растворе сульфида натрия:

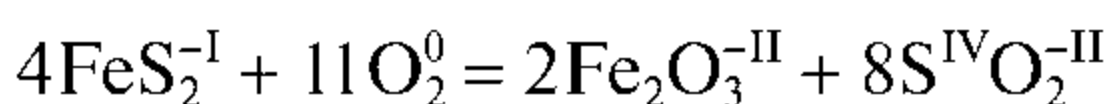


Полисульфиды натрия и калия, так же как и сульфиды, в лаборатории получают взаимодействием металла и серы в жидком аммиаке. Варьируя условия синтеза, удастся получить полисульфиды различного состава (от ди- до октасульфидов).

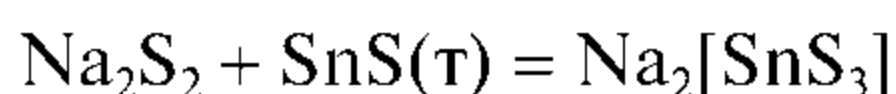
Под действием кислот полисульфиды разлагаются. При низкой температуре образуются сульфаны (их получают, как правило, именно этим способом), а при обычных условиях выделяется сероводород и осаждается сера (происходит диспропорционирование):



Полисульфиды — мягкие восстановители и мягкие окислители. Так, они могут быть окислены кислородом (например, при обжиге):



С другой стороны, с помощью дисульфида натрия можно, например, перевести олово(II) в составе SnS в более устойчивую и характерную для него степень окисления +IV, не окисляя при этом сульфидный фрагмент соединения:

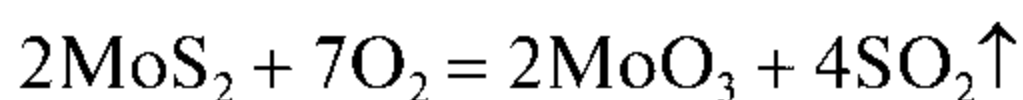


В результате этой реакции образуется растворимый тиокомплекс — тритиостаннат(IV) натрия, который под действием кислот разлагается с выпадением осадка дисульфида олова SnS_2 и выделением газообразного сероводорода. Эти реакции используют при разделении катионов олова(II) и свинца(II) при их совместном присутствии в растворе.

7.5.3. Кислородные соединения

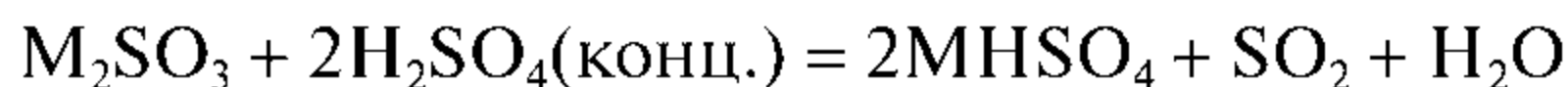
Диоксид серы SO_2 — бесцветный газ с резким запахом, достаточно термически устойчивый. Молекула SO_2 имеет угловое строение (незавершенный плоский треугольник, отвечающий sp^2 -гибридизации орбиталей атома серы) и является полярной (дипольный момент равен 1,63 Д).

В промышленности все сульфидные минералы перед извлечением соответствующих металлов подвергают обжигу, в результате которого сульфидная сера превращается в диоксид серы, например:

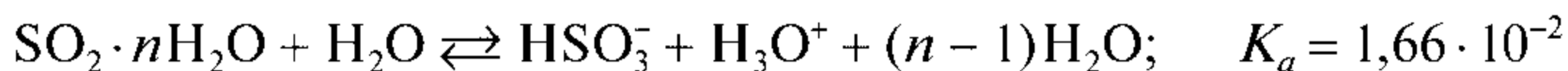
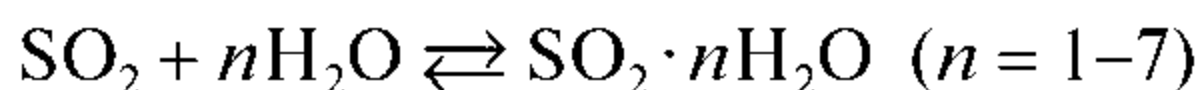


Образующийся SO_2 — один из промежуточных продуктов в производстве серной кислоты.

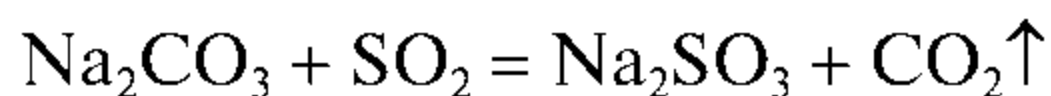
В лаборатории диоксид серы получают обработкой твердых сульфитов концентрированной серной кислотой:



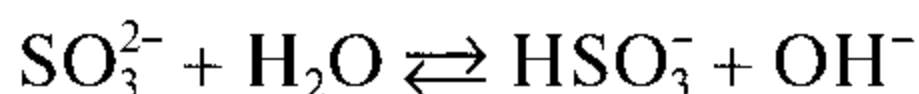
Растворение диоксида серы сопровождается его гидратацией и последующим обратимым протолизом полигидрата:



Диоксид серы проявляет достаточно сильные кислотные свойства, например при взаимодействии с карбонатами:

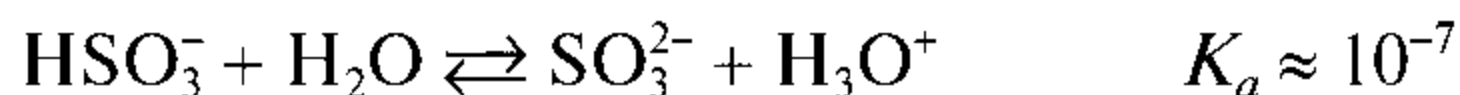
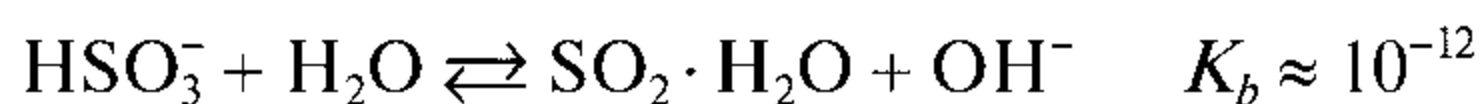


В ходе реакции диоксида серы со щелочами образуются средние и кислые соли — сульфиты M_2SO_3 и гидросульфиты MHSO_3 . Сульфиты щелочных металлов и аммония хорошо растворяются в воде, а сульфиты остальных металлов малорастворимы. Растворы сульфитов имеют $\text{pH} > 7$ вследствие гидролиза сульфит-аниона (слабого основания):



Сульфит-ион имеет пирамидальное строение (незавершенный тетраэдр, отвечающий sp^3 -гибридизации орбиталей атома серы). Его можно представить в виде трех резонансных форм (рис. 7.13, а). Гидросульфит-ионы существуют в виде двух таутомерных форм (рис. 7.13, б).

Большинство гидросульфитов хорошо растворимы в воде; их растворы имеют $\text{pH} < 7$ (поскольку гидросульфит-ион HSO_3^- — амфолит с преобладанием кислотных свойств):



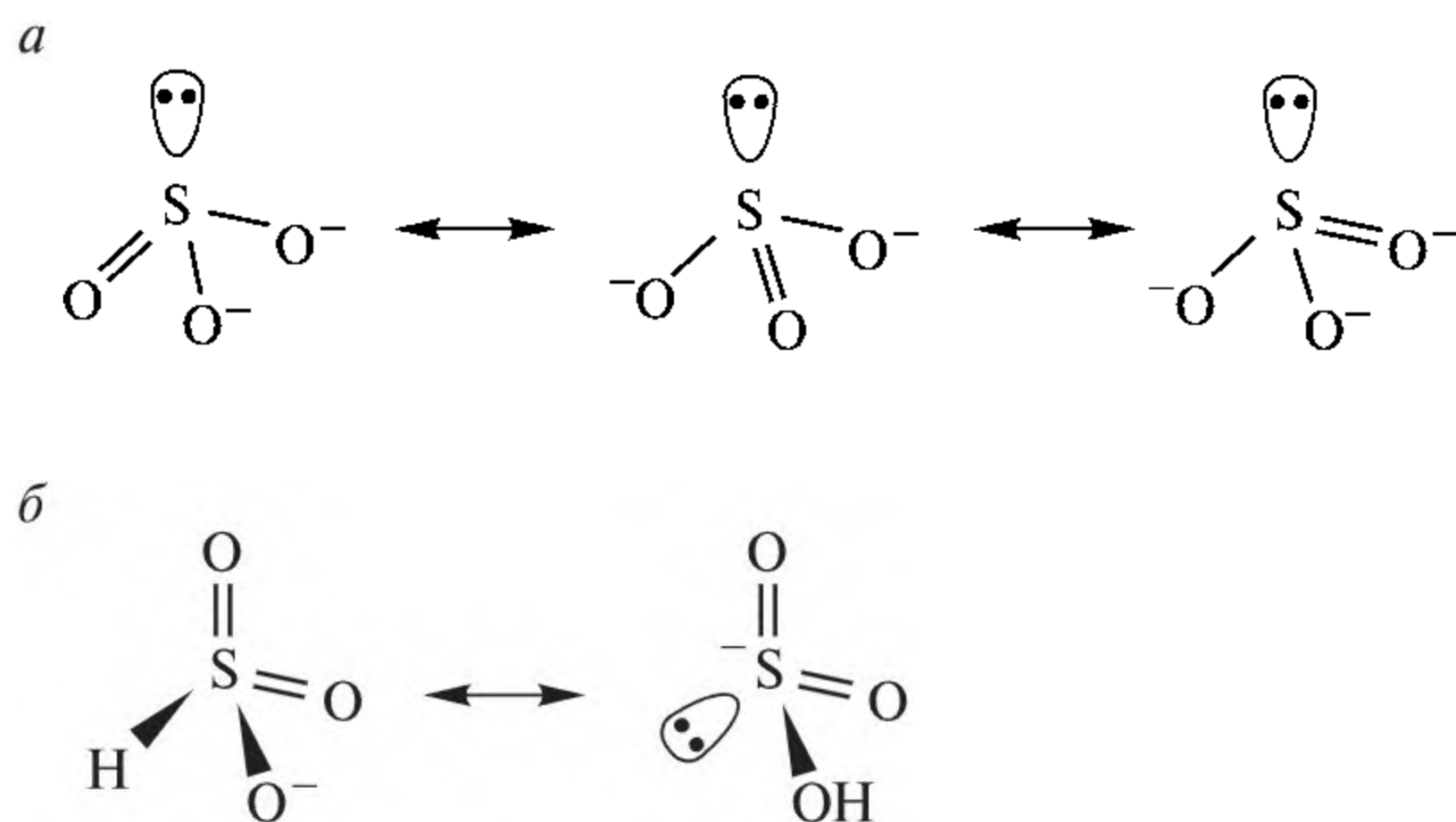
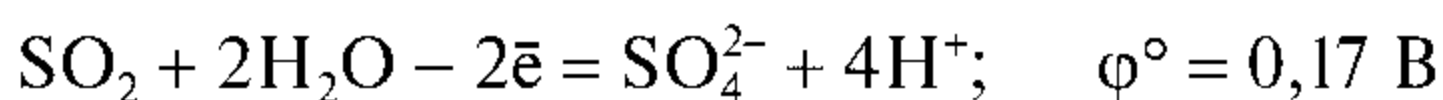
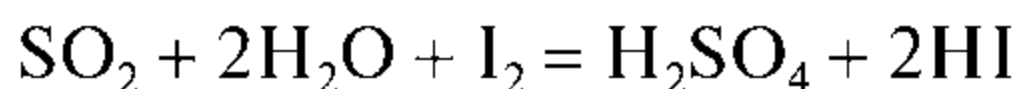


Рис. 7.13. Резонансные формы сульфит-иона (а) и таутомерные формы гидросульфит-иона (б)

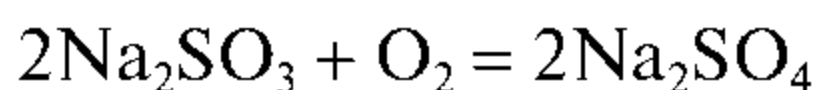
Диоксид серы и сульфит-ион обладают ярко выраженными восстановительными свойствами; в водных растворах они легко окисляются до соединений серы(VI):



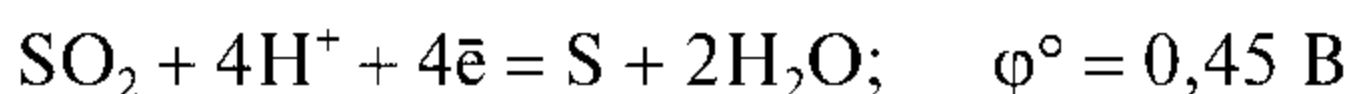
Они восстанавливают хлор, иод, кислород и многие другие вещества:



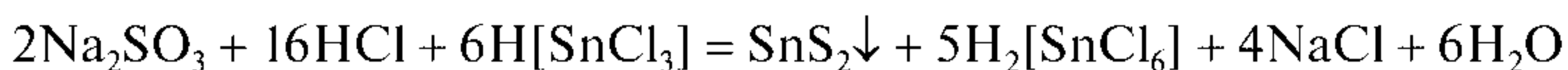
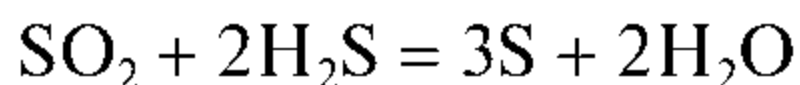
В результате окисления сульфитов кислородом воздуха (как в твердом состоянии, так и в виде растворов) эти соли всегда содержат примесь сульфатов:



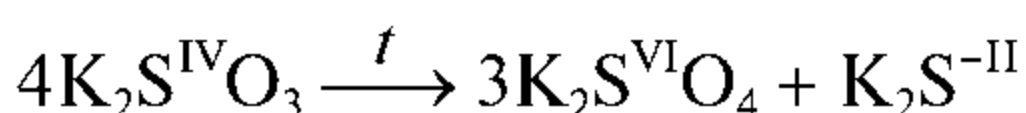
Окислительные свойства SO_2 и SO_3^{2-} выражены в меньшей степени:



Они проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями, в том числе в реакции конмутации с участием сероводорода (приводящей к выделению серы):



При прокаливании сульфитов наблюдается их дисмутация:



Из концентрированных растворов гидросульфитов можно получить соли дисернистой кислоты — дисульфиты, или метабисульфиты:



Протекание этой реакции зависит от того, катион какого из щелочных элементов был введен в раствор сернистой кислоты. Так, в слу-

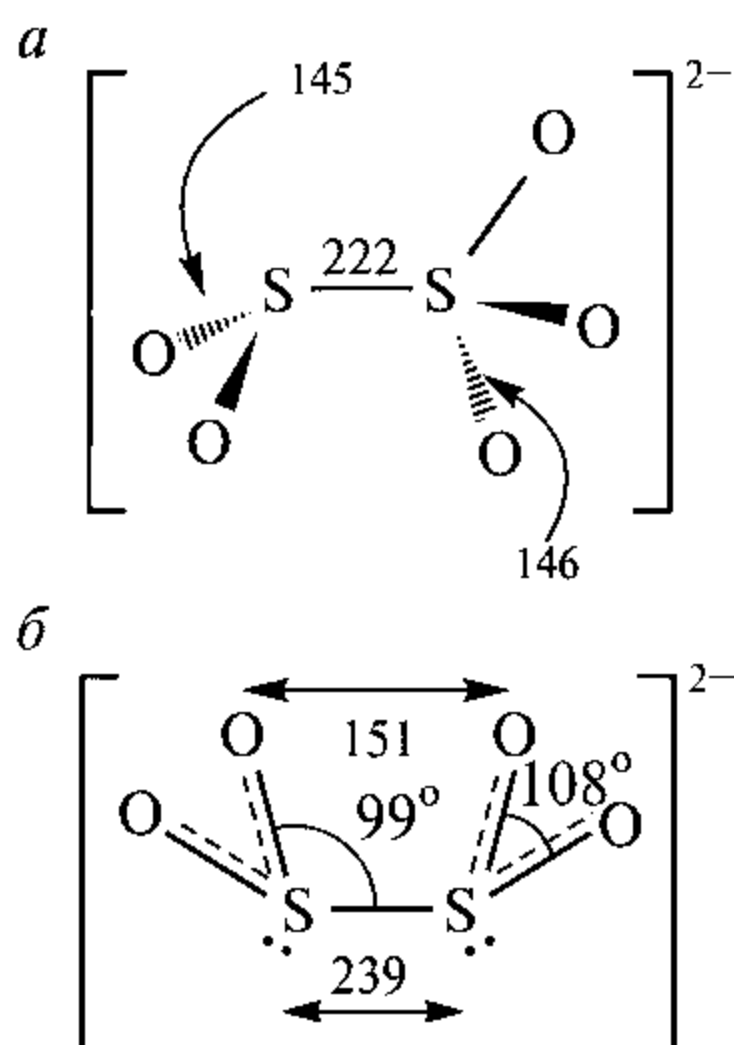
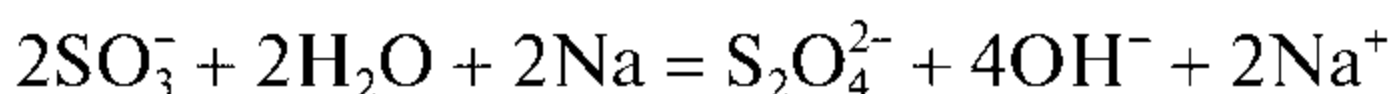


Рис. 7.14. Строение дисульфит-иона (а) и дитионит-иона (б)

чае добавления в раствор иона натрия при упаривании раствора выделяется метабисульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а при введении более тяжелых катионов — гидросульфиты состава M^IHSO_3 .

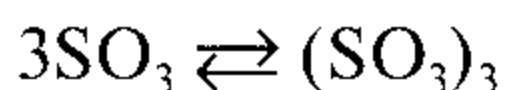
Дисульфиты содержат достаточно длинную связь S—S (рис. 7.14, а). Сама дисернистая кислота не получена ни в свободном состоянии, ни в растворе.

При восстановлении сульфитов или гидросульфитов (электролитическом либо с помощью цинковой пыли, амальгамой натрия и т. д.) можно получить дитиониты (рис. 7.14, б) — соли несуществующей дитионистой кислоты:



Образующиеся дитиониты — сильные восстановители, поэтому их синтез проводят в отсутствие кислорода.

Триоксид серы SO_3 в жидком и газообразном состоянии склонен к тримеризации:

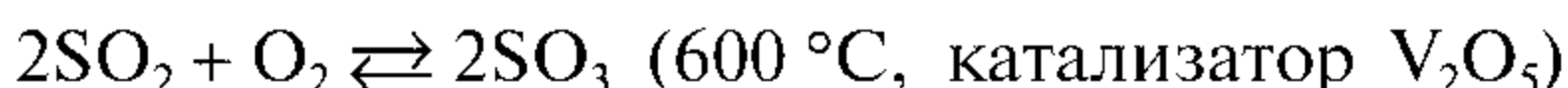


Значения температуры плавления (17 °С) и кипения (45 °С) отвечают именно этой равновесной смеси. Ниже температуры плавления выделяются бесцветные, похожие на лед кристаллы $\gamma\text{-SO}_3$, состоящие из тримерных частиц $(\text{SO}_3)_3$ (рис. 7.15, а). Вода (в следовых количествах) вызывает быстрое образование блестящих белых нитевидных кристаллов $\beta\text{-SO}_3$, которые плавятся при температуре 32 °С. В этих кристаллах зигзагообразные цепочки состоят из тетраэдрических фрагментов $[\text{SO}_4]$ (рис. 7.15, б). Третья и наиболее устойчивая форма — $\alpha\text{-SO}_3$ — также образуется в присутствии следов влаги и имеет сложную слоистую структуру; ее температура плавления равна 62 °С.

Твердый триоксид серы, получаемый в лаборатории, представляет собой смесь всех трех модификаций. При нагревании он легко возгоняется. Молекула SO_3 имеет плоско-треугольную форму, которая отвечает sp^2 -гибридизации орбиталей атома серы.

Триоксид серы химически очень активен. Это кислотный оксид; он энергично взаимодействует с водой, образуя серную кислоту (рис. 7.16, а).

В промышленности триоксид серы получают каталитическим окислением диоксида:



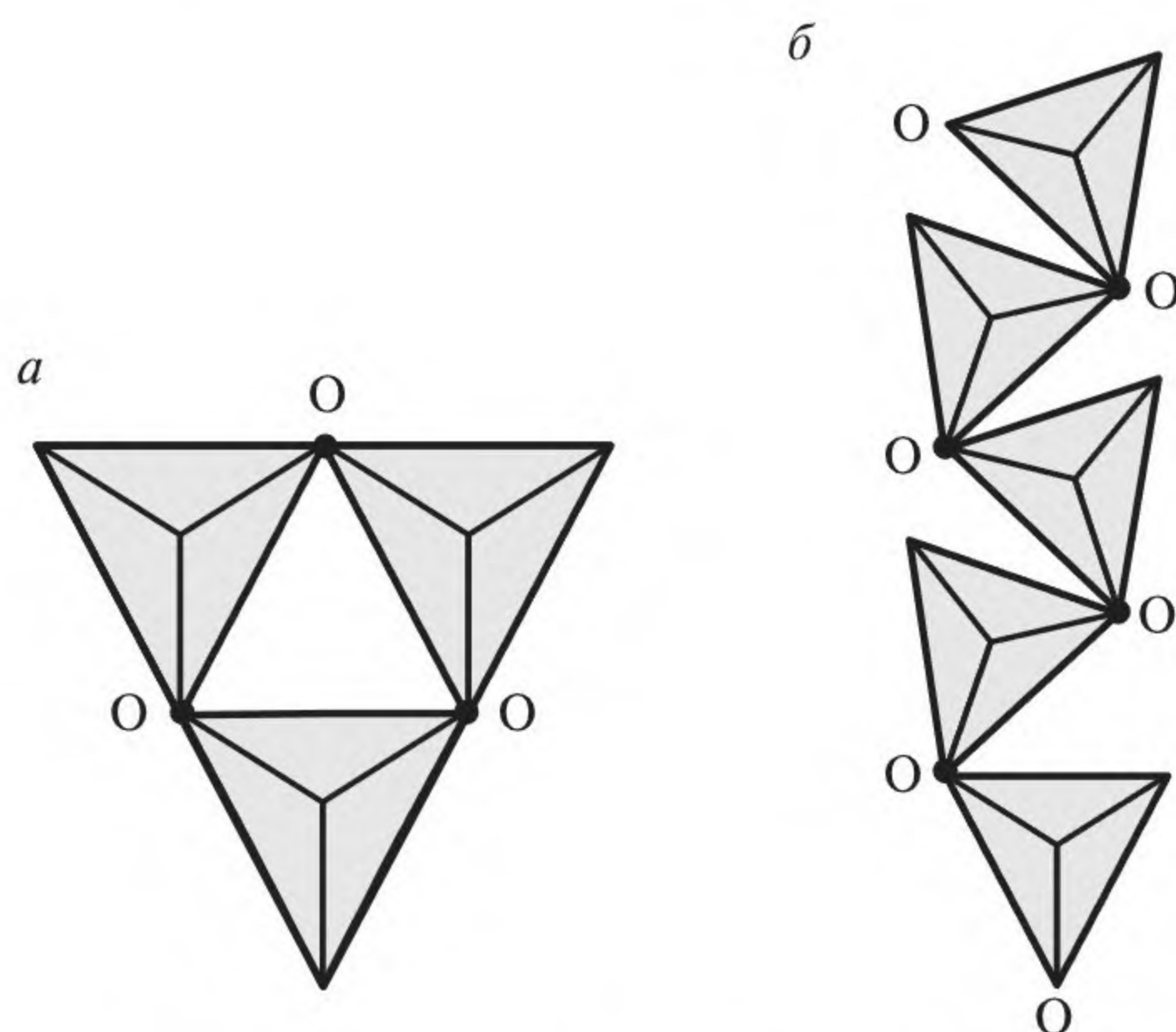


Рис. 7.15. Строение различных модификаций триоксида серы: γ -SO₃ (а) и β -SO₃ (б)

Эта реакция — один из этапов процесса промышленного получения серной кислоты. Для превращения триоксида серы в серную кислоту можно растворить в воде:



Поскольку реакция триоксида серы с водой сопровождается большим экзотермическим эффектом, для поглощения триоксида серы используют не воду, а серную кислоту. При этом образуется дисерная кислота H₂S₂O₇ (рис. 7.16, б):



«Раствор» SO₃ в H₂SO₄ (с массовой долей SO₃, равной 25–65%) называют **олеумом**. При перегонке олеума выделяется триоксид серы, а при разбавлении образуется серная кислота.

Избыток триоксида серы обеспечивает безводность олеума и тем самым позволяет его перевозить и хранить в металлических емкостях (безводная серная кислота пассивирует многие металлы, в том числе железо и алюминий).

Серная кислота H₂SO₄ — бесцветная вязкая тяжелая жидкость (ρ 1,84 г/см³, т. пл. 10 °С). При температуре выше 300 °С серная кис-

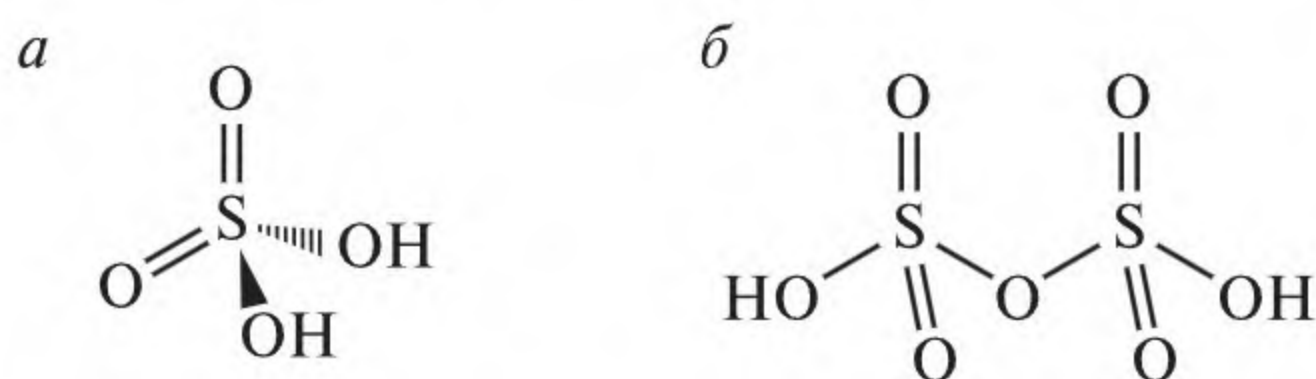
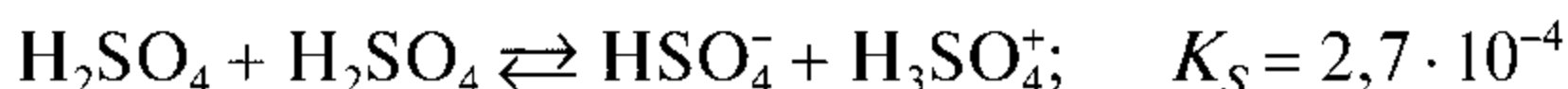


Рис. 7.16. Структурные формулы серной (а) и дисерной (б) кислот

лота разлагается. Аномальные значения плотности и температур фазовых переходов обусловлены наличием водородных связей.

В безводной серной кислоте в заметной степени происходит автопротолиз:

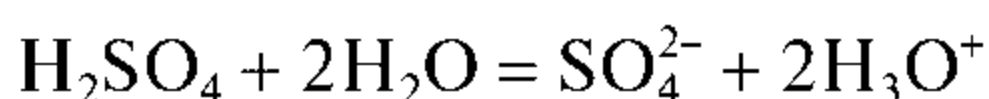


Ионная проводимость серной кислоты обусловлена двумя факторами: автопротолизом и эстафетным механизмом проводимости с переносом протона.

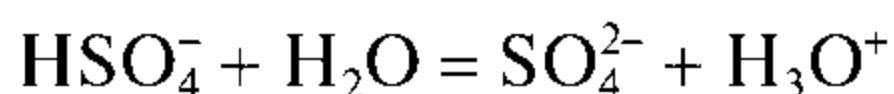
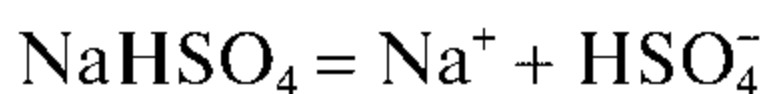
С водой серная кислота смешивается в любых пропорциях, при этом выделяется большое количество теплоты:



В разбавленном водном растворе серная кислота практически полностью подвергается протолизу как сильная двухосновная кислота:



Соответственно, растворы сульфатов нейтральны, а растворы гидросульфатов — кислые (благодаря необратимому протолизу аниона HSO_4^-):



Сульфат-ион SO_4^{2-} имеет форму тетраэдра (что соответствует sp^3 -гибридизации орбиталей атома серы). В нейтральных и щелочных растворах SO_4^{2-} не проявляет окислительных свойств. В разбавленной серной кислоте окислителем служит не SO_4^{2-} , а катионы водорода, или оксония ($\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$), например:



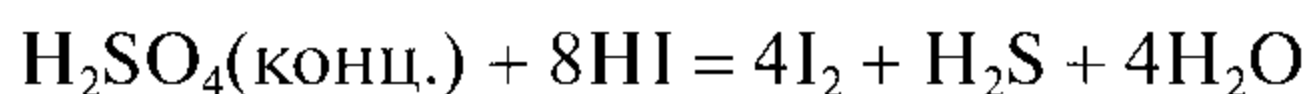
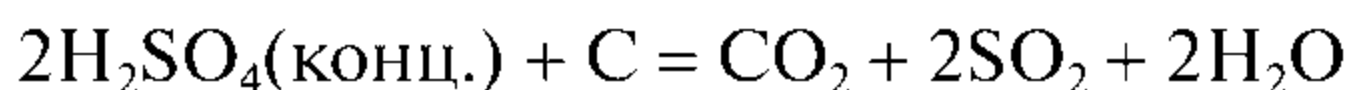
В концентрированной серной кислоте атом серы(VI) начинает проявлять окислительные свойства. В зависимости от силы восстановителя в качестве продуктов реакции могут образоваться SO_2 , S или H_2S :

$$\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,161 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}) = 0,354 \text{ В}$$

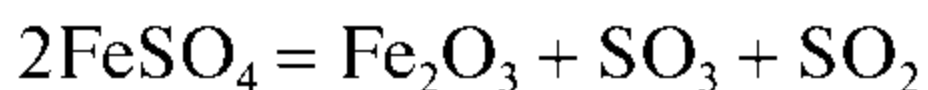
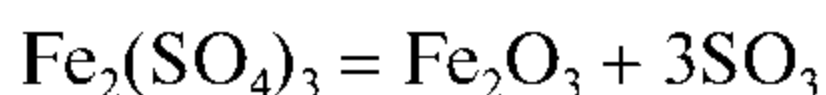
$$\varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}) = 0,302 \text{ В}$$

Примерами могут служить реакции серной кислоты с неметаллами и их соединениями:

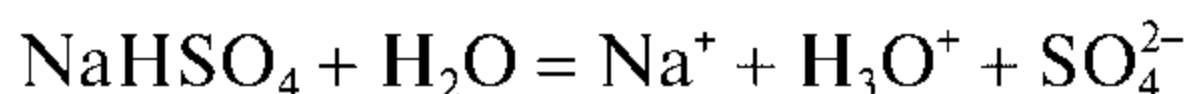


Концентрированная серная кислота пассивирует Cr, Fe, Co, Ni, Al, Be и другие металлы (на их поверхности образуется защитный слой оксидов).

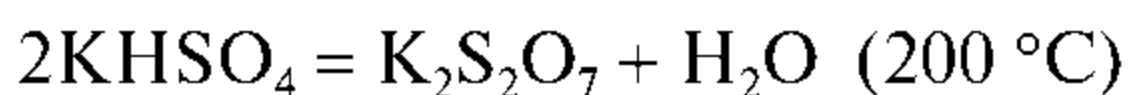
Серная кислота образует два ряда солей — сульфаты и гидросульфаты. Большинство сульфатов растворимы (за исключением солей Pb(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)). Сульфаты щелочных и щелочноземельных элементов плавятся без разложения. Остальные сульфаты при нагревании разлагаются еще до начала плавления:



Все гидросульфаты хорошо растворяются в воде, при этом анион подвергается необратимому гидролизу:



Термическое разложение гидросульфатов протекает при достаточно низких температурах, причем, в отличие от сульфатов, термически неустойчивы даже соли щелочных металлов, например:



Среди сульфатов широко распространены купоросы состава $\text{MSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}$ и т. д.), а также квасцы $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ и др., $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$ и др.) и шёниты $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$ и др., $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}$ и др.).

Пероксосерные кислоты получают при встраивании в структуру серной кислоты пероксогрупп $-\text{O}-\text{O}-$. Пероксомonosерная кислота H_2SO_5 (или $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$) плавится при $45\text{ }^\circ\text{C}$, а при дальнейшем нагревании разлагается со взрывом; пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$) плавится с разложением при $65\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.17).

Соли, содержащие пероксосульфат-ион $\text{SO}_3(\text{O}_2)^{2-}$, неустойчивы. Устойчи-

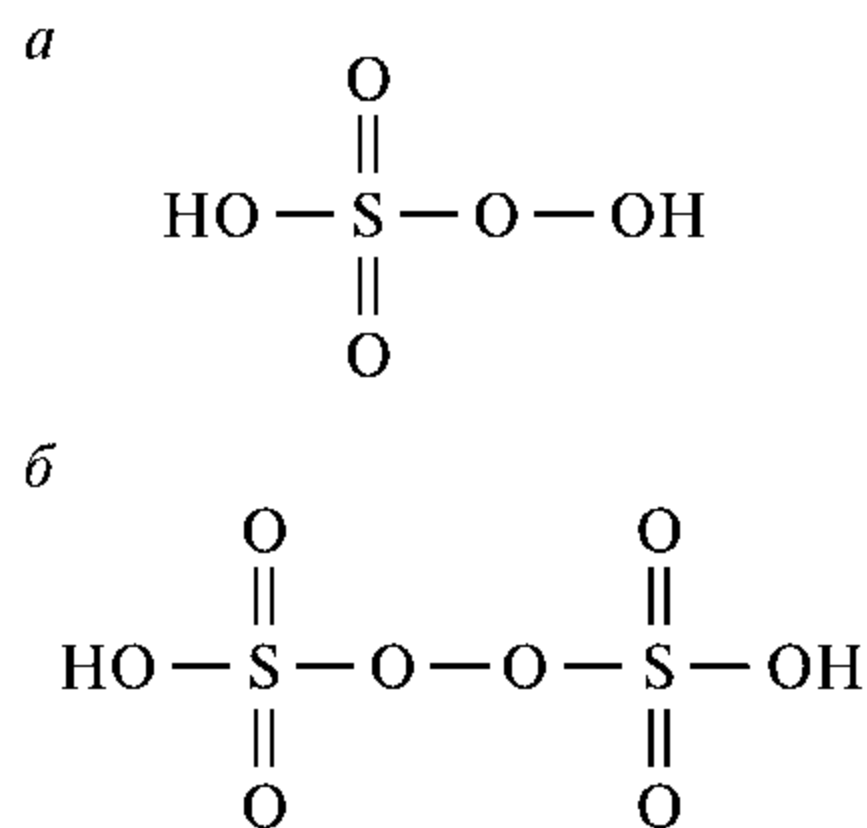


Рис. 7.17. Структурные формулы пероксомonosерной (*а*) и пероксодисерной (*б*) кислот

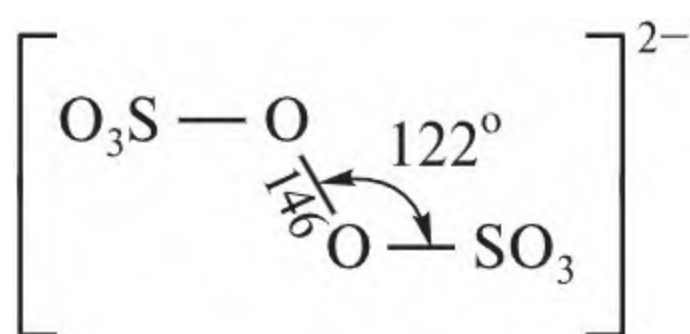
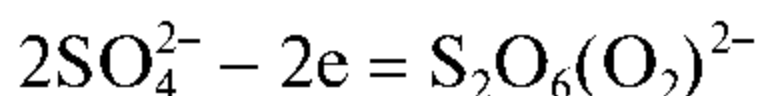


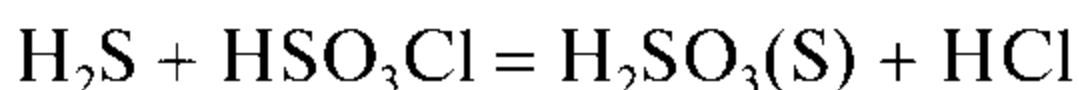
Рис. 7.18. Строение пероксодисульфат-иона; длина связи приведена в пм

вость солей с пероксодисульфатными анионами $S_2O_6(O_2)^{2-}$ (рис. 7.18) намного выше. Эти соли получить намного легче, чем саму пероксодисерную кислоту. В промышленности соли аммония и калия производят анодным окислением соответствующих сульфатов:

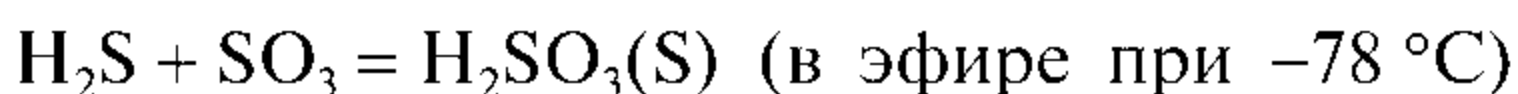


Пероксодисульфаты проявляют сильные окислительные свойства — как в твердом виде (при нагревании), так и в растворе ($\varphi^\circ(S_2O_6(O_2)^{2-}/SO_4^{2-}) \approx 2$ В).

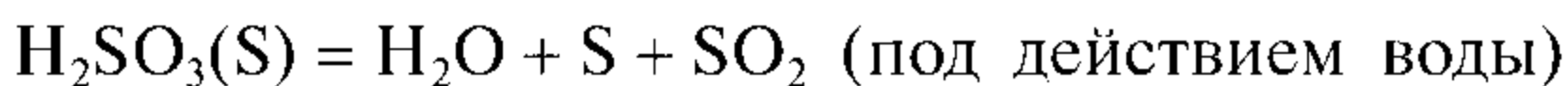
Тиосерная кислота $H_2SO_3(S)$ — это аналог серной кислоты⁸⁵, в молекуле которой один из атомов кислорода замещен на атом серы. Получить тиосерную кислоту можно только на холоду в безводной среде:



(без растворителя, при низкой температуре)

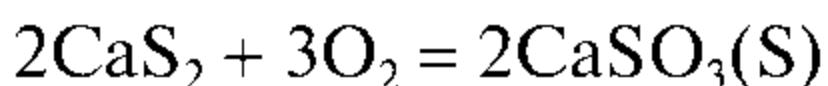
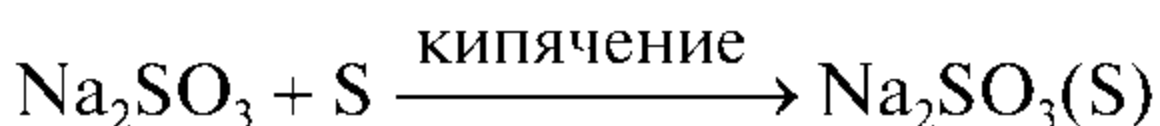


Тиосерная кислота достаточно легко разлагается — как в отсутствие воды, так и в водном растворе; однако разложение в этих двух случаях протекает по-разному:

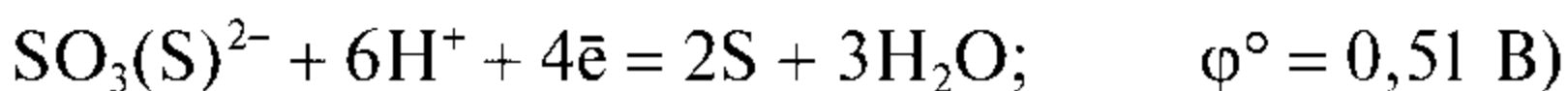
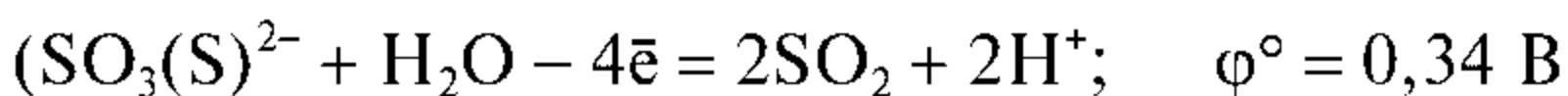
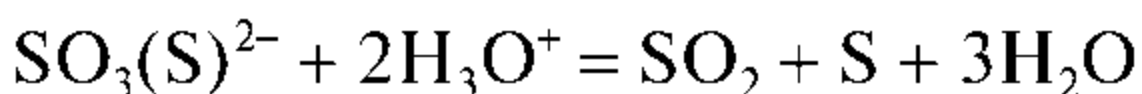


Соли этой кислоты — тиосульфаты — достаточно устойчивы. Почти все они хорошо растворимы в воде (кроме солей $Tl(I)$, $Pb(II)$, $Ba(II)$ и некоторых других).

Тиосульфаты получают кипячением раствора сульфита или гидросульфита с порошкообразной серой или окислением полисульфидов на воздухе:

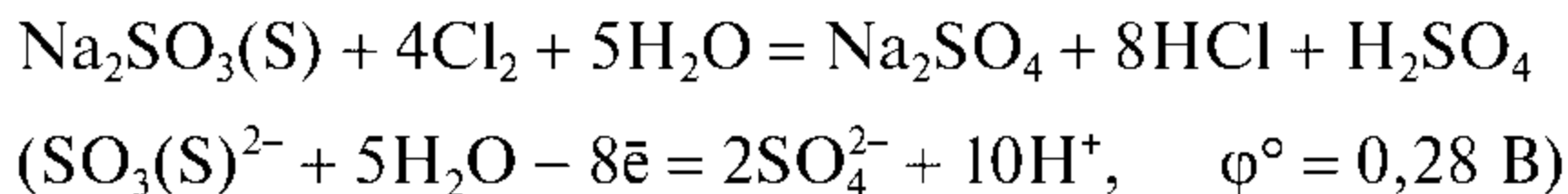


В лабораторной практике часто используют тиосульфат натрия Na_2SO_3S . При подкислении его водного раствора связь $S-S$ разрывается гетеролитически (с переходом общей пары электронов к центральному атому серы). В результате образуются свободная сера и ее диоксид:

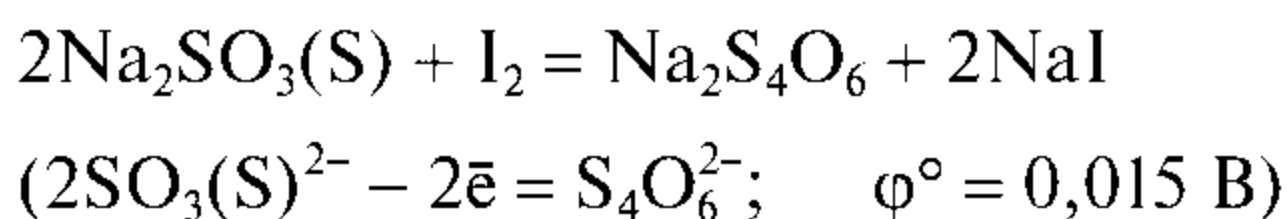


⁸⁵ Известны также тиосоединения на основе других кислот, например Na_3PO_3S — тиортофосфат натрия.

В присутствии сильных окислителей (например, хлорной воды) тиосульфат-ион окисляется до сульфат-иона:



Иод количественно переводит тиосульфат-ион в тетратионат состава $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



Тетратионаты содержат цепочки из четырех атомов серы (рис. 7.19).

Известны разнообразные политионовые кислоты с общей формулой $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ (рис. 7.20), которые содержат цепочки из нескольких атомов серы. Они образуются в водных растворах смеси H_2S и SO_2 , которые были в 1808 г. исследованы Дальтоном⁸⁶, а в 1846 г. — более подробно — Вакенродером⁸⁷. Из «жидкости Вакенродера», которая представляет собой смесь политионатов, были выделены индивидуальные кислоты, содержащие до шести атомов серы. Эти кислоты проявляют восстановительные свойства (окисляясь до сульфатов).

Соли политионовых кислот (три-, тетра-, пента- и гексатионаты) образуются при взаимодействии тиосульфат-ионов с S_2Cl_2 , SCl_2 , I_2 или H_2O_2 . Эти соли достаточно устойчивы.

Дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ в чистом виде не получена. Ее концентрированные водные растворы можно приготовить, обрабатывая дитионат бария точно рассчитанным количеством серной кислоты:

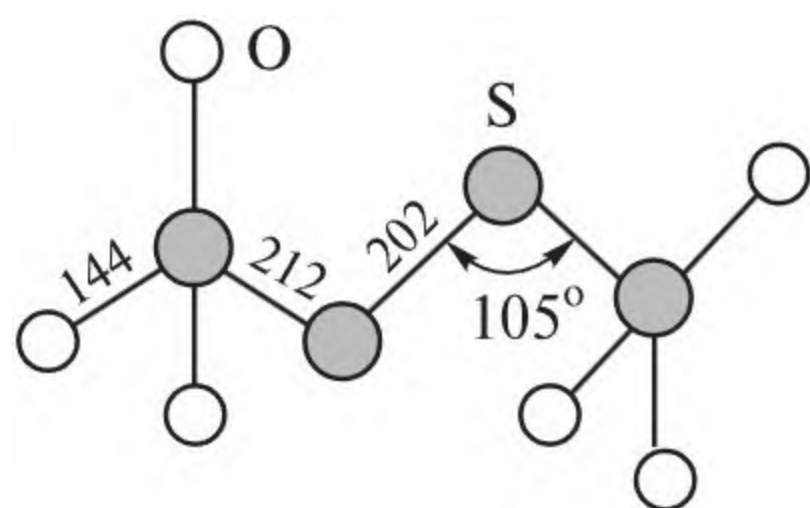
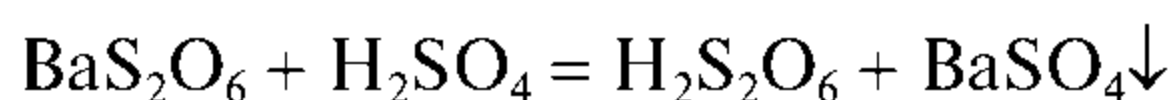


Рис. 7.19. Строение тетратионат-иона; длины связей приведены в пм

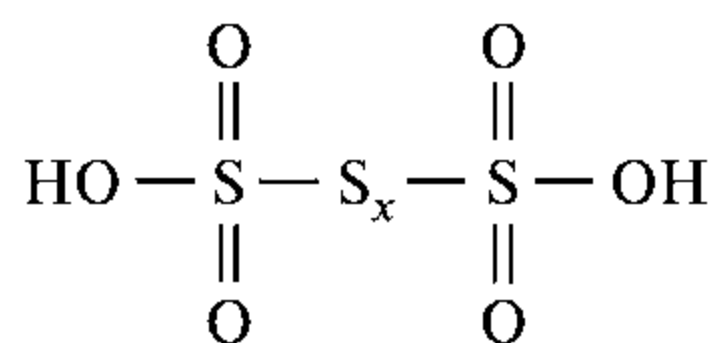
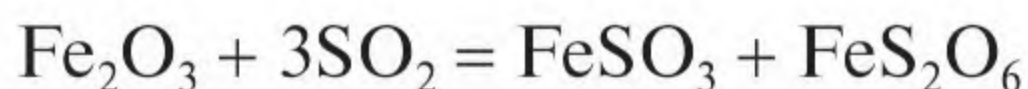


Рис. 7.20. Общая структурная формула политионовых кислот

⁸⁶ ДАЛЬТОН Джон (1766–1844) — английский естествоиспытатель, создатель химической атомистики, автор одного из фундаментальных законов химии — закона кратных отношений (1803). Сформулировал и обосновал основные положения атомно-молекулярного учения, первым определил элемент как совокупность атомов одного вида.

⁸⁷ ВАКЕНРОДЕР Генрих Вильгельм Фердинанд (1798–1854) — немецкий естествоиспытатель.

Дитионаты получают действием MnO_2 или Fe_2O_3 на водные растворы диоксида серы, например:



7.5.4. Галогениды

Сера образует несколько фторидов, в которых проявляет почти все свои возможные положительные степени окисления.

Высший фторид серы SF_6 (т. кип. -78°C) инертен, не ядовит и не реагирует ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами. Его получают сжиганием серы в атмосфере фтора. Гексафторид серы термически устойчив до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Он реагирует только с сильными восстановителями, такими как сероводород или натрий.

В степени окисления +V сера образует димерный фторид S_2F_{10} . Это соединение — побочный продукт, выделяющийся при фторировании серы. Фторид серы(V), так же как и гексафторид, не реагирует с водой, кислотами и щелочами. Однако S_2F_{10} ядовит и немного более реакционноспособен, чем SF_6 . Так, при 150°C этот фторид легко диспропорционирует:



Тетрафторид серы SF_4 менее устойчив, чем S_2F_{10} . Это соединение — активный фторирующий агент. В присутствии влаги оно быстро разлагается:



Дифторид серы SF_2 крайне неустойчив; быстро димеризуется и превращается в F_3SSF .

Дифторид дисеры S_2F_2 (рис. 7.21, *a*) можно получить мягким фторированием серы с помощью AgF в отсутствие влаги при 125°C . В присутствии фторидов щелочных металлов S_2F_2 изомеризуется, превращаясь в SSF_2 (рис. 7.21, *б*). Это соединение термически устойчиво до 250°C ; под действием фторида бора или водорода оно быстро

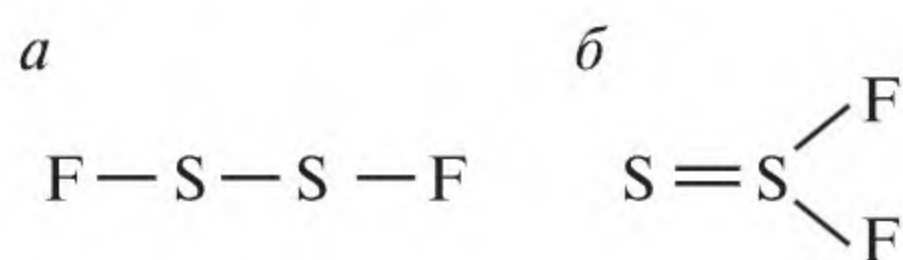
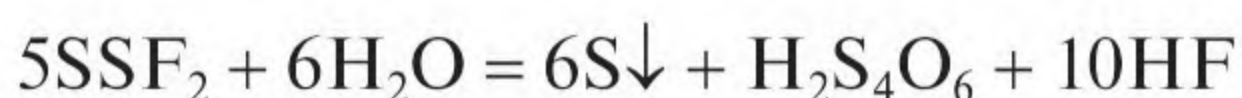


Рис. 7.21. Линейный (*a*)
и разветвленный (*б*)
изомеры S_2F_2

диспропорционирует, превращаясь в серу и ее тетрафторид. Оба изомера легко гидролизуются с образованием серы, фтороводорода и смеси поли-тионовых кислот:



В результате хлорирования серы при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ образуется смесь S_2Cl_2 и SCl_2 — первые гомологи ряда соединений с общей формулой S_nCl_2 . Соединения с $n = 1-8$ были выделены в чистом виде, а хлориды с $n = 1-100$ получены в составе смесей. Соединение SCl_2 часто получают хлорированием S_2Cl_2 при комнатной температуре в присутствии катализатора (металлического железа). При хлорировании SCl_2 жидким хлором (при -78°C) образуется крайне неустойчивый высший хлорид серы SCl_4 .

Нестабильные соединения состава S_nBr_2 ($n = 2-8$) образуются при взаимодействии соответствующих хлоридов с безводным бромоводородом.

Единственный известный иодид S_2I_2 был получен обработкой S_2Cl_2 газообразным иодоводородом (в смеси азотом) при температуре -78°C в присутствии каталитического количества иода.

7.6. Элементы группы VIA в природе и технике

7.6.1. Природные формы

Кислород — наиболее распространенный на Земле элемент (содержание в земной коре составляет 49,5% по массе). Он существует как в самородном виде (один из компонентов воздуха), так и в составе воды, многочисленных горных пород и живых организмов. В атмосфере содержится 23,13% кислорода по массе (или 20,94% по объему), в литосфере — 46,60%, в гидросфере — более 85% (в океанах содержится $\sim 85,8\%$ кислорода, а в чистой воде — 88,81%). Интересно, что на лунной поверхности кислород также наиболее распространенный элемент (три из каждых пяти атомов — атомы кислорода; массовое содержание составляет 44,6%).

Сера занимает 15-е место по распространенности среди всех элементов на Земле; ее содержание (0,048%) примерно в полтора раза больше, чем у следующего за ней элемента — азота. Сера встречается в природе в составе многочисленных соединений (как неорганических, так и органических). Наиболее важные источники серы — самородная сера, сероводород (содержащийся в природном газе, сырой нефти, глинистых сланцах и углях), а также разнообразные сульфидные минералы: пирит FeS_2 , марказит FeS_2 , пирротин Fe_{1-x}S , халькозин (медный блеск) Cu_2S , сфалерит (цинковая обманка) ZnS , две формы HgS (киноварь и метациннабарит), молибденит MoS_2 , галенит (свинцовый блеск) PbS , реальгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3 , халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , арсенопирит FeAsS , тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Сера встречается в природе также в виде сульфатов — например,

гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, целестина SrSO_4 , барита BaSO_4 . В морской воде растворены сульфаты магния, кальция и калия. Было подсчитано, что в Мировом океане находится около $1,5 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ воды, в которой в виде сульфатов содержится ~ 1 млн т серы.

Селен и теллур — относительно редкие элементы; по распространенности в земной коре они занимают соответственно 66-е и 73-е места. Содержание селена в земной коре составляет около $5 \cdot 10^{-6}\%$ (что сравнимо с распространенностью серебра, ртути и палладия). Содержание теллура в земной коре примерно такое же, как содержание золота и иридия ($\sim 2 \cdot 10^{-7}\%$). Оба элемента обычно сопутствуют сере в сульфидах халькофильных элементов — Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Fe, Co, Ni; Pb, As, Bi. Иногда эти минералы частично окислены и имеют следующий состав: $\text{MSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pb}$), PbTeO_3 , $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeTeO_4 , Hg_2TeO_4 и т. д. Существуют также минералы селенолит SeO_2 и теллурит TeO_2 .

Радиоактивный изотоп ^{210}Po (предпоследний член ряда радиоактивного распада радия) встречается в природе крайне редко.

7.6.2. История открытия

Сера известна людям с доисторических времен. По одной из версий, название этого элемента восходит к *древнеинд. (санскр.)* «сира» — светло-желтый цвет. *Лат.* sulfur происходит от *санскр.* «сулвери» — горючий порошок.

Первооткрывателями кислорода обычно считают Шееле³¹ (Швеция) и Пристли⁸⁸ (Англия), которые обнаружили его независимо друг от друга в 1771–1774 гг. Однако имеются сведения о том, что некоторые исследователи еще раньше получали кислород, не собирая его или считая составной частью «обычного воздуха». Шееле получал кислород прокаливанием KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Ag_2CO_3 , HgO и смеси H_3AsO_4 с MnO_2 . Он назвал полученный газ «купоросным воздухом» и отметил, что он бесцветен, не имеет вкуса и запаха и поддерживает горение лучше, чем обычный воздух. Однако его результаты были опубликованы только в 1777 г. Пристли получил кислород прокаливанием оксида ртути над жидкой ртутью (под перевернутым цилиндром для сбора газа). Сообщив о своем открытии в 1774 г., он еще через год доказал, что полученный газ не относится к соединениям азота, а представляет собой особое вещество — «дефлогистированный

⁸⁸ ПРИСТЛИ Джозеф (1733–1804) — английский химик и философ. Был одним из ученых, проводивших исследования газов. Изучал углекислый газ и очищал зелеными растениями «воздух, испорченный горением или дыханием». Выделил «дефлогистированный воздух» — кислород.

воздух». Лавуазье³, интуитивно полагая, что этот новый элемент — основной участник процессов горения, тем не менее ошибочно посчитал, что он обязательно входит в состав всех кислот, и в 1777 г. назвал его кислородом, дословно — рождающий кислоты (*франц.* название — *oxugène*, *от греч.* «оксис» — острый, кислый и «гено-ма» — рождаю).

Теллур обнаружил австрийский химик Райхенштайн⁸⁹ в 1782 г. при исследовании руд, добываемых в золотоносном районе Трансильвании. Мюллер назвал это вещество «спорным металлом» и «парадоксальным золотом». Название «теллур» (*от лат.* *Tellus* — Земля) элементу присвоил австрийский химик Клапрот⁹⁰.

Селен был впервые выделен примерно через 35 лет после теллура (в 1817 г.); ему дали название «селен» — Луна в переводе *с греч.*, поскольку новый элемент оказался похожим на теллур. Первооткрыватели селена — шведские химики Берцелиус⁶² и Ган³⁴. Они получили при сжигании серы (полученной из медных пиритов) летучий красно-коричневый осадок, а затем восстановили его до простого вещества.

Полоний был получен в 1898 г. Марией Склодовской-Кюри³³ в результате переработки огромного количества урановой руды и последовательного разделения продуктов, обладающих естественной радиоактивностью. Это был первый случай выделения, идентификации и изучения микроколичеств нового элемента с использованием его радиоактивности. Мария Кюри назвала этот элемент в честь своей родины — Польши.

Изотопы ливермория были синтезированы в 2000 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия) в сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией (США), Научно-исследовательским институтом атомных реакторов (г. Димитровград, Россия) и Электрохимприбором (г. Лесной, Россия).

7.6.3. Применение

Большая часть производимого кислорода (до 85%) используется в процессах выплавки стали. Кроме того, кислород широко применяют в других металлургических и химических процессах, а также в ракетной технике (в качестве окислителя).

Озон используется для санитарной обработки питьевой воды (озонирования), для дезинфекции других объектов, а также в процессах отбеливания.

⁸⁹ МЮЛЛЕР ФОН РАЙХЕНШТАЙН Франц Йозеф (1740 или 1742–1825) — австрийский естествоиспытатель, первооткрыватель теллура.

⁹⁰ КЛАПРОТ Мартин Генрих (1743–1817) — немецкий химик. Открыл церий, получил и изучил многие соединения стронция, хрома, теллура; обнаружил явление полиморфизма.

Пероксиды применяются в качестве отбеливателей текстиля, бумаги, кож, жиров и минеральных масел, а также как окислители ракетного топлива и реагенты в органическом синтезе. Кроме того, пероксиды используют при осветлении старинных картин (слой краски, потемневший из-за перехода белил — гидрокарбоната свинца(II) — в черный сульфид свинца(II), осветляют окислением до белого PbSO_4).

Сера применяется при вулканизации резины и изготовлении лекарств, а также для защиты растений и для дезинфекции.

Серную кислоту называют «хлебом химической промышленности». Это вещество производят во всем мире в очень больших количествах как необходимое сырье для производства удобрений, взрывчатых веществ, многочисленных солей-сульфатов, бумаги и тканей, пищевых продуктов, бензина и многих других продуктов. Кроме того, серная кислота широко используется в повседневной химической практике в качестве осушителя, моющего средства для химического стекла и в качестве химического «растворителя». Считается, что промышленная мощность того или иного государства напрямую зависит от количества производимой и потребляемой серной кислоты.

Тиосульфат (или гипосульфит) натрия используется при обработке кино- и фотоматериалов — он входит в состав фотозакрепителя (фиксажа); этот реагент также применяется в аналитической химии (например, при иодометрическом методе анализа).

Исключительная устойчивость и диэлектрические свойства гексафторида серы позволяют применять его в качестве газообразного изолятора в высоковольтных генераторах и переключателях (для предотвращения возникновения электрической дуги).

Селен используют для обесцвечивания стекла. Благодаря своим полупроводниковым свойствам селен также находит применение в фотоэлементах и выпрямителях. Пленка аморфного селена служит фоторецептором в копировальных аппаратах.

Теллур применяется в металлургии. Небольшое количество диоксида теллура используется при тонировании стекол.

7.6.4. Биологическое значение

Кислород — основной участник практически всех биохимических процессов. Он обеспечивает дыхание и окисление органических соединений, на котором основан обмен веществ и энергии в живых организмах, за исключением анаэробных процессов. Кислород входит в состав всех жизненно важных соединений — белков, жиров, углеводов.

В состоянии покоя человек вдыхает за час $\sim 0,5 \text{ м}^3$ воздуха, однако только 20% содержащегося в нем кислорода удерживается в организ-

ме. В результате взаимодействия кислорода с различными веществами в тканях образуются диоксид углерода и вода, а главное — выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности организма. В процессе гниения сложных органических веществ кислород также переходит в CO_2 и H_2O . Регенерация молекулярного кислорода осуществляется в растениях. В результате круговорота кислорода в природе поддерживается его постоянное содержание в атмосфере.

Важнейшие физиологические функции — перенос и хранение молекулярного кислорода — выполняет ряд железо- и медьсодержащих соединений, которые содержатся в крови человека и животных. При этом для транспорта кислорода используются гемоглобин (комплекс железа с порфирином) и гемоцианин (комплекс меди с белком), а для хранения — миоглобин (соединение железа). «Гемовые» переносчики кислорода, ответственные за красный цвет крови человека, поглощают по одному молю кислорода на моль железа(II). В то же время голубой пигмент крови краба — гемоцианин — поглощает один моль кислорода на каждые два моля иона металла.

В гемоглобине железо(II) связывается с кислородом, но не окисляется им. Эффективный перенос кислорода гемоглобином объясняется так называемым **кооперативным эффектом**: чем больше кислорода связывается гемоглобином, тем более вероятным становится дальнейшее связывание кислорода, и наоборот, чем меньше связанного кислорода, тем легче он будет высвобождаться. В результате связывающая мощность гемоглобина используется полностью, а при низких концентрациях кислорода происходит его полное высвобождение. Таким образом, гемоглобин оказывается полностью насыщенным в легких и полностью лишенным кислорода в капиллярах.

Уменьшение содержания кислорода приводит к ослаблению организма. Газообразный кислород широко применяется в медицине (в кислородных подушках и в барокамерах для гипербарической оксигенации).

Сильные окислительные свойства озона используются при дезинфекции и очистке питьевой воды. Однако в больших концентрациях он токсичен.

Сера, как и кислород, относится к жизненно необходимым макроэлементам и входит в состав многих аминокислот и белков. Суточная потребность человека в этом элементе составляет ~5 г. В наибольших количествах сера содержится в костях, нервной ткани и каротине волос. Атомы серы входят в состав многих аминокислот (например, цистина, цистеина, метионина), белков, гормонов (в том числе инсулина), витаминов (например, B_1) и ферментов. Для этих соединений характерны «гомоцепи», состоящие только из атомов серы. Так, в молекуле цистина содержится дисульфидный мостик —S—S— . В цистеине, белках и ферментах присутствует тиоловая группа —SH .

Продукты окисления серы (полиотионовые кислоты), которые образуются в организме, обладают противомикробными и противопаразитарными свойствами. Многие кислородсодержащие соединения серы (сульфаты натрия, магния, кальция, цинка, а также тиосульфат натрия и др.) применяются в медицине.

В ходе разложения белков образуется сероводород; для всех аэробных существ это соединение — сильный яд.

Диоксид серы, попадая в атмосферу в результате вулканической деятельности и техногенным путем, служит причиной кислотных дождей, которые губительно действуют на растительный и животный мир.

Селен и его соединения токсичны, однако их микроколичества жизненно необходимы как антиоксиданты; они влияют на зрение и работу сердца. Необходимые организму соединения этого микроэлемента человек получает с растительной пищей.

Способность селена образовывать с ртутью и кадмием различные устойчивые соединения используется для предотвращения отравления организма этими металлами. В последнее время активно исследуется противоопухолевое действие селена.

Соединения теллура токсичны. Введение их в организм (в значительном количестве) приводит к замещению серы в тиоловых группах, что вызывает ингибирование ряда ферментов.

Радиоактивный элемент полоний вызывает тяжелые заболевания.

Вопросы

7.1. Объясните происхождение термина «халькогены» — группового названия элементов VIA-группы. Почему кислород обычно выделяют из ряда халькогенов?

7.2. Как изменяются свойства элементов VIA-группы при переходе от кислорода к полонию? Твердый диоксиген O_2 и твердая октасера S_8 имеют молекулярную решетку. К какому типу относится кристаллическая решетка полония в свободном виде?

7.3. На основании химических свойств иода и теллура докажите правильность их размещения Д. И. Менделеевым в VIIA- и VIA-группах соответственно (несмотря на кажущееся нарушение физического принципа расположения элементов по возрастанию относительной атомной массы).

7.4. Температуры кипения жидких диоксигена и диазота равны -183 и -196 °C соответственно. Предложите способ получения жидкого O_2 из жидкого воздуха. Какой процесс применяется в промышленности для получения газообразного кислорода?

7.5. Объясните, почему молекула диоксида серы неполярна и парамагнитна, а молекула озона — полярна и диамагнитна.

7.6. Используя термодинамические данные и сведения о строении молекулы озона, укажите причины его высокой реакционной способности. Составьте уравнения реакций образования озона в природных условиях и его взаимодействия с иодидом калия в кислой среде. Укажите условия, при которых протекают эти реакции. Предложите простой способ отделения озона от диоксида серы.

7.7. Твердая сера состоит из молекул S_8 . Полярны ли эти молекулы и если да, то почему? Температура плавления серы составляет 119°C . Объясните, почему при нагревании жидкой серы до 200°C ее вязкость увеличивается, а затем при дальнейшем нагревании вплоть до температуры кипения (445°C) уменьшается.

7.8. Используя метод молекулярных орбиталей, предскажите электронное строение и магнитные свойства молекул S_2 , которые присутствуют в газообразной сере при 900°C .

7.9. Установлено, что при взаимодействии диоксида серы с водой образуется диоксид серы (газ) и сера (осадок), а конечный раствор имеет $\text{pH} < 7$. В щелочной среде образуются сульфит-, сульфид- и хлорид-ионы. Составьте уравнения соответствующих реакций и укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Почему в щелочной среде не происходит образование серы и выделение газа?

7.10. Исходя из энергии Гиббса образования вещества и геометрического строения молекул, объясните, с чем связана инертность SF_6 , заметно отличающая его от всех остальных галогенидов серы.

7.11. Изобразите геометрическую конфигурацию молекулы пероксида водорода. Почему эта молекула полярна? Составьте электронную формулу H_2O_2 ; укажите степени окисления атомов обоих элементов и валентность атома кислорода.

7.12. При хранении на воздухе водного раствора сульфида натрия он превращается в дисульфид. Составьте уравнение соответствующей реакции. Предскажите геометрическое строение и химические свойства дисульфана; сравните его с H_2O_2 .

7.13. Приведите формулу и название вещества, которое образуется при растворении газообразного триоксида серы в жидкой серной кислоте; изобразите геометрическую форму его молекулы.

7.14. Известно, что железо реагирует с серной кислотой в водном растворе. Почему железо не взаимодействует с олеумом? Что произойдет, если в цистерну с олеумом попадет вода?

7.15. Предскажите по правилу Полинга силу следующих кислот в водном растворе: а) H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; б) H_2SeO_3 и H_2SeO_4 ; в) H_2TeO_3 и H_6TeO_6 .

7.16. При электролизе водного раствора серной кислоты на аноде образуется сильная пероксодисерная кислота (на катоде при этом выделяется H_2). При нагревании пероксодисерная кислота разлагается на серную и слабую пероксо(моно)серную кислоты. При разбавлении водой пероксосерная кислота полностью гидролизуется с образованием серной кислоты и пероксида водорода. Составьте уравнения соответствующих электрохимических и химических реакций. Подумайте, почему пероксосерные кислоты трудно получить химическим путем.

8 Элементы группы VIIA (17): F, Cl, Br, I, At, Ts

8.1. Общая характеристика

8.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы фтор, хлор, бром, иод, аstat и теннессин составляют VIIA-группу (17-ю группу) Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Групповое название этих элементов — галогены (*от греч.* «галос» — соль и «генос» — род, происхождение, т. е. дословно — солероды). Дело в том, что в природе элементы-галогены встречаются именно в виде солей, например в составе давно известной людям каменной соли NaCl (минерал галит).

Верхний энергетический уровень атомов галогенов имеет электронную конфигурацию ns^2np^5 (табл. 8.1).

Поскольку порядковые номера элементов-галогенов нечетные, естественных изотопов у них немного. Фтор и иод имеют по одному изотопу. Для хлора и брома существует по два изотопа (75,77% ^{35}Cl и 24,23% ^{37}Cl ; 50,69% ^{79}Br и 49,31% ^{81}Br). Ядерный спин изотопов галогенов используется в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Естественная радиоактивность присуща астату, самый устойчивый природный изотоп которого — ^{219}At — имеет период полураспада 54 с. Наиболее долгоживущий из полученных изотопов астата — ^{210}At с периодом полураспада 8,1 ч). Стабильных изотопов ни аstat, ни теннессин не имеют. Для теннессина получено два изотопа (с массовыми числами 293 и 294). Более устойчив изотоп с массовым числом 294; его период полураспада составляет ~78 мс.

8.1.2. Свойства атомов

Поскольку на валентном p -подуровне атомов галогенов находятся пять электронов, в том числе один неспаренный, и для достижения устойчивой конфигурации благородного газа недостает только одного электрона, энергия сродства к электрону у всех этих элементов достаточно велика. Присоединение электрона приводит к образованию устойчивых галогенидных ионов: фторид-, хлорид-, бромид-,

Таблица 8.1

Свойства атомов элементов группы VIIA

	F	Cl	Br	I	At
Электронная формула	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
Атомный радиус, пм	39	73	85	104	—
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	1681	1256	1143	1009	(926)
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	333	349	325	295	—
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,2	3,0	2,7	2,2
Электроотрицательность по Оллреду—Рохову	4,10	2,83	2,74	2,21	1,90

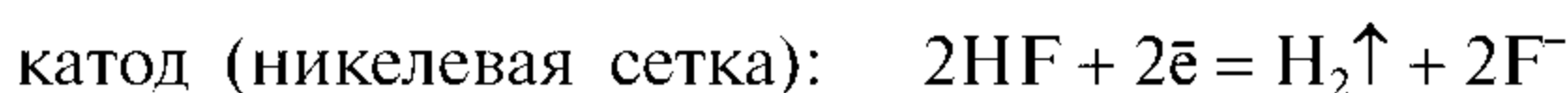
иодид-ионов. Следует отметить крайне высокую энергию ионизация атома фтора; в то же время наиболее высокой энергией сродства к электрону обладают атомы хлора.

Фтор — самый электроотрицательный элемент Периодической системы (не считая благородных газов), он встречается только в степенях окисления $-I$ и 0 . Остальные галогены в соединениях проявляют степени окисления от $-I$ до $+VII$.

8.2. Простые вещества

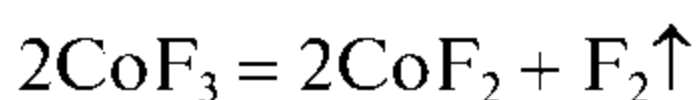
8.2.1. Получение

Выделить свободный фтор с использованием химических окислителей (либо электролизом водных растворов) невозможно. Фтор в свободном виде получают только анодным окислением при электролизе расплава фторидов и гидродифторидов щелочных металлов, поскольку безводный жидкий фтороводород практически не проводит электрический ток. В промышленности используют расплавы KHF_2 (т. пл. $239^\circ C$) или KH_2F_3 (т. пл. $70^\circ C$). Процесс электролиза практически сводится к разложению фтороводорода:



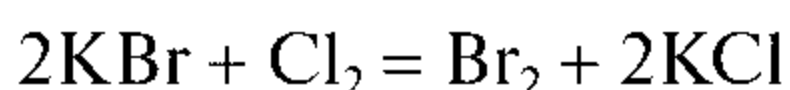
Фтор, получаемый этим способом, содержит примесь HF (от 5 до 15%).

В лаборатории и в некоторых технологических процессах для получения небольшого количества чистого фтора используют реакции разложения высших фторидов или фторокомплексов, например:



Промышленный способ получения хлора — электролиз растворов или расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов⁹¹.

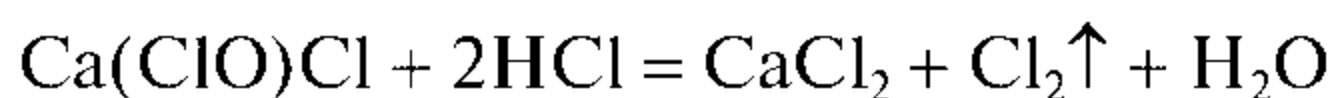
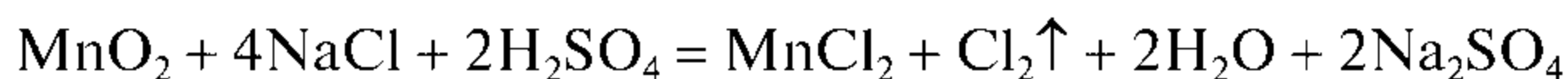
Бром и иод получают из буровых вод нефтяных месторождений с помощью различных окислителей (чаще всего — газообразного хлора):



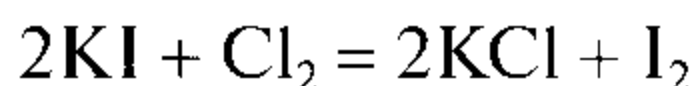
⁹¹ Процессы электролиза осуществляются во всем мире в огромных масштабах. Электролизом расплавов солей получают разнообразные металлы, а электролизом растворов — щелочи. Одновременно в процессе образуется водород, что способствует комплексному использованию различных веществ и созданию химических комбинатов с широким ассортиментом продукции.

Выделяющиеся при этом дигалогены извлекают из водного раствора путем экстракции органическим растворителем.

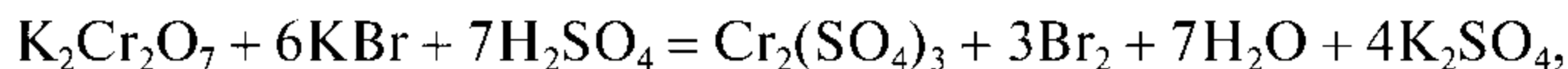
В лаборатории хлор, бром и иод получают окислением соответствующих солей (галогенидов) или галогеноводородов; в качестве окислителей чаще всего используют диоксид марганца, диоксид свинца, гипохлорит кальция, бромат натрия, перманганат калия или дихромат калия:



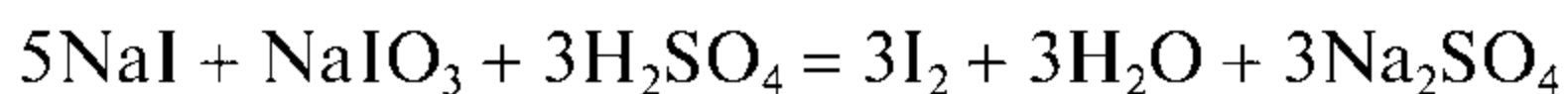
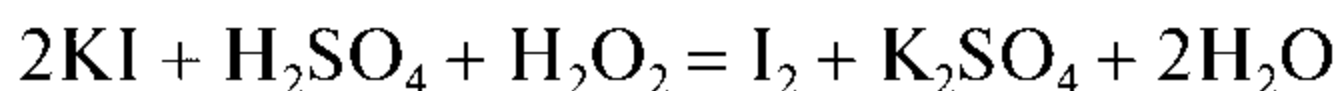
Для обнаружения выделяющегося хлора используют фильтровальную бумагу, смоченную раствором иодида калия, на которой протекает качественная реакция



Аналогичные реакции проводят для получения брома:



а также иода:



8.2.2. Физические свойства

Фтор, хлор, бром и иод в виде простых веществ при обычных условиях состоят из двухатомных молекул (рис. 8.1)⁹². Фтор — светло-желтый газ⁹³, который конденсируется в канареечно-желтую жидкость с температурой кипения, промежуточной между температурами кипе-

⁹² В молекулах остальных дигалогенов верхние связывающие σ_p - и π_p -орбитали меняются местами.

⁹³ Фтор взаимодействует с влагой воздуха, вызывая светло-зеленую люминесценцию. В безводной атмосфере поглощает свет в красной области спектра.

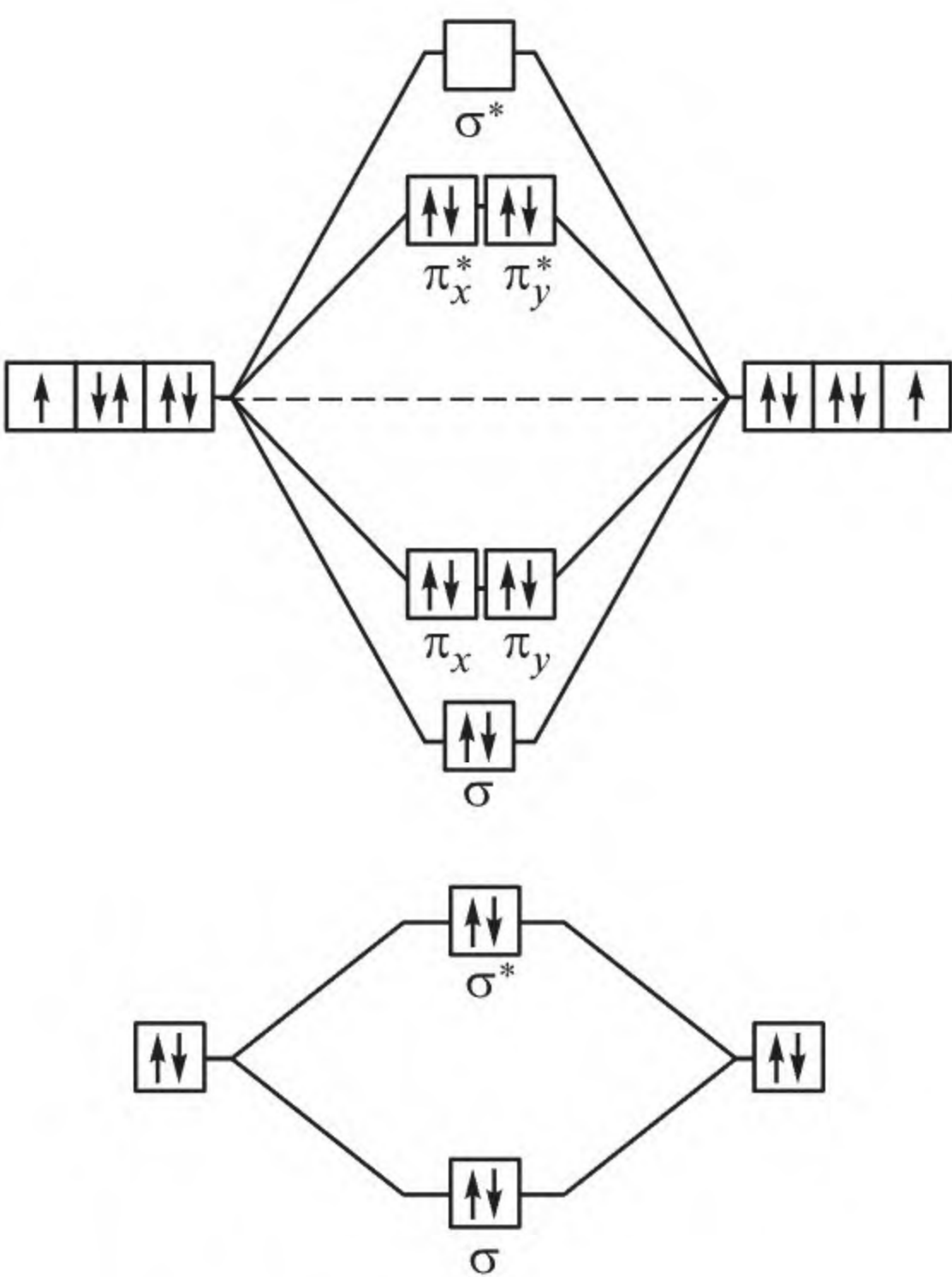


Рис. 8.1. Диаграмма молекулярных орбиталей для F₂

ния N₂ и O₂ (–196 °С и –183 °С соответственно). Дихлор представляет собой желто-зеленый газ с плотностью, более чем в два раза превосходящей плотность воздуха; дибром — тяжелая красно-бурая жидкость, а иод — блестящие кристаллы черно-серого цвета. При температуре плавления давление паров твердого иода равно 90,5 мм рт. ст.; в открытых сосудах иод не плавится, а возгоняется. При возгонке иод частично переходит в одноатомное состояние (I₂ ⇌ 2I⁰), а образующий пар имеет фиолетовую окраску (табл. 8.2).

Таблица 8.2

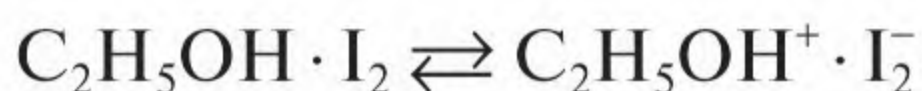
Некоторые физические свойства галогенов

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Т. пл., °С	–220	–101	–7	114
Т. кип., °С	–188	–34	60	185
ρ, г/см ³	1,516 (ж, при –188 °С)	1,655 (ж, при –70 °С)	3,187 (ж, при 0 °С)	4,940 (т, при 20 °С)
Δ ₀ Н ^о _{дисс.} , кДж/моль	158,8	242,6	199,8	151,1

В твердом состоянии фтор, хлор, бром и иод образуют кристаллы с молекулярной кристаллической решеткой. В основном в этих

кристаллах действуют силы дисперсионного межмолекулярного взаимодействия, которое усиливается в ряду галогенов от фтора к иоду (в соответствии с ростом поляризуемости молекул галогенов).

В органических растворителях неполярные дихлор, дибром и ди-иод растворяются значительно лучше, чем в воде. Иод может образовывать растворы с фиолетовой (например, в CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , C_6H_6) или с красно-коричневой окраской (в этаноле, ацетоне и т. д.). Фиолетовые растворы содержат иод в виде слабо сольватированных молекул, красно-коричневый цвет раствора указывает на образование комплексов с переносом заряда, например:



Органические растворители, не смешивающиеся с водой, используются для извлечения (экстракции) брома и иода из водных растворов различного состава.

8.2.3. Химические свойства

Все дигалогены — типичные неметаллы; их неметаллические свойства (в том числе окислительная способность) ослабевают при переходе от фтора к астату. Самый активный окислитель — фтор; за ним следуют хлор и бром. Иод может проявлять свойства как окислителя (например, по отношению к сероводороду и диоксиду серы), так и восстановителя (при взаимодействии с азотной кислотой). Химические свойства астата подобны иоду, однако он еще менее электроотрицателен. Соединение AtOH — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств (в то время как соединения HNaIO , где $\text{NaI} = \text{Cl}$ и Br , это — кислоты). С помощью метода меченых атомов было обнаружено существование ряда других соединений астата — астатоводорода HAt , а также кислот HAtO_3 и HAtO_4 . В кислой среде существует катион астата(I).

Галогены способны окислять почти все простые вещества (рис. 8.2), кроме He , Ne , Ar . Хлор, бром и иод не реагируют с O_2 и N_2 . Фтор пассивирует многие металлы (Al , Fe , Cu , Ni и их сплавы).

С типичными металлами (кальцием, алюминием, цинком, железом) галогены образуют ионные галогениды (соли), например CaF_2 , NaCl , LiBr , BaI_2 , а с типичными неметаллами (сера, фосфор, углерод) — ковалентные галогениды SF_6 , PCl_5 , CBr_4 , BI_3 ⁹⁴. При этом в соединениях с фтором и хлором неметаллы имеют более высокую степень окисления, чем в бромидах и иодидах.

⁹⁴ Многие ковалентные галогениды полностью гидролизуются, например:
 $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ или $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

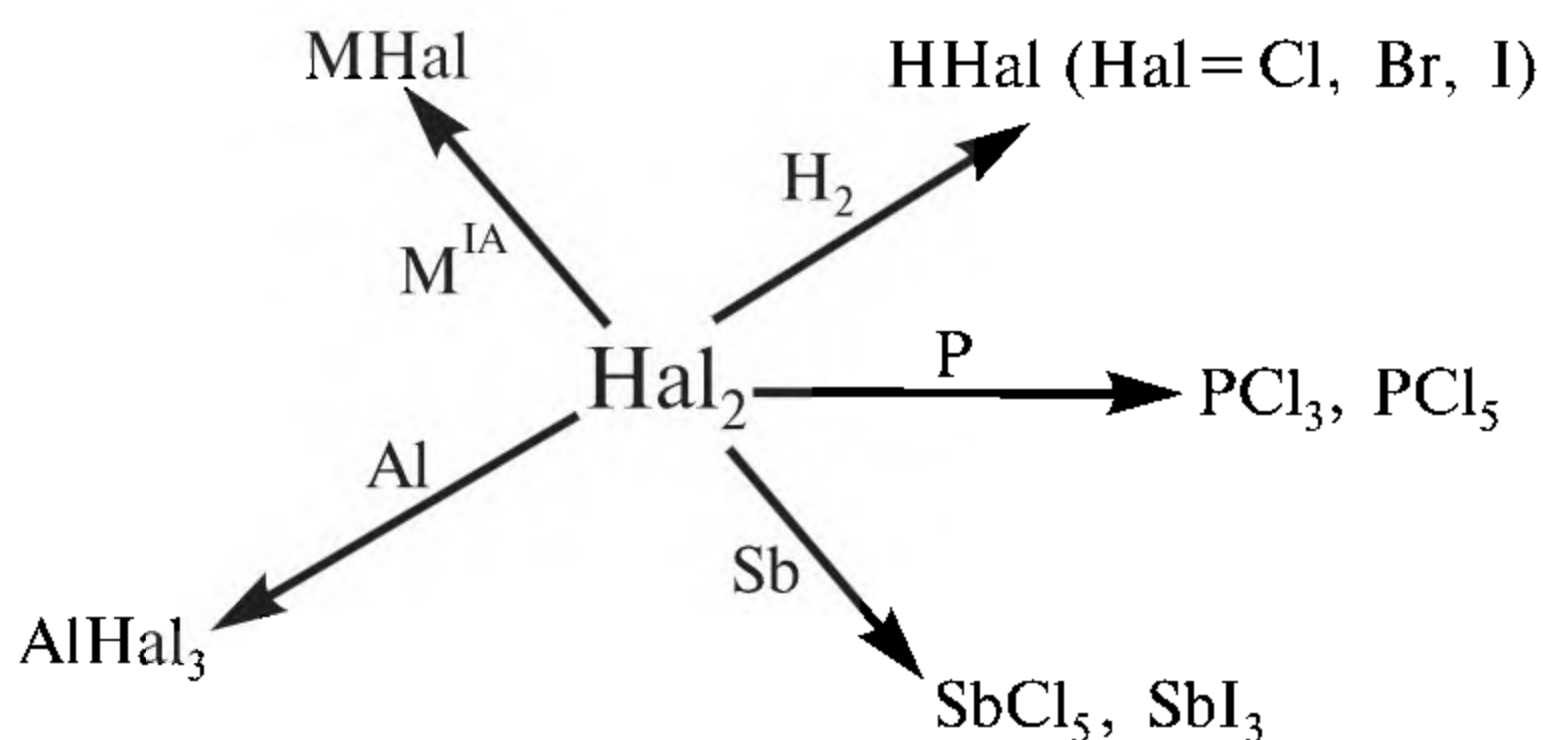
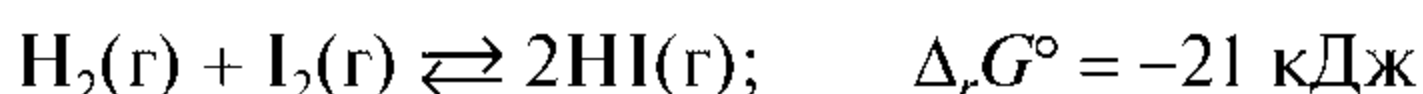
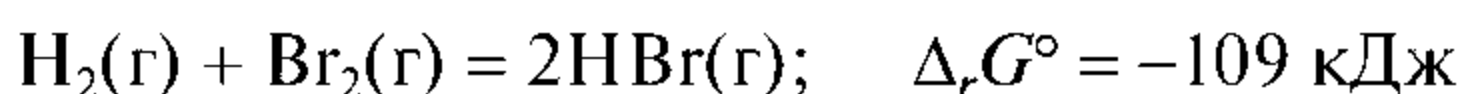
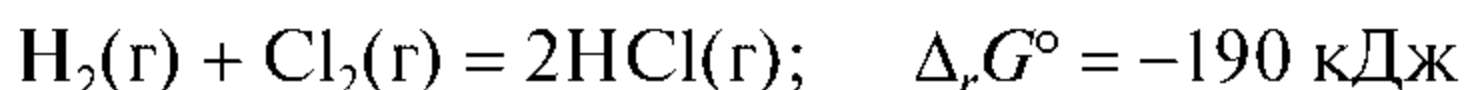
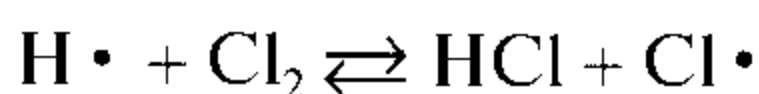
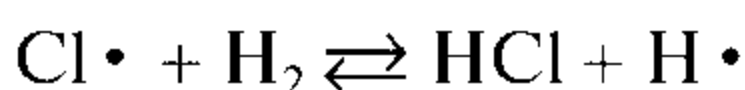
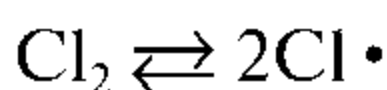


Рис. 8.2. Взаимодействие галогенов с простыми веществами

Убывание окислительных свойств в ряду от хлора к иоду может быть проиллюстрировано уравнениями реакций взаимодействия галогенов с водородом:

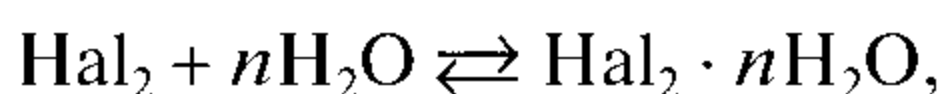


Видно, что первые две из этих реакций самопроизвольно протекают в прямом направлении, а третья реакция обратима. Взаимодействие хлора с водородом (неразветвленная цепная реакция) начинается при ультрафиолетовом облучении смеси этих газов:

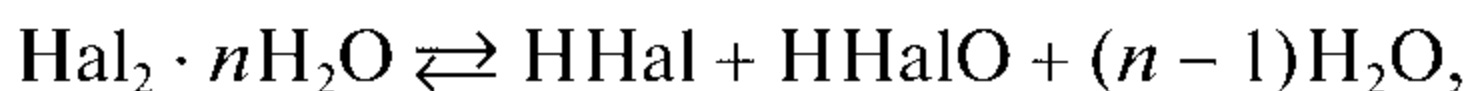


Бром бурно реагирует с водородом при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$.

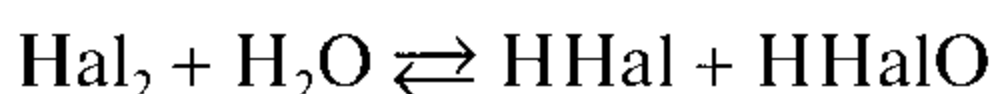
Все галогены за исключением фтора при растворении в воде сначала гидратируются:



а затем подвергаются дисмутации (диспропорционированию):



или, упрощенно (табл. 8.3):



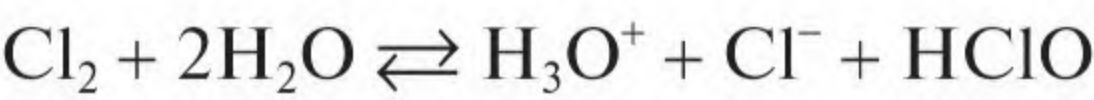
Среди галогенов наибольшей растворимостью в воде обладает бром, а наименьшей — иод. Растворы хлора и брома в воде получили название хлорной и бромной воды соответственно. При диспро-

Таблица 8.3

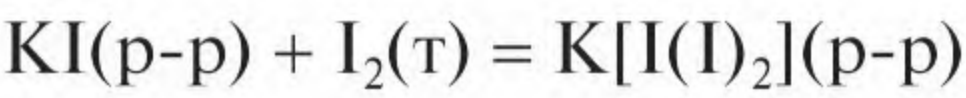
Растворимость галогенов в воде и константа равновесия реакции дисмутации

	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Растворимость в воде, моль/л	~0,1	~0,2	~1 · 10 ⁻³
Константа равновесия	4 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻¹³

порционировании хлора в воде образуются сильная хлороводородная кислота (HCl) и слабая хлорноватистая (HClO):

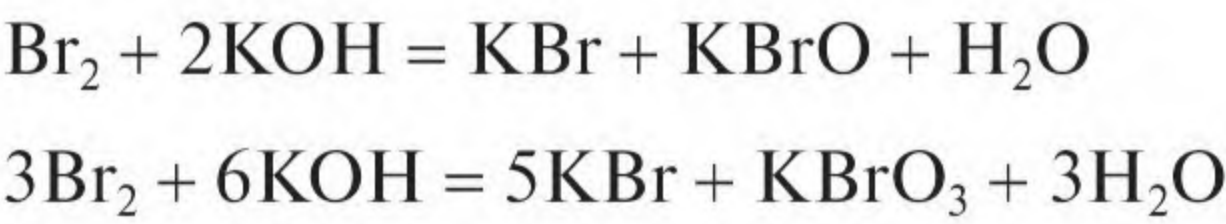


Аналогичная дисмутация брома происходит в значительно меньшей степени, а в случае иода эта реакция почти не идет. Повысить растворимость иода в воде можно введением иодид-ионов, которые образуют с иодом комплексные дииодоиодат(I)-анионы [I(I)₂]⁻:



Полученный раствор называют иодной водой.

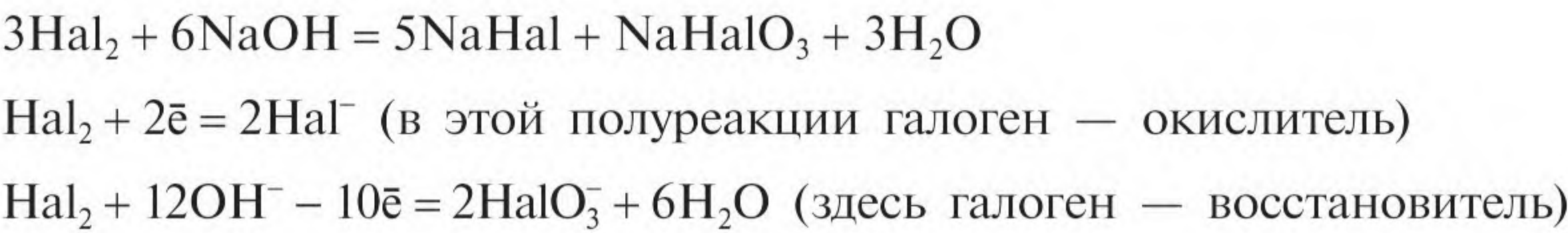
Обратимую реакцию дисмутации галогенов при взаимодействии с водой можно превратить в необратимую, если проводить ее в щелочной среде. В растворах щелочей галогены, как и многие другие неметаллы, полностью диспропорционируют, образуя соответствующие галогениды и гипогалогениты MHalO (при растворении хлора и брома на холоду) или галогенаты MHalO₃ (для Cl и Br — при достаточно высокой температуре, а для иода — при любой), например:



В кислой среде, напротив, происходит конмутация галогенидов и галогенатов, например:



Склонность галогенов к дисмутации в щелочной и к конмутации в кислой среде объясняется зависимостью стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары HalO₃⁻/Hal₂ от кислотности среды. Так, для процессов дисмутации



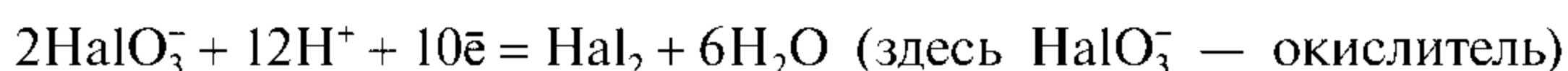
значения $\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Ок}) - \varphi^\circ(\text{Вс})$ в щелочной среде и в случае брома, и в случае иода больше нуля:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - \varphi^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1,09 - 0,52 = 0,57 \text{ В}$$

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varphi^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 0,54 - 0,20 = 0,34 \text{ В}$$

Следовательно, обе реакции самопроизвольно протекают в прямом направлении.

Для процессов конмутации



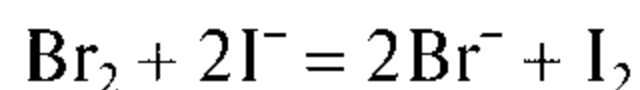
значения $\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Ок}) - \varphi^\circ(\text{Вс})$ в кислой среде снова оказываются больше нуля:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) - \varphi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,51 - 1,09 = 0,42 \text{ В}$$

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) - \varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 1,19 - 0,54 = 0,65 \text{ В}$$

Галогены способны образовывать так называемые **соединения включения** (клатраты) путем внедрения молекул одного вещества («гостя») в полости кристаллической решетки, образованной молекулами другого вещества («хозяина») (в случае решетчатых клатратов), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (в молекулярных клатратах). Так, можно получить соединения состава $(\text{Cl}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$ и $(\text{Br}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$ с температурами плавления 10°C и 6°C соответственно, в которых молекулы галогенов включены в кристаллическую решетку льда. Устойчивый синий комплекс, который образуется при взаимодействии иода с крахмалом, содержит цепочки $\text{I}_n^{\cdot-}$ ($n = 9-15$) в каналах молекул амилазы (рис. 8.3).

Галогены проявляют окислительные свойства по отношению ко многим сложным веществам. Более электроотрицательные галогены всегда вытесняют более электроположительные из соответствующих галогенидов. Так, фтор окисляет хлориды, бромиды и иодиды до свободных галогенов, хлор окисляет бромид- и иодид-ионы до брома и иода, а бром способен окислить только иодид-ионы:



Такое поведение галогенов объясняется значениями стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар $\text{Hal}_2/\text{Hal}^-$, которые в кислой среде равны $2,87 \text{ В}$

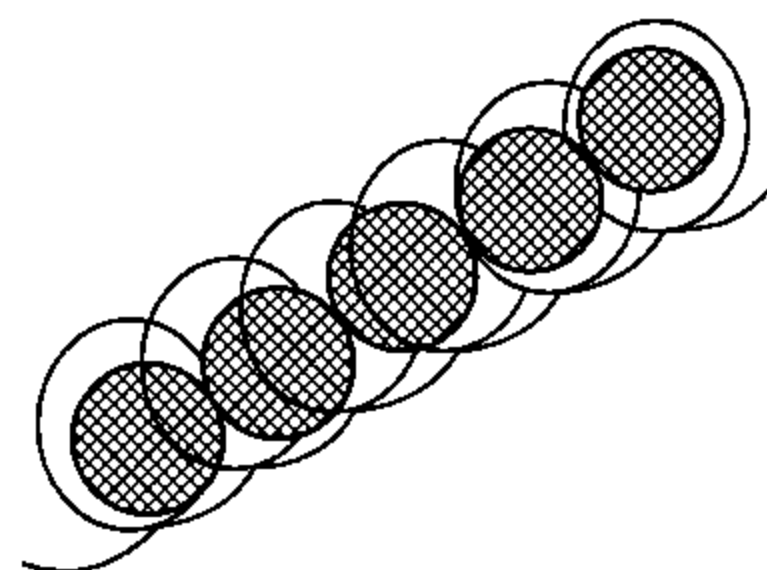
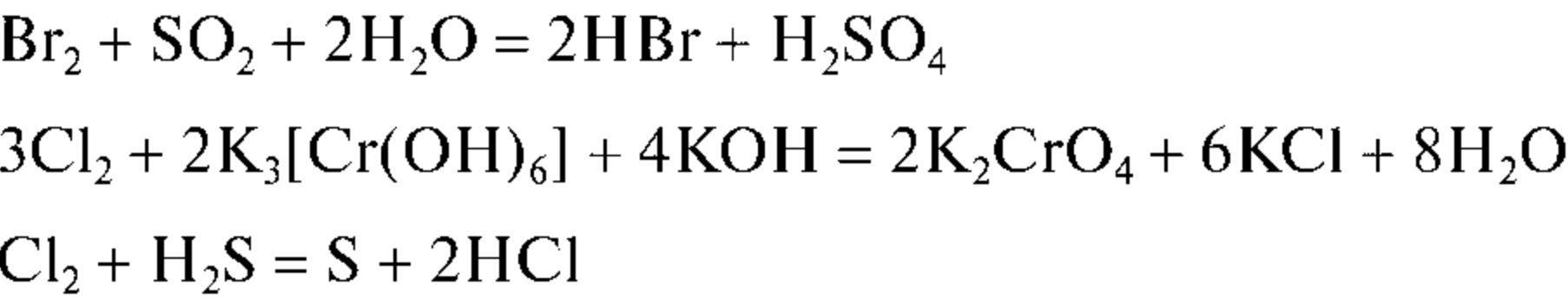


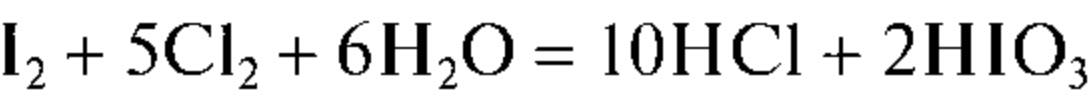
Рис. 8.3. Строение иод-крахмального комплекса: спираль — цепочка амилазы, шарики — атомы иода

(фтор/фторид-ион), 1,36 В (хлор/хлорид-ион), 1,09 В (бром/бромид-ион) и 0,54 В (иод/иодид-ион).

Окислительные свойства галогенов проявляются и в реакциях с другими сложными веществами, например:



Поскольку I_2 — окислитель средней силы, он сам подвергается окислению до иодноватой кислоты HIO_3 при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой или с избытком хлора в водной среде:



При взаимодействии иода с олеумом образуются катионы I_2^+ , которые окрашивают раствор в ярко-синий цвет. Аналогичного взаимодействия хлора и брома с концентрированными кислотами не происходит.

8.3. Соединения

8.3.1. Водородные соединения

Для галогенов характерно образование молекул галогеноводородов с ковалентной связью (рис. 8.4). В ряду галогенов от фтора к иоду устойчивость галогеноводородов уменьшается. Взаимодействие фтора с водородом протекает бурно (со взрывом). Для запуска цепной реакции взаимодействия хлора с водородом (получения хлороводорода)

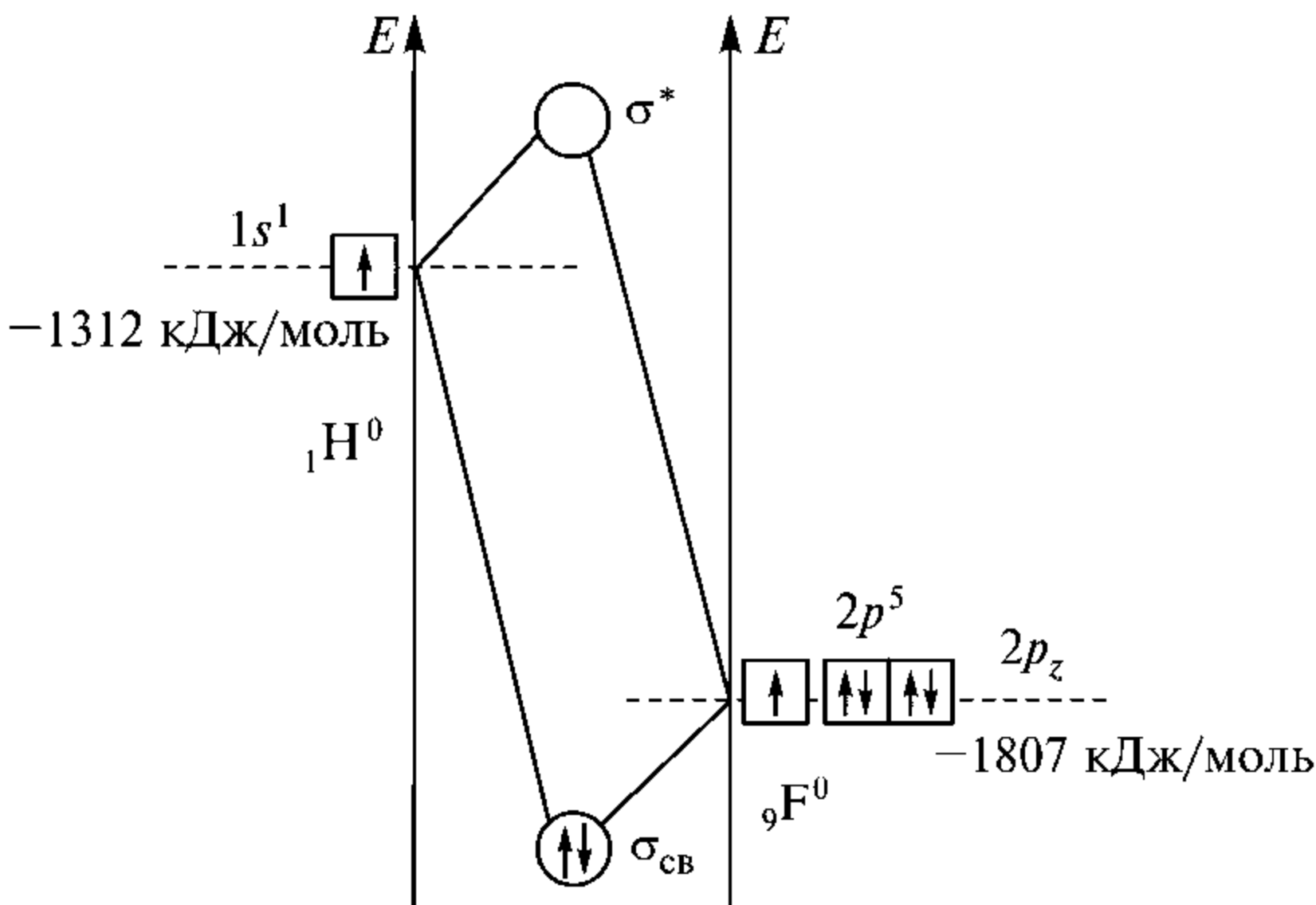
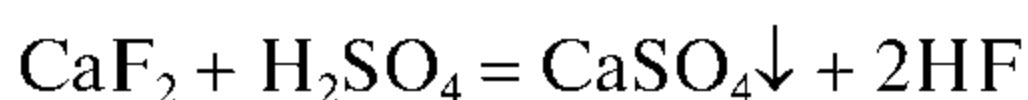


Рис. 8.4. Диаграмма молекулярных орбиталей для HF

достаточно подвергнуть газовую смесь облучению светом. Реакция образования бромоводорода протекает спокойно, а при взаимодействии иода с водородом устанавливается равновесие.

Промышленное производство фтороводорода основано на взаимодействии флюорита с концентрированной серной кислотой при 150–300 °С:

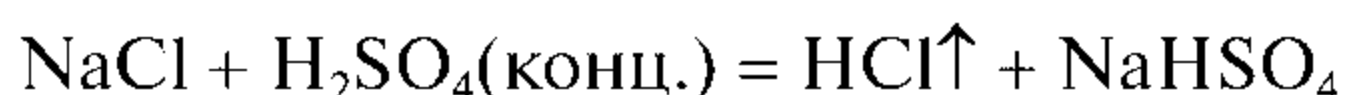


Фтороводород отводят в охлаждаемый медный сосуд, в котором конденсируется 75%-й раствор HF (вместе с примесями). Очистку фтороводорода от примесей проводят путем перегонки в аппаратуре из фторопласта. Таким же способом фтороводород получают и в лаборатории. Для этого часто используют аппаратуру, изготовленную из металлической платины или никеля.

В промышленности хлороводород получают прямым синтезом из водорода и хлора (хлор «сжигают» в реакторе в избытке водорода). Получаемый HCl противотоком пропускают над водой, которая его поглощает; в результате образуется соляная кислота (~37%-й водный раствор HCl). Избыток водорода при синтезе HCl исключает возможность взаимодействия непрореагировавшего хлора с водой и образования побочных продуктов — кислородных соединений хлора.

Кроме того, часть HCl получают как побочный продукт органического синтеза.

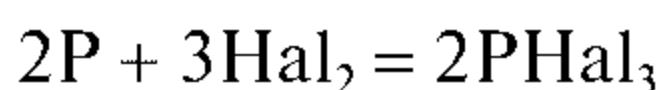
Основной лабораторный способ получения хлороводорода — взаимодействие хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



Получение HBr и HI с использованием H₂SO₄ невозможно из-за их окисления, поэтому ее заменяют на неокисляющую фосфорную кислоту:



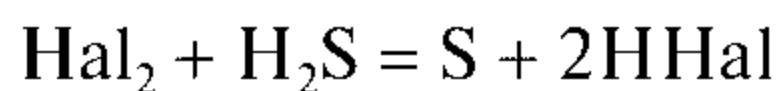
Также бромоводород и иодоводород синтезируют (как в лаборатории, так и в промышленности) с помощью необратимого гидролиза галогенидов фосфора:



Часто оба процесса проводят одновременно:



Другой распространенный способ получения HHal — восстановление хлора, брома или иода в водной среде сероводородом:



Водородные соединения хлора, брома и иода в обычных условиях представляют собой бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимые в воде (табл. 8.4).

Таблица 8.4

Физические свойства галогеноводородов

	HF	HCl	HBr	HI
Т. пл., °С	−84	−114	−89	−51
Т. кип., °С	20	−85	−67	−35
Растворимость в воде, г/100 г воды	Неограниченно	72,0 (20 °С)	198,2 (20 °С)	234 (10 °С)
Длина связи, пм	91,7	127,4	141,4	160,9
Дипольный момент, Д	1,86	1,11	0,788	0,382

Видно, что в ряду HCl—HBr—HI температуры фазовых переходов и растворимость в воде повышаются. Аномально высокие (по сравнению с остальными галогеноводородами) температуры плавления и кипения фтороводорода объясняются наличием у него большого количества водородных связей (рис. 8.5).

Твердые галогеноводороды имеют молекулярную кристаллическую решетку. В жидком состоянии безводные галогеноводороды представляют собой бесцветные, маловязкие неэлектролиты. Они реагируют с металлами, неметаллами, гидридами, оксидами и другими соединениями, хотя из-за кинетических затруднений термодинамически возможные реакции не всегда протекают в отсутствие катализаторов, нагревания или облучения светом. В роли катализатора часто выступает вода.

В водном растворе галогеноводороды подвергаются протолизу, отдавая H⁺ (в водной среде все HNaI, кроме HF, — сильные кислоты):

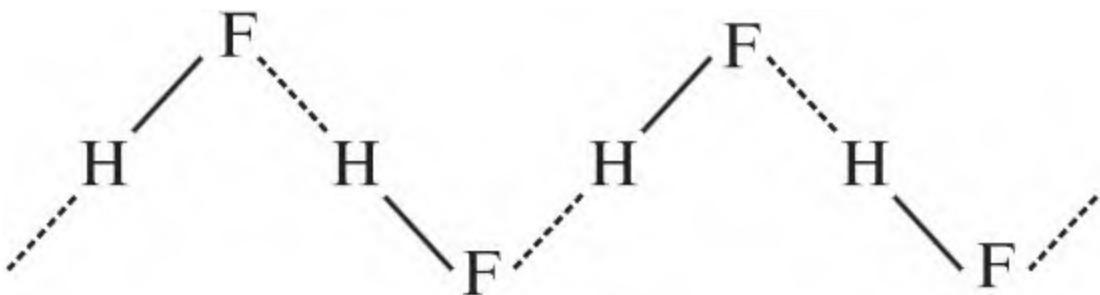
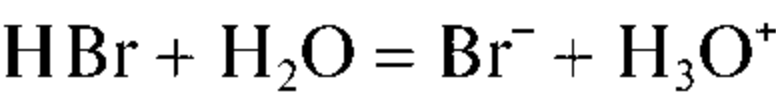
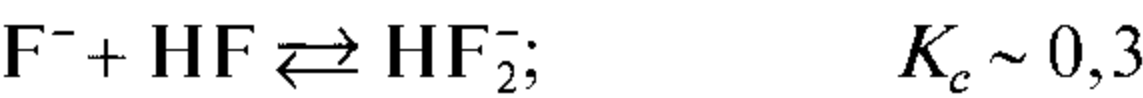
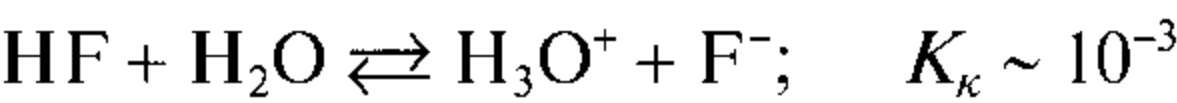
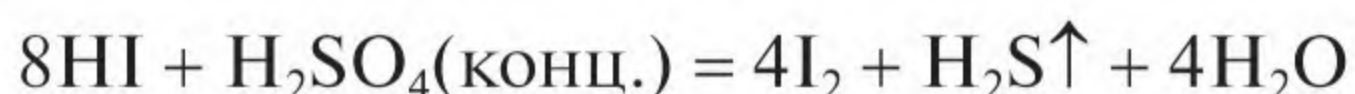
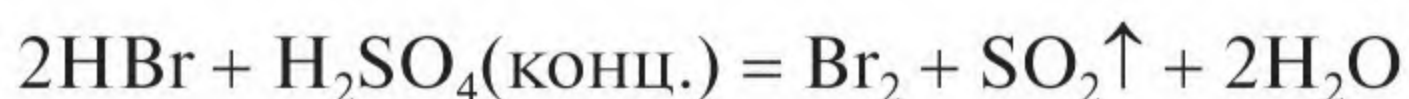


Рис. 8.5. Водородные связи во фтороводороде

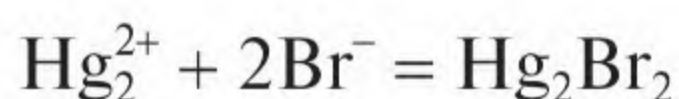
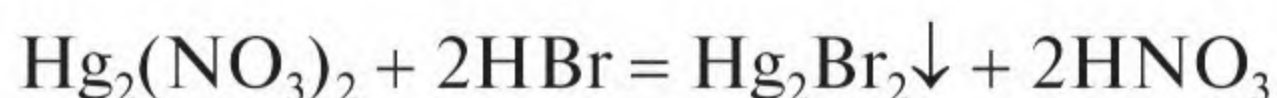
Соответственно, хлорид-, бромид- и иодид-ионы не являются протолитами, поэтому в водных растворах их солей с металлами, катионы которых также не подвергаются протолизу, среда остается нейтральной ($\text{pH} = 7$); в растворах же фторидов среда щелочная ($\text{pH} > 7$).

Поскольку галогеноводороды содержат галогены в низшей степени окисления, они проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Так, HCl не реагирует с концентрированной серной кислотой, а HBr и HI при взаимодействии с ней окисляются:



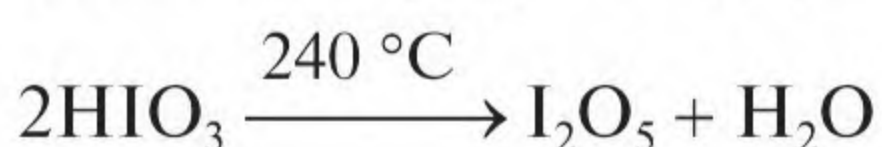
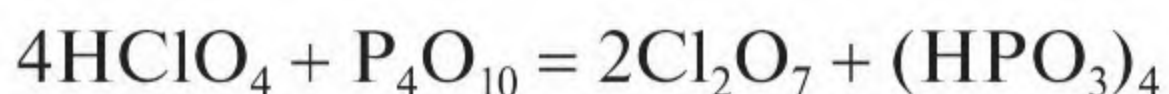
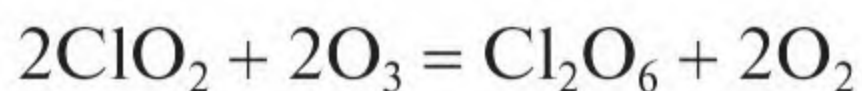
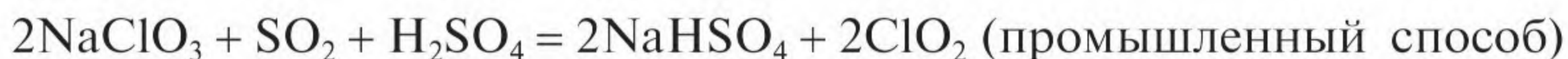
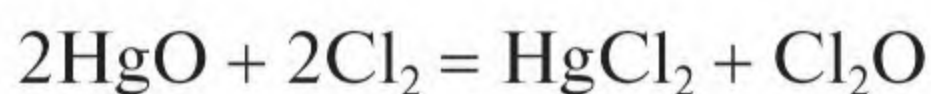
Можно заметить, что восстановление серной кислоты под действием иодоводорода происходит более глубоко (степень окисления изменяется на 8 единиц), чем при реакции с бромоводородом (на 2 единицы).

Галогеноводороды в водном растворе реагируют с солями металлов, если при этом образуются малорастворимые галогениды, например CaF_2 , LiF , AgHal , PbHal_2 , Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



8.3.2. Кислородные соединения

Хлор, бром и иод в положительных степенях окисления образуют разнообразные кислородные соединения (табл. 8.5). Непосредственно с кислородом галогены не взаимодействуют; оксиды галогенов получают разложением солей кислородных кислот галогенов и другими путями:



Все оксиды галогенов за исключением белого кристаллического I_2O_5 взрывоопасны. Так, если не принять меры предосторожности, оранжевый газообразный ClO_2 со взрывом разлагается на Cl_2 и O_2 .

Оксиды галогенов

Степень окисления	Cl	Br	I
+I	Cl ₂ O (коричневый газ)	Br ₂ O (устойчив при температуре ниже –20 °С в виде твердого коричневого вещества)	—
+III	Cl ₂ O ₃ (твердое коричневое вещество)	Br ₂ O ₃ (устойчив при температуре ниже –40 °С в виде твердого оранжевого вещества)	—
+IV	ClO ₂ (желтый газ) Cl ₂ O ₄ (желтая жидкость)	BrO ₂ (более точная формула — Br ^I (Br ^{VII} O ₄) (пербромат брома(I)); устойчив при температуре ниже –40 °С в виде твердого желтого вещества)	I ₂ O ₄ (более точная формула — [IO] ⁺ [IO ₃] [–] ; твердое желтое вещество) I ₄ O ₉ (более точная формула — I ^{III} (I ^V O ₃) ₃ (иодат иода(III)); твердое желтое вещество)
+V	—	—	I ₂ O ₅ (твердое белое вещество)
+VI	Cl ₂ O ₆ (красная жидкость)	—	—
+VII	Cl ₂ O ₇ (бесцветная жидкость)	—	—

В составе кислот хлор, бром и иод проявляют только нечетные степени окисления (табл. 8.6). Поэтому кислородсодержащие кислоты образуются при взаимодействии с водой оксидов, содержащих галоген в нечетной степени окисления.

Таблица 8.6

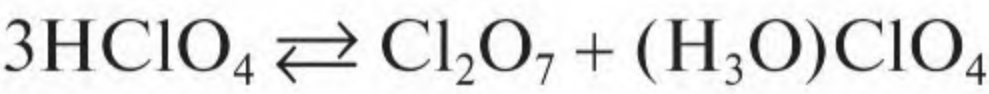
Кислородсодержащие кислоты галогенов

Степень окисления	Cl	Br	I
+I	HClO — хлорноватистая кислота ⁹⁵ (соли — гипохлориты)	HBrO	HIО или I(OH)
+III	HClO ₂ — хлористая кислота (соли — хлориты)	—	—
+V	HClO ₃ — хлорноватая кислота (соли — хлораты)	HBrO ₃	HIО ₃
+VII	HClO ₄ — хлорная кислота (соли — перхлораты)	HBrO ₄	HIО ₄ ⇌ H ₅ IO ₆

Если степень окисления галогена в оксиде четная, под действием воды происходит его диспропорционирование (табл. 8.7). При дисмутации в щелочной среде образуются соответствующие соли, например ClO₂ превращается в хлораты и хлориты:



Иодноватая, хлорная, а также обе иодные кислоты могут быть выделены в кристаллическом состоянии. Безводная HClO₄ взрывоопасна, поскольку она частично превращается в термически неустойчивый гептаоксид дихлора Cl₂O₇:



Остальные кислоты существуют только в растворе. Так, хлорноватая кислота HClO₃ известна лишь в виде 40%-го раствора, а бромноватая HBrO₃ — в виде 50%-го.

С увеличением степени окисления галогенов наблюдается усиление кислотных свойств соответствующих кислородных кислот. Это связано с перераспределением электронной плотности в их молекулах: связывающие пары электронов смещаются к атомам кислорода, что вызывает ослабление связей Н—О и облегчает отщепление Н⁺ при протолизе.

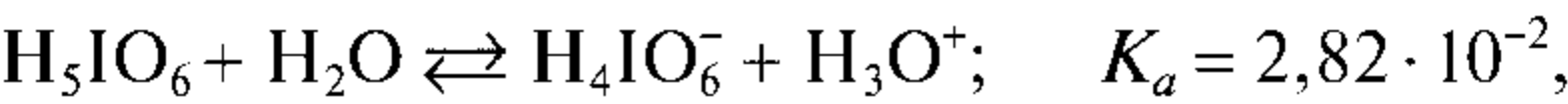
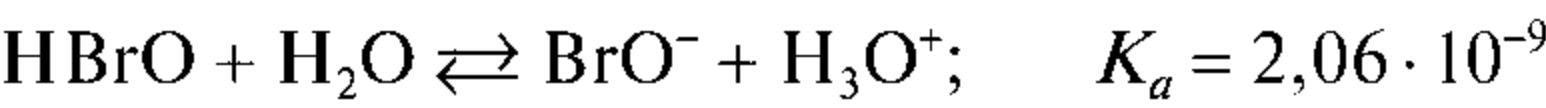
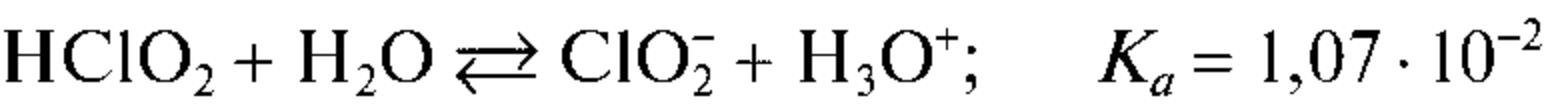
⁹⁵ Аналогичным образом образуются названия кислородных кислот и солей брома и иода, например: HIО₄ — метаиодная (соли — метапериодаты), H₅IO₆ — ортоиодная (соли — ортопериодаты).

Таблица 8.7

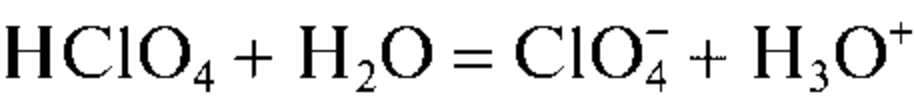
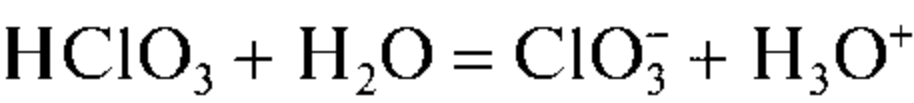
Продукты взаимодействия хлора и его оксидов с водой

Степень окисления	Реагент	Направление превращения	Кислота
-I			HCl
0	Cl ₂		—
+I	Cl ₂ O		HClO
+III	—		HClO ₂
+IV	ClO ₂		—
+V	—		HClO ₃
+VI	Cl ₂ O ₆		—
+VII	Cl ₂ O ₇		HClO ₄

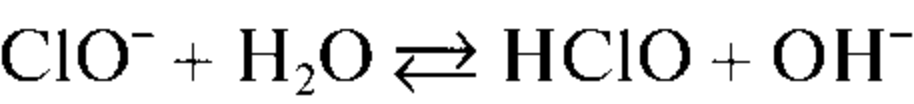
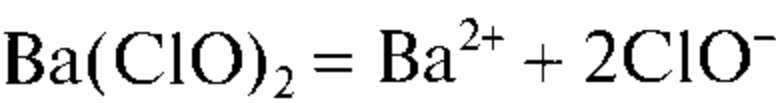
В водном растворе HClO, HClO₂, HBrO и H₅IO₆ — слабые кислоты, например:



тогда как остальные кислородсодержащие кислоты галогенов (кроме HIO) — сильные:



Гидроксид иода(I) HIO (или I(OH)) амфотерен: $K_a \sim 10^{-12}$, $K_b \sim 10^{-10}$. Растворимые соли слабых кислот подвергаются гидролизу (в их растворах pH > 7):



Рассматриваемая реакция гидролиза осложняется образованием газообразного оксида дихлора Cl₂O, который в свою очередь легко диспропорционирует на Cl₂ и ClO₂.

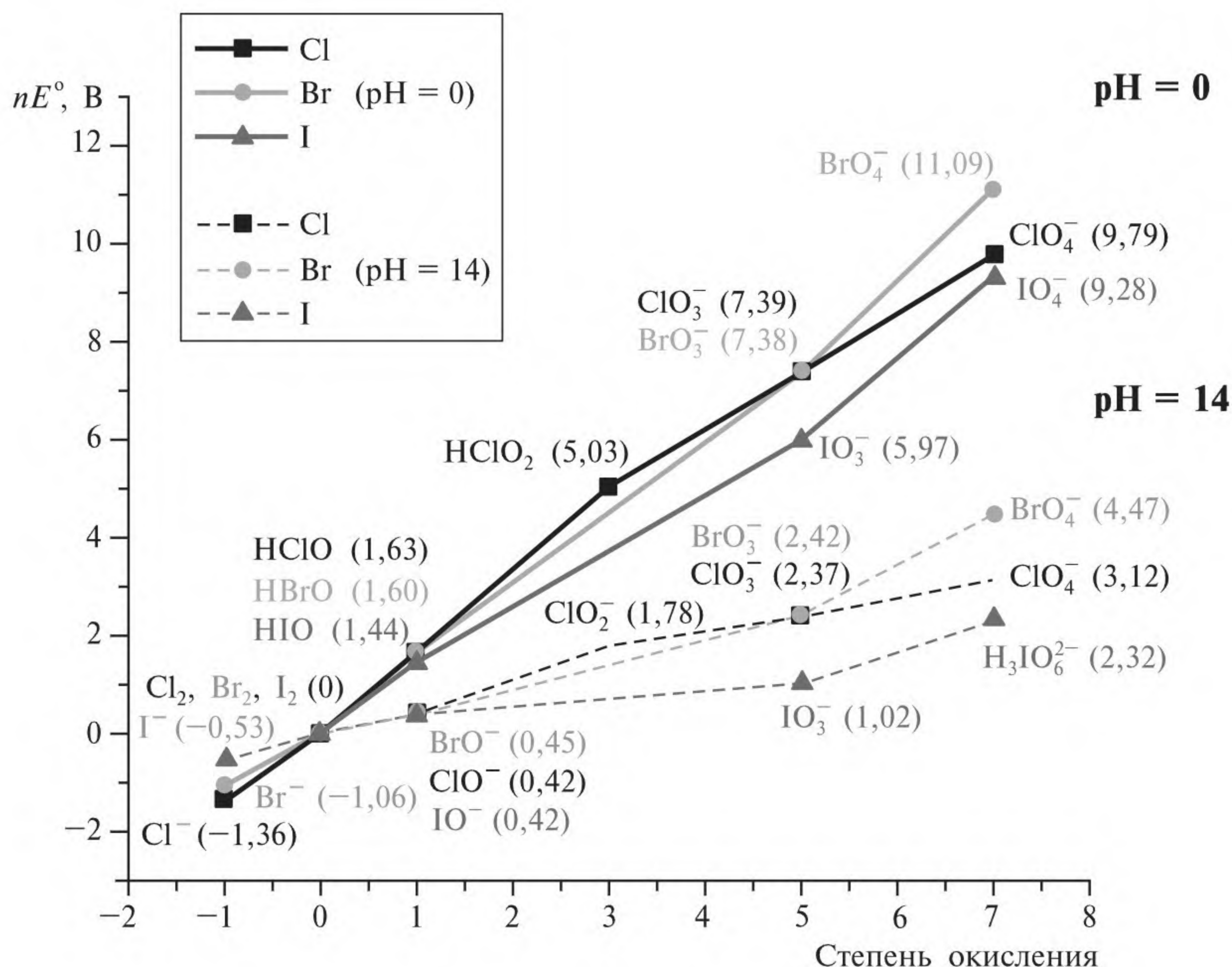
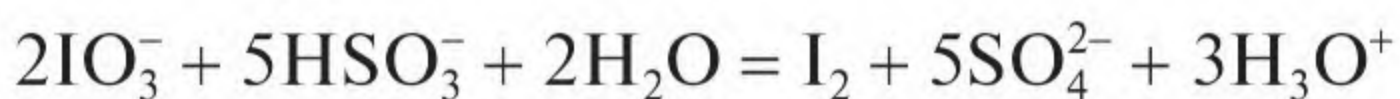
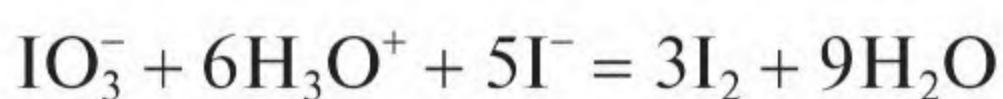


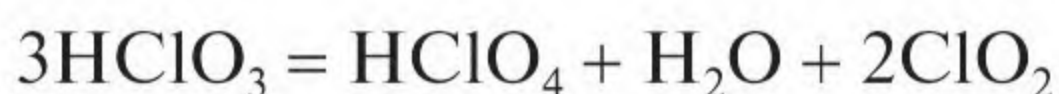
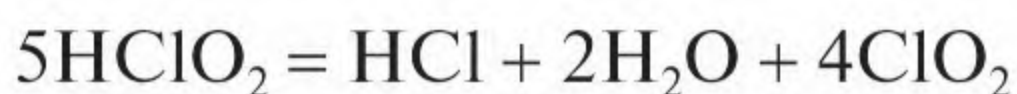
Рис. 8.6. Диаграммы Фроста для галогенов

В кислой среде все кислородсодержащие соединения галогенов проявляют сильные окислительные свойства (рис. 8.6), например:



При этом с возрастанием степени окисления галогена окислительная способность кислот изменяется неравномерно. Это связано с неустойчивостью большинства кислот и их солей (особенно в случае хлора).

Разложение кислот может протекать в ходе реакции диспропорционирования:

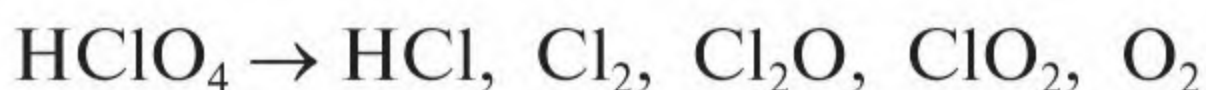
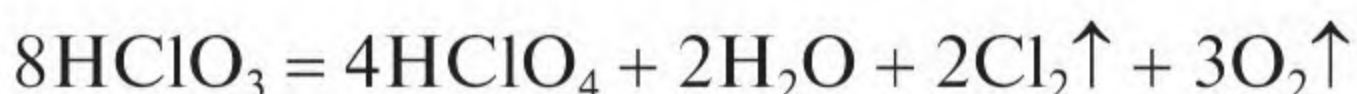


либо при внутримолекулярном окислении кислорода. Так, при нагревании в водном растворе хлорноватистой кислоты HClO и ее со-

лей — гипохлоритов MClO — образуется крайне активный атомарный кислород; этим обусловлено сильное окисляющее и отбеливающее действие этих соединений:



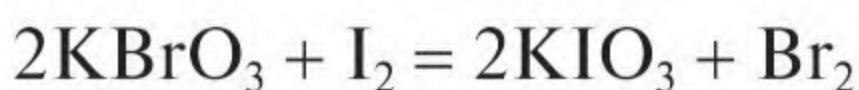
Кислород может выделяться и при разложении остальных кислот хлора:



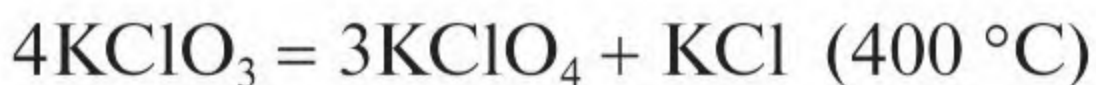
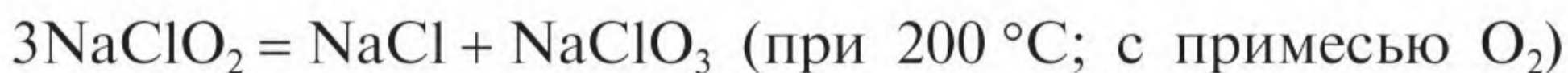
Из рисунка 8.6 видно, что броматы и иодаты устойчивы к диспропорционированию как в кислой, так и в щелочной среде.

В щелочной среде окислительная активность кислородных соединений галогенов резко уменьшается, а их устойчивость, соответственно, повышается. Вещества, которые содержат галогены в высоких степенях окисления, окислительных свойств практически не проявляют.

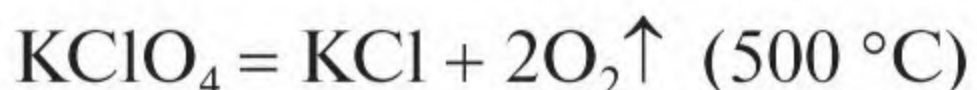
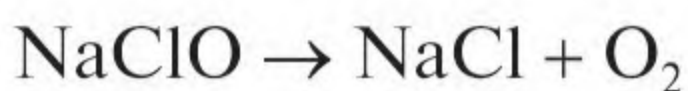
Сверху вниз по группе устойчивость кислородных соединений галогенов увеличивается. Поэтому менее электроотрицательные галогены вытесняют (восстанавливают) более электроотрицательные из их кислородных соединений, например:



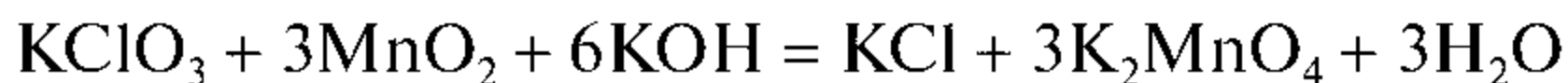
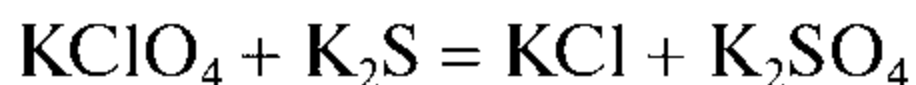
Получение кислородных соединений галогенов основано на диспропорционировании Hal_2 в холодных и горячих растворах щелочей. Гипогалогениты MHalO при нагревании последовательно диспропорционируют с образованием галогенидов MHal и галогенитов MHalO_2 , а затем — галогенатов MHalO_3 . Твердые галогенаты также термически неустойчивы и диспропорционируют на MHal и пергалогенаты MXO_4 , например:



Кроме того, MHalO_3 и MHalO_4 разлагаются с выделением кислорода:



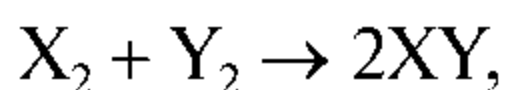
Эти процессы обуславливают окислительные свойства $M\text{HalO}_3$ и $M\text{HalO}_4$ при сплавлении со многими веществами, например:



Перброматы $M\text{BrO}_4$ и бромная кислота HBrO_4 были получены (сравнительно недавно) взаимодействием броматов $M\text{BrO}_3$ с сильнейшими окислителями — F_2 и XeF_2 .

8.3.3. Межгалогенные соединения

Галогены могут взаимодействовать между собой, образуя полярные ковалентные молекулы:

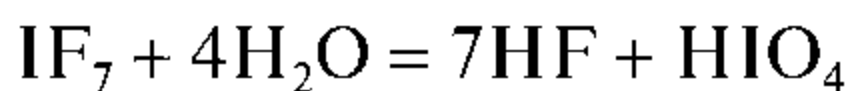
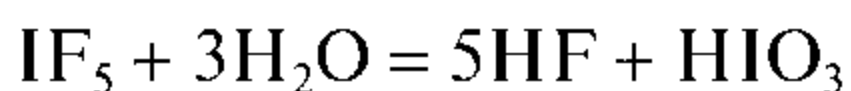
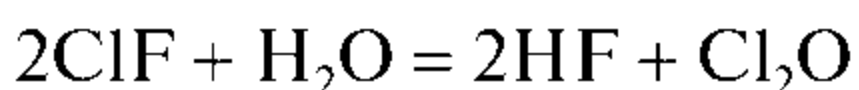


где X — более тяжелый галоген (с бóльшим порядковым номером), Y — более легкий.

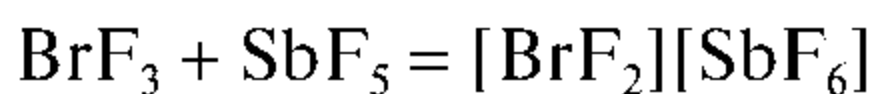
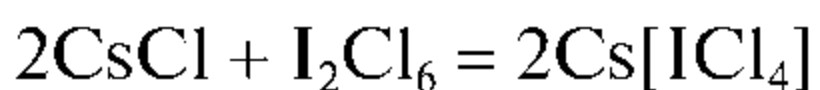
С помощью этой реакции получают HalF_3 , ICl_3 (I_2Cl_6), HalF_5 , IF_7 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также IFCl_2 , IF_2Cl и др. Геометрия образующихся частиц отвечает типу гибридизации их центрального атома (например, HalF_3 — Т-образная молекула, дважды незавершенная тригональная бипирамида).

Реакционная способность XF_n монотонно изменяется в последовательности $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, а также в пределах одного ряда $\text{XF}_5 > \text{XF}_3 > \text{XF}$.

Межгалогенные соединения легко разлагаются водой, например:



Все межгалогенные соединения — сильные окислители. При взаимодействии этих веществ с галогенидами калия, рубидия, цезия, тетраметиламмония, тетрафенилфосфония и т. п. образуются кристаллические комплексные соединения — анионгалогенаты, а со фторидами некоторых металлов и неметаллов — комплексные катионгалогены, например:



8.4. Особенности химии фтора

8.4.1. Свойства атома и молекулы

Фтор имеет наименьший размер атома среди всех галогенов. Его электроны прочно связаны с ядром, поэтому ионизация или поляризация осуществляется с большим трудом. Так как энергия ионизации фтора намного больше, чем для других галогенов, для него невозможны положительные степени окисления. Кроме того, у фтора на верхнем энергетическом уровне отсутствуют *d*-орбитали, которые могли бы участвовать в образовании связи. Соединения фтора образуются либо путем присоединения одного электрона с образованием фторид-иона, либо посредством обобществления одного электрона при образовании одинарной ковалентной связи. Однако благодаря наличию неподеленных электронных пар и фторид-ион, и некоторые молекулярные фториды могут выступать в роли оснований Льюиса. При этом координационное число фтора становится больше единицы.

Фтор — наиболее электроотрицательный среди всех элементов, способных образовывать химические соединения, поэтому в реакциях он может проявлять только окислительные свойства. Энтальпия диссоциации молекулы дифтора (почти такая же, как у диiodа) существенно меньше, чем у дихлора и диброма. Соответственно, значения энергии активации реакций с участием фтора достаточно низкие. В то же время связи, которые фтор образует с другими элементами, крайне прочны. Этими двумя факторами обусловлена высокая реакционная способность фтора — как в растворах, так и в газовой фазе.

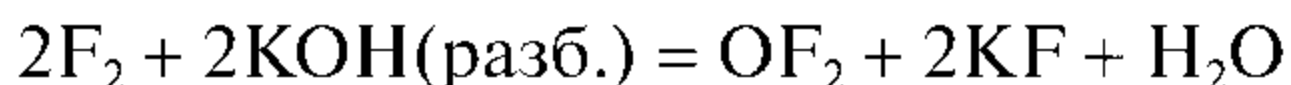
Поскольку $\varphi^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) > \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, фтор способен окислять воду. Благодаря повышенной энтальпии гидратации ионов малого размера потенциал восстановления фтора больше, чем у хлора, несмотря на то что сродство к электрону у хлора больше, чем у фтора.

8.4.2. Простое вещество

Из всех известных простых веществ фтор — наиболее реакционно-способное вещество, и при подходящих условиях он бурно реагирует почти со всеми остальными простыми веществами, проявляя сильные окислительные свойства (для He, Ar и Ne соединения, в том числе и с фтором, не получены). Некоторые простые вещества, такие как O_2 и N_2 , при обычных условиях с фтором не реагируют; однако их фторидные соединения известны. Так, устойчивое газообразное соединение NF_3 (т. кип. -129°C) образуется при взаимодействии аммиака с избытком фтора:



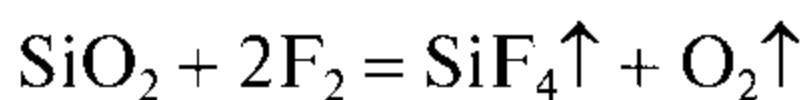
Известны также фториды кислорода состава O_nF_2 ($n = 1-6$), которые получаются при ультрафиолетовом облучении смеси кислорода и фтора, охлажденной до -180°C (либо под действием тлеющего электрического разряда). Фторид кислорода состава OF_2 можно получить пропусканием фтора через водный раствор щелочи, например:



При этом одновременно образуется фторид щелочного металла.

Фтор энергично реагирует с водой; образуется сложная смесь продуктов (фтороводород, кислород, озон, пероксид водорода, дифторид кислорода и т. д.).

С обычным и кварцевым стеклом фтор взаимодействует в присутствии следов влаги (вода выступает в роли катализатора реакции):



Хранение и транспортировка фтора возможна только в сосудах из никеля, меди или так называемого **монель-металла** (сплава никеля с медью), так как под действием фтора эти металлы пассивируются — на их поверхности образуется тонкий плотный слой фторидов никеля и меди, который защищает металл от дальнейшей коррозии. Однако все металлы, которые пассивируются в атмосфере сухого фтора (например, Al, Fe, Ni, Cu), активно реагируют с фтором при нагревании или после измельчения до порошкообразного состояния. Например, компактное железо не реагирует с сухим F_2 , в то время как железный порошок в тех же условиях самовоспламеняется и сгорает.

Самый яркий пример высокой реакционной способности фтора — легкость, с которой он взаимодействует с инертным газом ксеноном, образуя кристаллические соединения XeF_n .

8.4.3. Атомарный фтор

Атомы фтора (радикалы $F\cdot$) крайне реакционноспособные частицы, которые существуют лишь в газовой фазе при общем пониженном давлении, причем достаточно недолго. В емкости с химически неактивными стенками атомы фтора существуют $\sim 0,2$ с; при соприкосновении с химически активной стенкой время жизни уменьшается примерно на два порядка.

Разработано несколько способов получения атомарного фтора. Они основаны либо на термической (физической) активации процессов диссоциации молекулярного фтора (например, с помощью пучков частиц высокой энергии), либо на газофазных химических реакциях, приводящих к образованию атомов фтора (рис. 8.7).

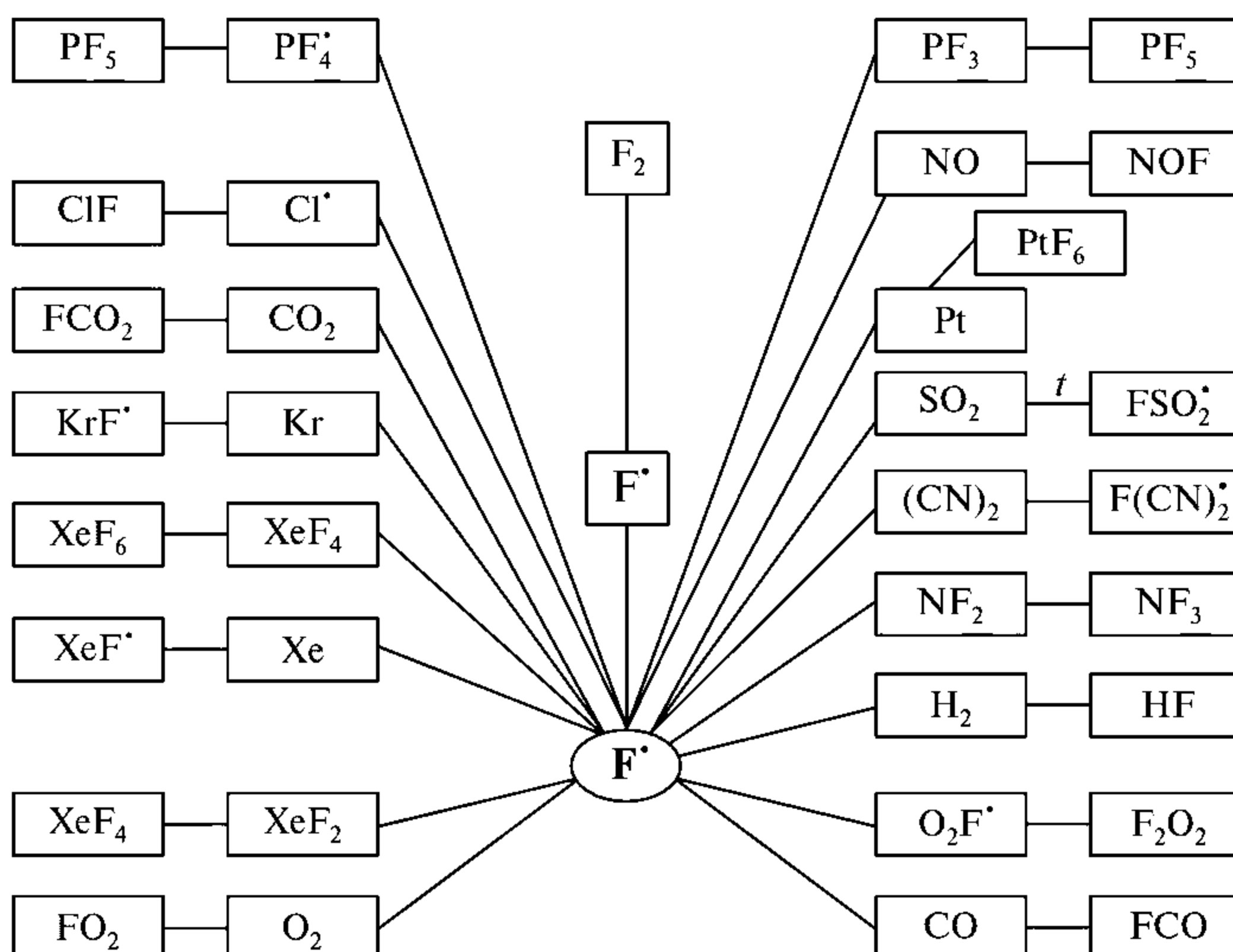
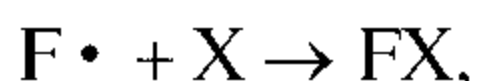


Рис. 8.7. Реакции атомарного фтора, механизмы которых были изучены

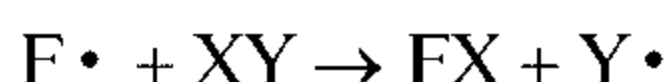
Реакции с участием атомарного фтора можно разделить на: 1) реакции присоединения атомарного фтора по общей схеме



в том числе



где M — стенка; 2) реакции замещения с участием атомов фтора:



Несмотря на то что применение атомарного фтора в неорганическом синтезе весьма перспективно, примеры использования атомов $\text{F} \cdot$ пока немногочисленны. Среди них — получение гексафторидов платиновых металлов, синтез некоторых высших фторидов других элементов.

Фториды, реакционная способность которых обусловлена выделением атомарного фтора, называют **фтор-окислителями**⁹⁶ (сокращенно **ФО**). Процессы взаимодействия **ФО** с металлами и их соединениями относят к **реакциям окислительного фторирования**.

Известно много способов синтеза **ФО**, а их свойства достаточно хорошо изучены. Все вещества, проявляющие свойства **ФО**, можно

⁹⁶ Термин «фтор-окислитель» не следует понимать дословно — он лишь подчеркивает специфику действия фторирующего агента: фторирование с использованием **ФО**, как правило, сопровождается глубоким окислением другого реагента.

разделить на две подгруппы. К первой подгруппе относятся фториды переходных металлов (т. е. *d*- и *f*-элементов), а ко второй — фториды неметаллов: производные кислорода и инертных газов, а также некоторые фториды азота, серы и других халькогенов.

Как правило, фториды неметаллов — газообразные или легколетучие вещества с высокой химической активностью (табл. 8.8). Энтальпия образования некоторых фторидов больше нуля, т. е. они малоустойчивы.

Таблица 8.8

Некоторые физические свойства фтор-окислителей

ФО	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Т. разл., °С
OF ₂	−224	−145	250
O ₂ F ₂	−164	−57	−57
O ₃ F ₂	−190	−90	−60
NF ₃	−209	−129	700
N ₃ F	−154	−82	Со взрывом
<i>транс</i> -N ₂ F ₂	−172	−111	100
<i>цис</i> -N ₂ F ₂	−195	−106	—
N ₂ F ₄	−165	−73	100
NOF	−133	−60	100
NO ₂ F	−165	−73	400
NO ₃ F	−175	−46	—
NOF ₃	—	−183	300
ClF ₅	−102	−15	Не установлено
ClOF ₃	−42	29	Не установлено
PtF ₆	61	69	200
RuF ₆	54	—	120
RhF ₆	70	—	50

Для разрыва связи Э—F требуется небольшая затрата энергии (≤ 250 кДж/моль; табл. 8.9). В то же время фториды металлов в высших степенях окисления характеризуются существенно большей величиной энергии связи.

Таблица 8.9

Термодинамические характеристики некоторых фтор-окислителей при температуре 298,15 К

Соединение	Средняя энергия связи (кДж), отнесенная к связи Э—F	
F ₂	154	F—F
OF ₂	213	O—F
NF ₃	264	N—F
цис-N ₂ F ₂	295	N—F
N ₂ F ₄	295	N—F
NOF	236	N—F
NO ₂ F	192	N—F
ClF ₅	152	Cl—F
XeF ₂	132	Xe—F
KrF ₂	49	Kr—F

Различия в химической активности ФО могут определяться как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Так, в ряде случаев с термодинамической точки зрения окислительная способность ФО по отношению к другому веществу достаточна для протекания реакции. Однако в реальности взаимодействие оказывается слабым. Например, XeF₂, растворяясь во многих органических соединениях (таких как CCl₄), в обычных условиях с ними не реагирует, несмотря на то что ΔG° процесса фторирования заметно меньше нуля (в случае CCl₄ значение $\Delta_r G^\circ$ составляет примерно -500 кДж/моль). Эти процессы протекают только при повышенной температуре, причем достаточно медленно, что связано с кинетическими факторами, которые вызваны стереохимическими препятствиями.

Напротив, в других случаях вещество должно проявлять (исходя из термодинамических параметров) слабую химическую активность, а в действительности оно оказывается мощным ФО. Например, гексафторид рутения термодинамически должен быть менее реакционно-

способен, чем молекулярный фтор, однако активность его взаимодействия с различными веществами, в том числе органическими, соизмерима с активностью атомарного фтора.

Многие летучие ФО под действием излучения высокой энергии (в том числе ультрафиолета) разрушаются с образованием радикалов (табл. 8.10). Например, OF_2 при УФ-облучении распадается на радикалы $\text{OF}\cdot$ и $\text{F}\cdot$.

Таблица 8.10

Реакции образования фторидных радикалов

Радикал	Процесс появления радикала	E , эВ
$\text{F}\cdot$	$\text{F}_2 \rightarrow \text{F}\cdot$	1,50
$\text{OF}\cdot$	$\text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow 2\text{OF}\cdot$	-4,5
$\text{O}_2\text{F}\cdot$	$\text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{F}\cdot$	-0,8
	$\text{OF}_2 \rightarrow \text{OF}\cdot + \text{F}\cdot$	-2,4
	$\text{OF}\cdot \rightarrow \text{O}\cdot + \text{F}\cdot$	-1,1
	$\text{O}_2\text{F}\cdot \rightarrow \text{OF}\cdot + \text{F}\cdot$	-4,8
	$\text{O}_2\text{F}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{F}\cdot$	-0,8
$\text{NF}\cdot$	$\text{N}_2\text{F}_2 \rightarrow 2\text{NF}\cdot$	-4,2
	$\text{NF}_2\cdot \rightarrow \text{NF}\cdot + \text{F}\cdot$	-3,2
$\text{NF}_2\cdot$	$\text{N}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{NF}_2\cdot$	-0,96
$\text{XeF}\cdot$	$\text{XeF}_2 \rightarrow \text{XeF}\cdot + \text{F}\cdot$	2,35
$\text{KrF}\cdot$	$\text{KrF}_2 \rightarrow \text{KrF}\cdot + \text{F}\cdot$	0,92

К настоящему времени получены лишь косвенные подтверждения участия радикалов в тех или иных реакциях. Радикалы $\text{OF}\cdot$, $\text{NF}_2\cdot$, $\text{XeF}\cdot$ и $\text{KrF}\cdot$ наблюдали с помощью ряда спектроскопических методов. Наиболее устойчивый радикал — $\text{NF}_2\cdot$. В значительных количествах он образуется как побочный продукт при синтезе тетрафторгидразина.

Свойства ФО проявляют также некоторые ионные фторокомплексы. Состав катионов в этих комплексах крайне разнообразен: ClF_2^+ , BrF_2^+ , ClF_4^+ , ClF_6^+ , N_2F_3^+ , NF_4^+ , Cl_2F^+ , ClO_2F_2^+ , ClOF_2^+ , F_2NO^+ , XeF^+ , Xe_2F_3^+ , XeF_3^+ , XeF_5^+ , $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$, XeOF_3^+ , XeOF_5^+ , KrF^+ , Kr_2F_3^+ , SF_4^+ , SeF_4^+ и др. Анионы обычно содержат металл в качестве комплексообразователя, например MF_6^- , MF_6^{2-} , $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$, MF_4^- , MF_5^- .

8.4.4. Фтороводород

Одно из наиболее важных соединений фтора — фтороводород HF. Это бесцветная легкоподвижная низкокипящая жидкость с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. В жидком фтороводороде присутствуют линейные и циклические агрегаты состава H_nF_n ($n = 2-6$). Безводный жидкий HF — слабый электролит; он подвергается автопротолизу по условной схеме:

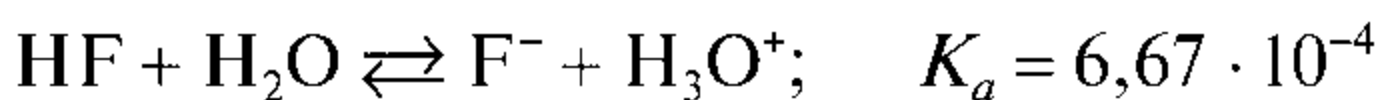


В результате протолиза образуются гидродифторид-анион и катион фторония. Следует отметить, что ионное произведение фтороводорода выше, чем ионное произведение воды.

Жидкий HF применяют в качестве растворителя при синтезе фторсодержащих соединений, чувствительных к действию влаги (фторидов неметаллов и т. п.).

В структуре твердого фтороводорода присутствуют бесконечные зигзагообразные цепочки молекул HF, объединенных водородными связями (см. рис. 8.5).

Фтороводород неограниченно растворим в воде; его водные растворы называют фтороводородной кислотой. Традиционное название концентрированных растворов HF — плавиковая кислота — происходит от названия минерала «плавиковый шпат» (флюорит CaF_2). В водном растворе фтороводород подвергается обратимому протолизу, проявляя свойства слабой кислоты:

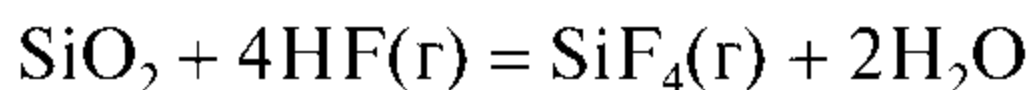


При высокой концентрации HF в водном растворе (5–15 моль/л) возможно также образование ионов HF_2^- , $H_2F_3^-$ и др.

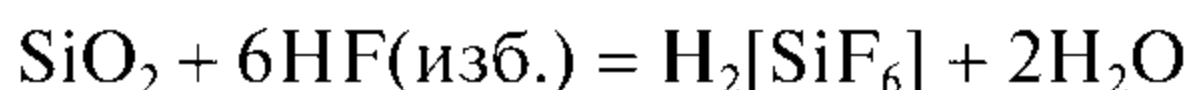
Безводный фтороводород довольно медленно реагирует с металлами, их оксидами и гидроксидами, однако в присутствии воды он становится гораздо более активным. При работе с водными растворами HF можно использовать только аппаратуру из платины, меди или свинца, а также из полимерных материалов (таких как фторопласт и полиэтилен). Посуда из стекла или кварца при контакте с HF постепенно разрушается.

Фтороводородная кислота реагирует с активными металлами с образованием соли и выделением водорода; при взаимодействии с основными оксидами и гидроксидами HF также образует соответствующие соли. Фтороводородная кислота, в отличие от других кислот, способна взаимодействовать с диоксидом кремния; это свойство лежит в основе процессов травления стекла. Под действием газообраз-

ного фтороводорода образуется тетрафторид кремния (поверхность стекла при этом становится шероховатой и матовой):



Водные растворы HF, взятые в избытке, переводят диоксид кремния в гексафторосиликат водорода (сильную комплексную кислоту), в результате чего на поверхности стекла появляется гладкая выемка:



Большинство фторидов металлов малорастворимы; к числу растворимых солей относятся фториды щелочных металлов (кроме LiF), а также соли серебра(I) и аммония. В водной среде фторид-ионы подвергаются обратимому гидролизу ($\text{pH} > 7$).

8.5. Галогены в природе и технике

8.5.1. Природные формы

Среди элементов Периодической системы хлор (0,19%) и фтор (0,03%) занимают соответственно 11-е и 18-е места по распространенности в земной коре. Хлор и бром содержатся в основном в воде океанов, морей и соленых озер. Бром, иод и аstat — рассеянные элементы (бром по распространенности находится на 43-м месте, иод — на 70-м, а аstat — на 94-м). Собственные минералы этих элементов редки и не имеют промышленного значения. В свободном виде галогены в природе не встречаются. Обычно они находятся в восстановленном состоянии (в виде фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов металлов), хотя иод встречается и в положительной степени окисления (например, в составе NaIO_3 — примеси в чилийской селитре).

Важнейшие минералы, содержащие фтор, — флюорит (или плавиновый шпат) CaF_2 , криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Минералы, содержащие хлор, более разнообразны: галит (каменная соль) NaCl , сильвин KCl (а также сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$), карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Для брома и иода известны также редкие минералы бромаргирит AgBr , иодаргирит AgI , лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, диэтзеит $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$.

Месторождения криолита (этот минерал также называют «ледяным камнем», так как внешне он похож на грязноватый лед) в Гренландии разрабатывались открытым способом и к настоящему времени почти полностью выработаны. Немного осталось на Земле и разведанных запасов зеленовато-фиолетового минерала флюорита (при сегодняш-

них темпах добычи его хватит не более чем на 100 лет). Поэтому сейчас основным источником фтора является фторапатит. Запасы галита, сильвинита и карналлита на Земле достаточно велики и в ближайшее время не иссякнут.

В промышленности бром и иод получают главным образом из буровых вод нефтяных месторождений, в которых содержание брома достигает 0,01% (по массе), а иода — 0,003%. Еще один неисчерпаемый источник брома — морская вода, содержащая ~65 мг Br/л. Содержание иода в морской воде недостаточно для промышленной добычи этого галогена (всего $0,05 \cdot 10^{-4} \%$), но некоторые водоросли (например, ламинария) могут концентрировать иод (до 0,45% от своей сухой массы).

Астат можно считать наиболее редким среди встречающихся в природе элементов: в поверхностном слое земной коры толщиной 1 км его содержание составляет всего 44 мг.

8.5.2. История открытия

Хлор — первый галоген, который удалось выделить в индивидуальном состоянии. Хлорид натрия NaCl (поваренная соль) известен с древнейших времен. Важная роль поваренной соли в питании человека была установлена еще в античные времена; в Библии имеются многочисленные упоминания о большом значении этого вещества. Алхимики использовали «царскую водку» (смесь HCl и HNO₃) для растворения золота. Концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту получил в 1648 г. Глаубер⁹⁷, а газообразный безводный хлороводород впервые собрал над жидкой ртутью в 1772 г. Пристли⁸⁸. Вскоре после этого открытия, в 1774 г., Шееле³¹ выделил газообразный хлор путем окисления хлороводорода диоксидом марганца:



Однако Шееле полагал, что он получил не простое вещество, а соединение — «дефлогистированную морскую кислоту». Это ошибочное мнение поддерживал Бертолле⁶³, который считал, что хлор — продукт реакции хлороводорода с кислородом (он назвал хлор «оксимуриевой кислотой»). И только после краха теории флогистона химики пришли к выводу о том, что хлор является простым веществом. Тогда же был наконец установлен истинный состав хлоро-

⁹⁷ ГЛАУБЕР Иоганн Рудольф (1604–1670) — немецкий алхимик, химик, аптекарь и врач. Подробно изучил вопрос об образовании и составе солей и кислот, внес заметный вклад в разработку способов получения некоторых неорганических веществ. Выделил ряд новых солей.

водородной кислоты. Однако потребовалось еще некоторое время, чтобы достоверно установить (Дальтон⁸⁵, Авогадро⁹⁸, Канниццаро⁹⁹), что газообразный хлор состоит из двухатомных молекул Cl_2 , а не из одиночных атомов Cl . Название элемента, предложенное Дэви¹³ в 1811 г., связано с цветом газообразного хлора (*от греч.* «хлорос» — желто-зеленый или светло-зеленый; родственное слово — хлорофилл).

Бром был впервые получен (1826) Баларом¹⁰⁰ из маточных растворов, оставшихся после кристаллизации хлорида и сульфата натрия из воды соленых источников Монпелье. Эта жидкость была богата бромидом магния MgBr_2 , поэтому при добавлении хлорной воды она окрашивалась в ярко-желтый цвет, что и заметил Балар. В результате экстракции окрашенного продукта эфиром и щелочью (KOH) с последующей обработкой MnO_2 (в серноокислой среде) выделяется чистый бром в виде жидкости красного цвета. Балар предложил назвать новый элемент муридом, однако этот термин не был принят Академией наук Франции. Позже это простое вещество, имеющее неприятный резкий запах, получило название «бром» (*от греч.* «бромос» — зловоние). Интересно, что первооткрывателем брома мог быть Либих¹⁰¹, который описал его получение на несколько лет раньше, приняв, однако, бром за монохлорид иода.

Фиолетово-черные кристаллы иода с металлическим блеском впервые получил (1811) Куртуа¹⁰² путем обработки золы морских водорослей (которые прокаливались для извлечения селитры и поташа) концентрированной серной кислотой. Название «иод», которое предложил в 1813 г. Гей-Люссак¹⁴ (*от греч.* «иодес» — фиолетовый цвет), отражает наиболее характерное свойство иода — склонность к возгонке с образованием фиолетового пара.

Латинское название фтора «fluorine» (*от лат.* fluor — текущий) связано с традиционным применением плавикового шпата (флюорита CaF_2) в качестве флюса, понижающего температуру плавления шлака в металлургии. Это название элементу присвоил (1812) Дэви¹⁴

⁹⁸ АВОГАДРО Амедео (1776–1856) — итальянский естествоиспытатель. Развил молекулярную гипотезу и сформулировал закон, позволяющий химикам определять формулы многих соединений.

⁹⁹ КАННИЦЦАРО Станислао (1826–1910) — итальянский химик и политический деятель. Изучая альдегиды, в 1853 г. открыл реакцию бензальдегида с гидроксидом калия, названную впоследствии его именем. Изучал строение и химические свойства ароматических и других органических соединений. Внес большой вклад в устранение противоречий в атомно-молекулярной теории.

¹⁰⁰ БАЛАР Антуан Жером (1802–1876) — французский химик. Занимался исследованиями в области неорганической химии.

¹⁰¹ ЛИБИХ Юстус (1803–1873) — немецкий химик. Первым обнаружил (1823) явление изомерии. Основные исследования относятся к области органической химии.

¹⁰² КУРТУА Бернар (1777–1838) — французский химик.

по предложению Ампера¹⁰³. Русское название элемента «фтор» происходит *от греч.* «фторос» — разрушающий, отражающее, какое действие фтор оказывает на стекло. Крайне высокая химическая активность фтороводородной кислоты и свойство плавикового шпата светиться в темноте при нагревании (флуоресценция) были известны еще в XVII в. Однако все попытки получить простое вещество («элементарный» фтор) долгое время оставались неудачными. Только в 1886 г. это удалось Муассану⁴⁵ путем электролиза холодного раствора KHF_2 в безводном жидком HF. Он использовал платино-иридиевые электроды, которые были впаяны в платиновую U-образную трубку, запечатанную пробками из флюорита.

Астат (*от греч.* астатос — неустойчивый) был получен и охарактеризован Корсоном¹⁰⁴, Маккензи¹⁰⁵ и Сегре¹⁰⁶ в 1940 г. Они синтезировали изотоп ^{211}At (с периодом полураспада 7,21 ч) бомбардировкой α -частицами мишени из ^{209}Bi в большом циклотроне. В общей сложности разными способами было получено 27 изотопов — от ^{194}At до ^{220}At . Однако все эти изотопы, кроме ^{210}At и ^{211}At , короткоживущие.

Элемент 117 теннессин был впервые синтезирован в 2009–2010 гг. в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне (Россия). Он назван в знак признания вклада научных учреждений американского штата Теннесси в изучение сверхтяжелых элементов.

8.5.3. Применение

Одна из основных областей применения фтора — водоподготовка (обеззараживание воды). Хлор в промышленности используют для отбеливания и дезинфекция. Спиртовой раствор иода — широко распространенный антисептик.

Области применения галогеноводородных кислот достаточно разнообразны — травление металлов для удаления ржавчины, получение разнообразных солей, лекарств, удобрений, фотоматериалов, а также поливинилхлорида и других органических галогенсодержащих материалов и реагентов.

Важные области применения фтороводородной кислоты — получение фторидов (в частности, дифторида олова, входящего в состав

¹⁰³ АМПЕР Андре-Мари (1775–1836) — знаменитый французский естествоиспытатель.

¹⁰⁴ КОРСОН Дэйл Раймонд (1914–2012) — американский физик. В 1940 г. впервые получил (совместно с Эмилио Сегре и Кеннетом Маккензи) элемент астат и изучил его свойства. Автор основополагающих учебников по электромагнетизму.

¹⁰⁵ МАККЕНЗИИ Кеннет Росс (1912–2002) — американский физик. Работал в области ядерной физики, занимался ускорителями частиц и плазмой.

¹⁰⁶ СЕГРЕ Эмилио Джино (1905–1989) — американский физик, первооткрыватель «анти-протона» (совместно с О. Чемберленом). Лауреат Нобелевской премии по физике (1959).

лечебной зубной пасты) и синтетического криолита для производства алюминия и катализаторов алкилирования нефти, травление металлов, производство технического и художественного стекла. Кроме того, она используется в ядерной промышленности (получение фторидов урана). Фторидные материалы используют в качестве стабилизаторов ракетного топлива, компонентов микроэлектроники, составов для химической чистки и удаления пятен.

Хлориды металлов используют в качестве катализаторов и сырья для получения самих металлов. Бромид серебра и иодид серебра с 1840 г. применяли в фотографии. Бромид калия используется в медицине.

Кислородные соединения галогенов применяют для дезинфекции, отбеливания тканей и в химическом анализе (например, в броматометрии), а также для изготовления пиротехнических смесей, газоанализаторов и т. д. В качестве дезинфицирующего, отбеливающего и дегазирующего средства часто применяется хлорная известь, содержащая $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Диоксид хлора также используется в промышленности для отбеливания и дезинфекции.

Распространенные фторуглеродные соединения — фреоны (хлад-агенты), фторкаучуки (масло- и бензостойкие изделия) и фторопласты (тефлоны).

Широко используются хлорпроизводные метана и этана, винилхлорид, а также бром- и иодорганические соединения.

8.5.4. Биологическое значение

Галогены — жизненно необходимые элементы. Хлор, бром и иод близки по свойствам и замещают друг друга в тканях живых организмов.

В организме человека содержится до 7 мг фтора ($10^{-5}\%$ по массе). Фтор концентрируется в зубной эмали, костной ткани и ногтях. Установлено, что этот элемент регулирует магний-кальциевый баланс.

До недавнего времени воду обогащали фтором с целью восполнения недостатка фтора в костных тканях. Однако после того как выяснилось, что избыток фтора приводит к заболеванию зубов, воду от фтора стали очищать, что также оказалось ошибочным, как показало время. Таким образом, необходим естественный баланс содержания фтора и других элементов в организме. В настоящее время считается, что для организма содержание фтора, равное 0,5 мг/л, недостаточно, а более 1,5 мг/л — слишком велико. Недостаток фтора вызывает кариес зубов, а избыток — кариес, остеохондроз, изменение цвета и формы зубов, огрубение суставов, костные наросты.

Массовая доля хлора в организме человека составляет 0,15%. Хлорид натрия и калия содержится в плазме крови и регулирует осмотическое равновесие (суточная потребность человека в хлориде натрия — 5–10 г). В желудочном соке человека и животных присутствует соляная кислота (концентрация 0,3–0,5%), которая обеспечивает пищеварение. Хлориды входят в состав многих лечебных препаратов. Например, хлорид натрия — компонент физиологического раствора, восполняющего большие кровопотери.

Соляная кислота уничтожает болезнетворные бактерии холеры, тифа и некоторых других инфекционных заболеваний. Однако избыток воды в желудке может привести к разбавлению соляной кислоты и уменьшению эффективности ее антибактериального действия. При понижении концентрации соляной кислоты в желудке повышается рН и нарушается нормальное пищеварение. В медицине разбавленную соляную кислоту часто используют при пониженной кислотности желудочного сока.

Содержание брома в организме человека составляет $\sim 10^{-5}\%$. Главным образом бром концентрируется в гипофизе. Соединения брома усиливают активность коры надпочечников и угнетают функции щитовидной железы. Центральная нервная система крайне чувствительна к изменению содержания бромид-ионов. При повышенной возбудимости ионы брома оказывают успокаивающее действие, что используется в медицинской практике.

При избытке брома в организме происходит замещение им иода в гормонах щитовидной железы. Кроме того, бромид-ионы могут замещать в организме хлорид-ионы. Например, повышенная концентрация бромид-ионов в крови способствует быстрому выделению почками хлорид-ионов и наоборот.

Бромид-ионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте, а выводятся из организма достаточно медленно. Поэтому, несмотря на то что токсичность бромид-ионов невысока, они могут накапливаться в различных органах, вызывая хроническое отравление, которое называют бромизмом. Увеличить скорость выделения бромид-ионов можно введением большого количества хлорида натрия (до 25 г в сутки) с обильным приемом воды. Таким способом проводят лечение при хронических отравлениях бромом.

В организме человека содержится около 25 мг иода ($4 \cdot 10^{-5}\%$), причем большая часть концентрируется в щитовидной железе (преимущественно в связанном состоянии в составе гормонов; лишь 1% находится в виде иодид-ионов). Содержание иода в плазме крови в 25 раз меньше, чем в щитовидной железе.

Иод безоговорочно относят к числу незаменимых биогенных элементов. В процессах обмена веществ соединения иода играют край-

не важную роль. Они влияют на синтез некоторых белков, жиров, гормонов.

Недостаток иода приводит к серьезным нарушениям обмена веществ, развитию базедовой болезни и зоба (заболеваний щитовидной железы). Иод необходим для синтеза тироксина (гормона щитовидной железы), а также для образования фагоцитов, которые выполняют функцию «патрульных» клеток в крови и уничтожают чужеродные тела в клетках.

Организму человека требуется ничтожно малое количество иода — в среднем всего 2–4 мкг на 1 кг массы тела. В организм человека иод поступает с пищей, водой и воздухом. Всасываясь, иод стимулирует окислительные процессы и деятельность щитовидной железы. Часть иода не выводится и используется в организме повторно.

Экстракты бурых водорослей, а также водорослей фукус и ламинария давно были известны как эффективное средство для лечения зоба. Если необходимое количество иода в пище отсутствует, можно добавлять в столовую соль 0,01% NaI или NaIO₃ (такую соль называют йодированной). Наружно препараты иода используются в антисептических целях. При длительном применении иода может развиваться так называемый иодизм, проявляясь в насморке, крапивнице, отеке лица, слюнотечении и угревидной сыпи); все это исчезает после временного прекращения приема иода и его препаратов.

Галогенид-ионы в основном нетоксичны, в то время как молекулярные галогены ядовиты и вызывают тяжелые поражения организма. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л. Во время Первой мировой войны этот токсичный газ использовался в качестве отравляющего вещества.

Вопросы

8.1. В какой форме хлор чаще всего встречается в земной коре? Приведите примеры хлорсодержащих минералов.

8.2. Назовите природные соединения брома. Какую степень окисления имеет в них бром?

8.3. Постройте график зависимости температур плавления и кипения дигалогенов от порядкового номера элемента-галогена. Объясните вид этих зависимостей, исходя из представлений о периодичности свойств элементов.

8.4. Проанализируйте фразу: «Газообразный хлор хорошо растворяется в воде, а газообразный монооксид углерода растворяется плохо». Корректно ли такое сравнение? Перечислите все частицы, которые находятся в водном растворе CO и в хлорной воде.

8.5. Почему при насыщении воды, охлаждаемой ниже 9°C , газообразным хлором, полученный раствор быстро замерзает? Как называется тип соединений, которые образуются при этих условиях?

8.6. Опираясь на принципы химической теории растворов, объясните, почему молекулярный бром растворяется в органических растворителях (например, в хлороформе, бензоле, сероуглероде) значительно лучше, чем в воде.

8.7. Используя справочные данные, рассчитайте для HCl , HBr и HI значения температурного интервала жидкого состояния (Δt), равного разности температур кипения и плавления. Затем методом графической экстраполяции зависимости Δt от порядкового номера элемента-галогена найдите интервал жидкого состояния для HAt . На основе полученного значения Δt предположите, какие агрегатные состояния наиболее характерны для астатоводорода.

8.8. Известно, что лед легче воды. Подумайте, будут ли твердые HF и HI легче соответствующих жидкостей? Ответ обоснуйте.

8.9. Соединение H-O-F иногда неправильно называют фторноватистой кислотой (по аналогии с хлорноватистой). Это соединение фтора необратимо реагирует с водой, образуя HF и H_2O_2 , в то время как HClO подвергается лишь обратимому протолизу. С чем это связано? Сравните степени окисления галогенов в молекулах HOF и HClO , назовите их по систематической номенклатуре.

8.10. По некоторым данным, хлорноватистая кислота в водном растворе существует в двух таутомерных формах: H-O-Cl и H-Cl-O (первая форма преобладает). Сравните геометрическое строение обеих форм. Объясните, почему вторая форма хлорноватистой кислоты склонна к активному отщеплению атомарного кислорода (именно этим свойством определяется отбеливающее действие хлорной воды).

8.11. Составьте уравнения реакций Cl_2O , ClO_2 и ClO_3 с водой. По правилу Полинга определите силу образующихся кислот в водном растворе. Составьте уравнения соответствующих протолитических реакций.

8.12. Технический продукт, называемый белильной известью, имеет сложный состав: $x\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot y\text{CaCl}_2 \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Чем обусловлены окислительные свойства белильной извести?

8.13. В каком виде иод чаще всего встречается на Земле? Объясните, почему примесь иодата натрия входит в состав минерала нитратин (чилийская селитра), а примеси бромата или хлората натрия нет.

8.14. Известно, что хлор проявляет почти все степени окисления от $-I$ до $+VII$. Прокомментируйте слово «почти» и приведите приме-

ры хлорсодержащих соединений, в которых проявляются все возможные степени окисления хлора.

8.15. Используя учебную и справочную литературу по истории химии, установите, по какой причине были даны следующие тривиальные названия: KClO_3 — бертоллетова соль, NaCl — каменная соль, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ — ангидрон, $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ — антихлор.

8.16. Каков химический состав жавелевой и лабарраковой воды? О какой реакции идет речь в старинной алхимической записи: «Действием купоросного масла на морскую соль приготавливают соляной спирт»?

9 Элементы группы VIIIA (18): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og

9.1. Общая характеристика

9.1.1. Строение атомов. Изотопы

В VIIIA-группу (18-ю группу) Периодической системы Д. И. Менделеева входят элементы гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон, а также элемент 118 оганесон. Групповое название этих элементов — благородные газы. В Периодической системе элементы VIIIA-группы образуют условную границу между типичными (активными) неметаллами и наиболее активными металлами — галогенами и щелочными элементами.

Верхний энергетический уровень атомов благородных газов имеет общую электронную формулу ns^2np^6 (завершенная, крайне стабильная восьмиэлектронная конфигурация) и, соответственно, отличается большой устойчивостью (табл. 9.1). Электронная конфигурация атома гелия более проста (завершенный энергетический уровень $1s^2$). Формально гелий относится к s -элементам, но по свойствам близок к другим благородным газам, поэтому рассматривается вместе с ними.

Гелий имеет два природных изотопа, неон и аргон — по три, криптон — шесть, а ксенон — 9. В случае He (и, в меньшей степени, Ar) преобладает один из изотопов (^4He — 99,99%; ^{40}Ar — 99,6%). Вторым изотоп гелия, ^3He , был получен в заметных количествах только в 50-е гг. прошлого века — как продукт β -распада трития, находящегося в атомном оружии. Изотоп ^{40}Ar накопился в ходе распада радиоактивного ^{40}K . Средняя атомная масса аргона больше, чем у калия (с бóльшим порядковым номером). Это одно из проявлений так называемой инверсии порядка изменения атомной массы в Периодической системе. Элемент радон — радиоактивный, его наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада, равный 3,824 суткам. Изотоп элемента 118 с массовым числом 294 распадается примерно за миллисекунду. Ядерные свойства всех этих элементов, особенно ксенона, используются в методе ядерного магнитного резонанса.

Таблица 9.1

Свойства атомов элементов группы VIIIA

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Электронная формула	$2s^2$	$[\text{He}]2s^22p^6$	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Атомный радиус, пм	122	160	192	198	218	220
Первая энергия ионизации $M^0 \rightarrow M^+$, кДж/моль	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	5,50	4,84	3,20	2,94	2,40	2,06

9.1.2. Свойства атомов

Благодаря стабильности электронных оболочек каждый элемент VIIIA-группы обладает наивысшей энергией ионизации в своем периоде, хотя ее значение уменьшается вниз по группе в результате увеличения размера атома. Таким образом, для тяжелых элементов (например, ксенона) ее значение меньше, чем для кислорода и фтора. Эти благородные газы могут вступать в реакции с высокоактивными окислителями, которые способны вырвать электрон из стабильной оболочки атома элемента VIIIA-группы и затем удержать его. Первые химические соединения элементов VIIIA-группы были теоретически предсказаны в первой половине XX в., а получены только в 1962 г.

9.2. Простые вещества

9.2.1. Получение

Основной промышленный источник Ne, Ar, Kr и Xe — атмосфера. Все эти газы извлекают в качестве побочных продуктов при сжижении и разделении воздуха (путем фракционной перегонки и конденсации).

Несмотря на то что содержание гелия в атмосфере в пять раз больше, чем криптона, и в 60 раз больше, чем ксенона, его получают в основном из природного газа, который, как правило, содержит достаточно много Ne.

9.2.2. Физические свойства

В свободном состоянии благородные газы одноатомны¹⁰⁷. Они не имеют цвета, запаха и вкуса, с трудом переходят в жидкое состояние. От гелия к радону монотонно повышаются значения температуры кипения и плавления, увеличивается растворимость в воде, что указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия вниз по группе (табл. 9.2).

Первый элемент группы благородных газов — гелий — проявляет ряд уникальных свойств. Так, вблизи 2,2 К, когда жидкий ^4He охлаждается при вакуумировании, происходит переход от так называемого гелия-I к гелию-II (для ^3He температура перехода составляет 1–3 мК). Переход легко заметить по внезапному прекращению турбулентного

¹⁰⁷ При столкновении возбужденных и нейтральных атомов возможно образование короткоживущих димерных ионов, например: $\text{Ne} + \text{Ne}^* = \text{Ne}_2^+ + \bar{e}$.

Таблица 9.2

Физические свойства благородных газов

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °C	— ¹⁰⁸	–249	–189	–157	–112	–71
Температура кипения, °C	–269	–246	–186	–153	–108	–62
Плотность при н. у., г/л	0,18	0,90	1,78	3,75	5,90	9,73
Растворимость в воде при 20 °C, см ³ /кг	9	11	34	59	108	230

кипения (хотя процесс испарения продолжается). При переходе резко возрастают теплоемкость (в 10 раз) и теплопроводность (в 10⁶ раз), а вязкость становится практически нулевой (жидкость становится «сверхтекучей»). Жидкий He-II также имеет уникальную способность покрывать все твердые поверхности, которые с ним соприкасаются, пленкой толщиной в несколько сотен атомов. Это можно наглядно продемонстрировать, неглубоко опустив охлажденный контейнер в ванну с He-II, оставив края контейнера высоко над уровнем жидкости в ванне. Жидкий гелий практически без трения течет вверх, через края контейнера, до тех пор, пока его уровень внутри и снаружи не станет одинаковым.

Практически важное свойство благородных газов, особенно гелия, — способность диффундировать сквозь многие материалы, обычно используемые в лаборатории. Гелий проникает даже сквозь стекло, а остальные благородные газы — сквозь оргстекло, резину и поливинилхлорид.

Благородные газы малорастворимы в воде, однако для них известны соединения включения — клатраты. Гидраты благородных газов образуются, когда кристаллизация воды в их присутствии происходит под высоким давлением. Предельный случай — клатрат состава [X₈(H₂O)₄₆] (X = Ar, Kr, Xe). Аналогичные процессы происходят при поглощении аргона и криптона синтетическими цеолитами при

¹⁰⁸ Жидкий гелий — единственная жидкость, которая не может быть закристаллизована только понижением температуры, для этого необходимо также повышение давления. Кроме того, это единственное вещество, у которого отсутствует тройная точка — сочетание значений температуры и давления, при которых сосуществуют и находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы.

охлаждении. Таким способом были получены образцы, содержащие до 20% аргона по массе.

Наиболее широко известны клатраты, образованные Ar, Kr и Xe с гидрохиноном $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и водой. Первые были получены путем кристаллизации гидрохинона из водных растворов в присутствии благородных газов, находящихся под давлением 10–40 атм. В этих условиях гидрохинон («хозяин») кристаллизуется в малораспространенной β -форме, решетка которой построена с участием водородных связей таким образом, что на каждые три молекулы гидрохинона приходится по одной полости. Молекулы газа X («гостя») физически удерживаются в этих полостях — между молекулами «гостя» и «хозяина» имеются только слабые вандерваальсовские взаимодействия. Образующиеся клатраты — нестехиометрические соединения, однако для них установлен «идеальный» или предельный состав: $[\text{X}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\}_3]$. Эти соединения довольно устойчивы, но при растворении или плавлении легко выделяют связанный газ¹⁰⁹. Атомы He и Ne слишком малы и недостаточно поляризуются, чтобы образовывать подобные производные.

Представляется перспективным использование клатратов для хранения запасов благородных газов, а также при работе с различными радиоактивными изотопами Kr и Xe, которые образуются в ядерных реакторах.

9.2.3. Химические свойства

Благородные газы отличаются малой химической реакционной способностью (что и отражено в их первоначальном групповом названии — инертные газы).

В 1933 г. Полинг¹¹⁰, исходя из значений ионных радиусов, предположил принципиальную возможность получения KrF_6 и XeF_6 . Однако все попытки получить эти соединения при пропускании электрического разряда через смесь Xe и F_2 потерпели неудачу. Долгое время для благородных газов были известны лишь клатраты.

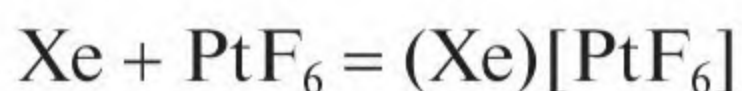
В 1962 г. Бартлетт¹¹¹ обратил внимание на окислитель уникальной силы — гексафторид платины, который окисляет даже кислород воздуха (при этом образуется $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$). Бартлетт сделал вывод, что Rn и Xe также должны окисляться этим реагентом, поскольку первая

¹⁰⁹ Аналогичные клатраты были получены также для многих других газов с молекулами сравнимых размеров, таких как O_2 , N_2 , CO и SO_2 .

¹¹⁰ ПОЛИНГ Лайнус Карл (1901–1994) — американский химик. Разработал теорию химической связи, теорию резонанса и теорию мезомерии, предложил шкалу электроотрицательности элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954) и Нобелевской премии мира (1962).

¹¹¹ БАРТЛЕТТ Нил (1932–2008) — американский химик, первооткрыватель соединений благородных газов. Известен также исследованиями химических свойств фтора.

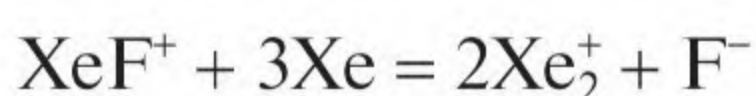
энергия ионизации для Хе сравнима с энергией ионизации молекулярного кислорода (1175 кДж/моль для $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$), а в случае Rn — еще меньше. Вскоре Бартлетт обнаружил, что темно-красный парообразный PtF_6 легко окисляет Хе, образуя желто-оранжевый твердый продукт примерного состава $(Xe)[PtF_6]$:



Как оказалось позже, истинный состав этого комплексного фторида близок к $(XeF)[PtF_6]$ и $(XeF)[Pt_2F_{11}]$.

Вскоре было установлено, что тяжелые благородные газы (криптон, ксенон и радон) вступают во взаимодействие с фтором, образуя различные фториды. Так, при $-196^\circ C$ под действием электрического разряда Kr реагирует с F_2 , образуя неустойчивый при комнатной температуре KrF_2 . Реакция между Хе и F_2 в контролируемых условиях приводит к получению XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 .

В жидком SbF_5 были получены также производные, содержащие катион диксенона(1+):



Тяжелые благородные газы (криптон, ксенон и радон) относительно легко вступают во взаимодействие с фтором, образуя различные фториды. Так, под действием электрического разряда Kr реагирует с F_2 , образуя KrF_2 . Реакция между Хе и F_2 в контролируемых условиях приводит к получению XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 .

Для радона были обнаружены фториды состава RnF_2 , RnF_4 и RnF_6 , но их свойства пока мало изучены. Это обусловлено интенсивной радиоактивностью радона, которая опасна для исследователей и, кроме того, вызывает быстрое радиационное разложение продуктов реакции.

В молекулах известных соединений тяжелых благородных газов центральный атом обычно связан ковалентными связями с атомами фтора или кислорода. Однако появляются сведения об отдельных соединениях, содержащих связи атомов тяжелых благородных газов с атомами Cl, N и даже C и H; к настоящему времени эти соединения недостаточно изучены, поскольку они крайне нестабильны. Химические соединения легких благородных газов неизвестны, хотя масс-спектрометрически еще в 20-е гг. прошлого века был обнаружен радикал HeH^+ . Образование аналогичных производных He, Ne и Ar наблюдали в газовой фазе (при электронном ударе и общем давлении порядка 10^{-4} – 10^{-2} мм рт. ст.), а также в матрице благородного газа (при очень низких температурах).

Наиболее изучены на сегодняшний день соединения ксенона, который проявляет степени окисления от +I до +VIII.

9.3. Соединения

9.3.1. Соединения с фтором

Фториды ксенона представляют собой бесцветные летучие кристаллические вещества, легко вступающие в реакции с водой. Эти соединения имеют молекулярное строение (табл. 9.3). Молекула дифторида ксенона XeF_2 — линейная, а молекула тетрафторида ксенона XeF_4 имеет плоско-квадратную форму (рис. 9.1, а, б). Геометрическая форма гексафторида ксенона — промежуточная между пентагональной бипирамидой и одношапочным гранецентрированным октаэдром. Несвязанные (одиночные) молекулы XeF_6 существуют в газовой фазе;

Таблица 9.3

Некоторые соединения ксенона с фтором и кислородом

Соединение	Т. пл., °С	Тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическая форма молекулы	Число неподеленных электронных пар центрального атома
XeF_2	129	sp^3d (незавершенная тригональная бипирамида); линейная	3
XeF_4	117	sp^3d^2 (незавершенный октаэдр); плоско-квадратная	2
XeF_6	50	sp^3d^3 (пентагональная бипирамида или одношапочный октаэдр); искаженный октаэдр («растекающийся»)	1
XeOF_4	−46	sp^3d^2 (незавершенный октаэдр); квадратная пирамида	1
XeO_2F_2	31	sp^3d (незавершенная тригональная бипирамида); дисфеноид («качели»)	1
XeO_3	Со взрывом	sp^3 (незавершенный тетраэдр); пирамидальная	1
XeO_4	−36	sp^3 , тетраэдр	0
XeO_3F_2	−54	sp^3d , тригональная бипирамида	0

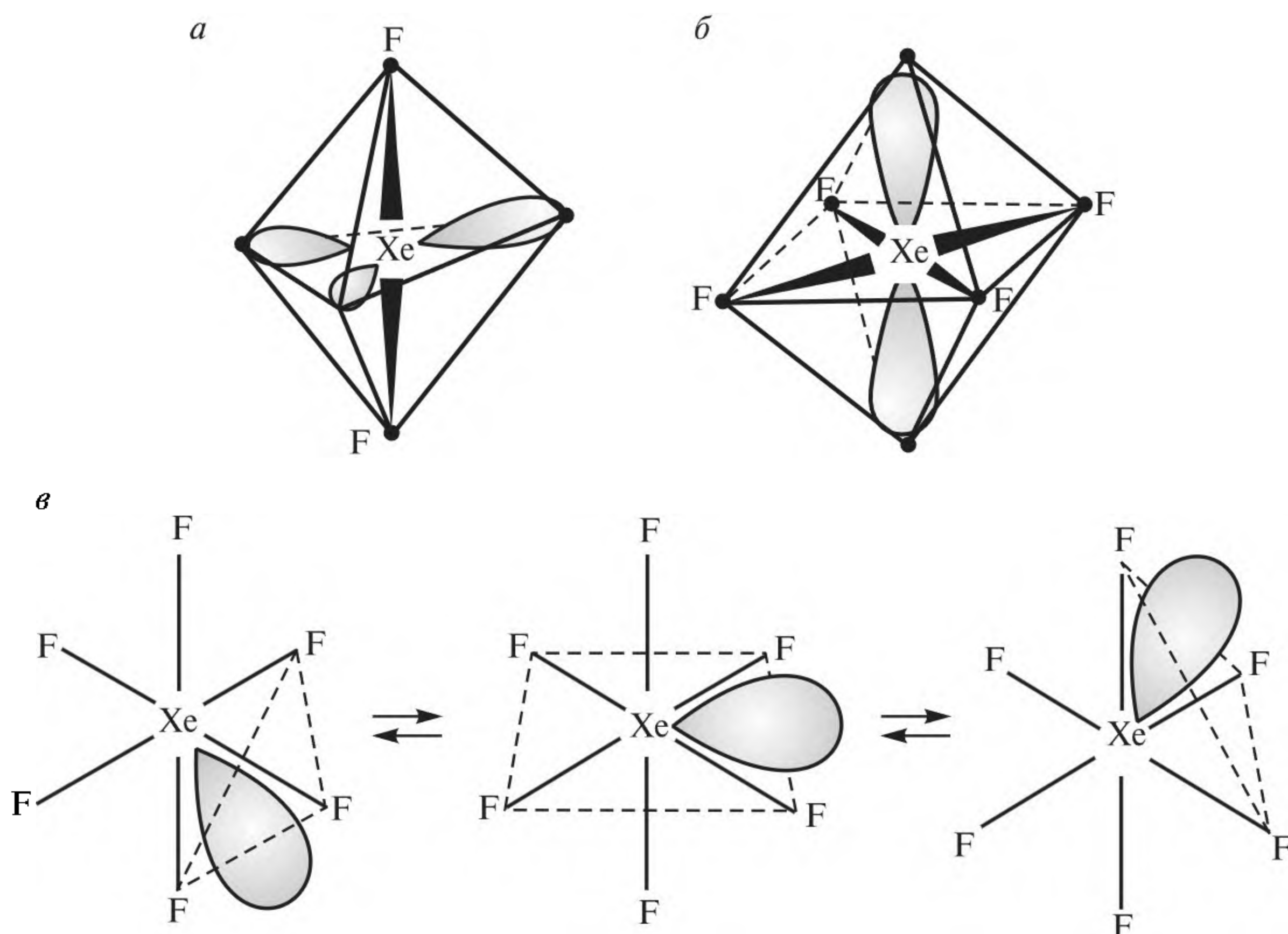
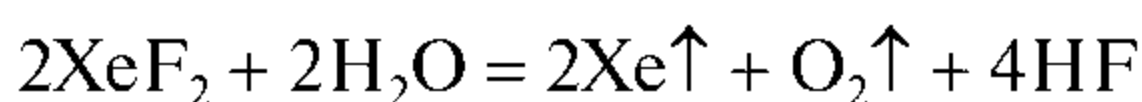


Рис. 9.1. Геометрия молекул XeF_2 (а), XeF_4 (б) и XeF_6 (динамическая модель с мигрирующей электронной парой) (в)

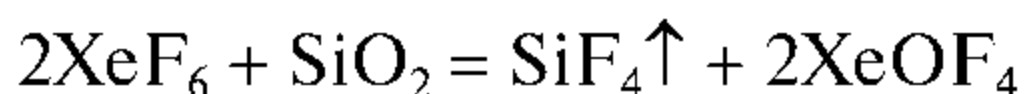
в расплаве наряду с ними присутствуют тетрамеры и гексамеры. Особенность одиночной частицы XeF_6 — быстрое изменение строения, вызванное миграцией неподеленной электронной пары по граням октаэдра и серединам его ребер (рис. 9.1, в). В твердом состоянии происходит полимеризация XeF_6 . В структуре $[\text{XeF}_6]_4$ и $[\text{XeF}_6]_6$ были обнаружены фрагменты $[\text{XeF}_5]$ и мостиковые атомы фтора (рис. 9.2).

Известно, что XeF_2 при нагревании диспропорционирует с образованием XeF_4 и Xe , а XeF_6 переходит в более устойчивый XeF_4 с выделением F_2 .

Фториды ксенона XeF_2 и XeF_4 — очень сильные окислители, например:



Соединения XeF_6 и KrF_2 проявляют свойства активных фторирующих реагентов и фтор-окислителей:



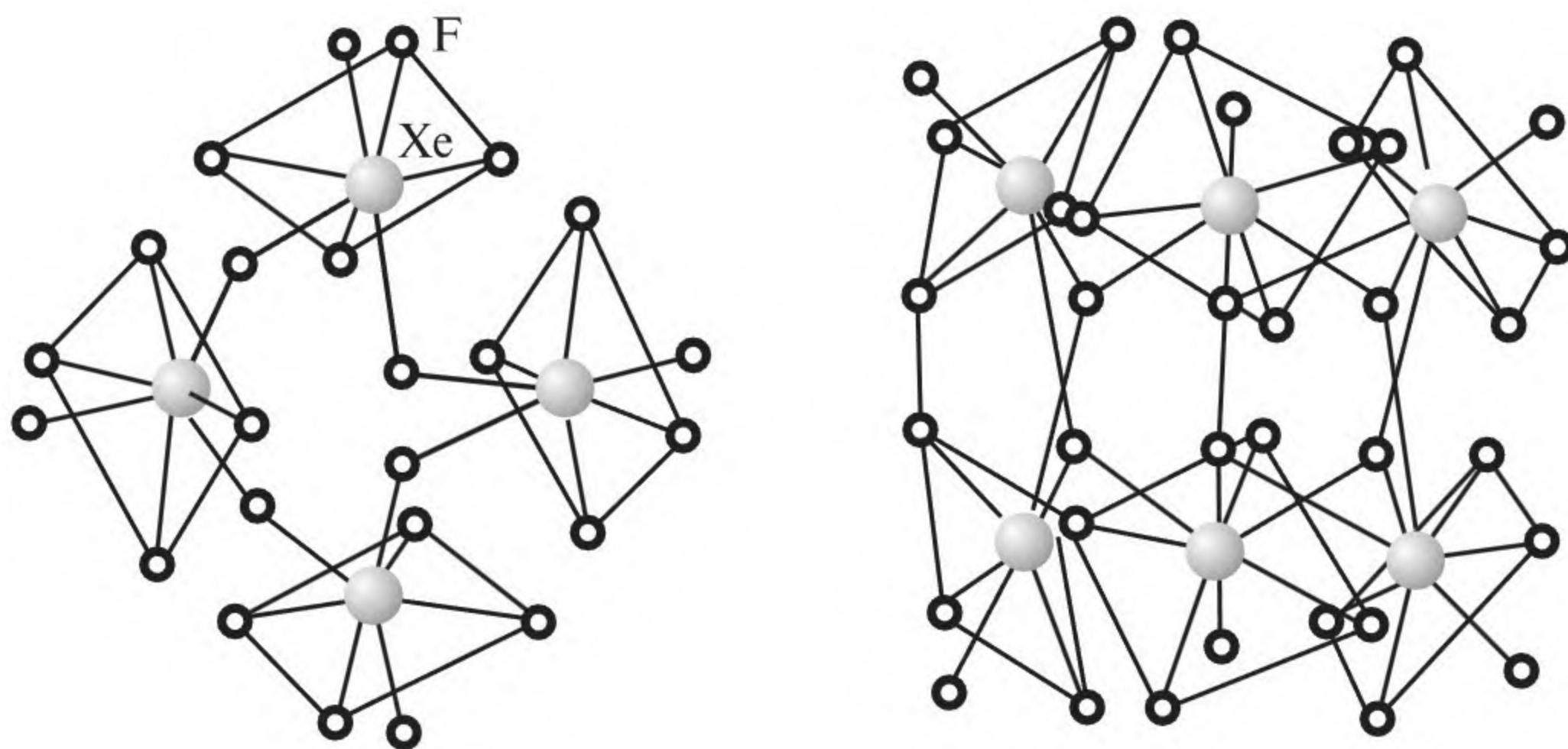
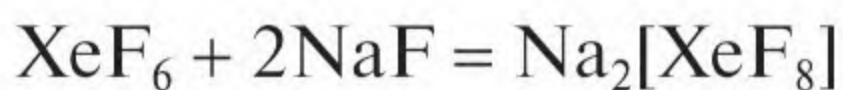
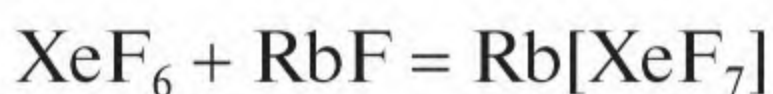
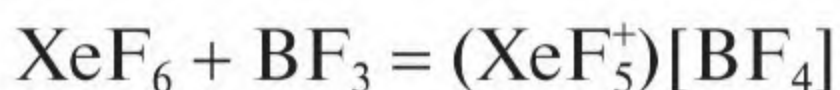
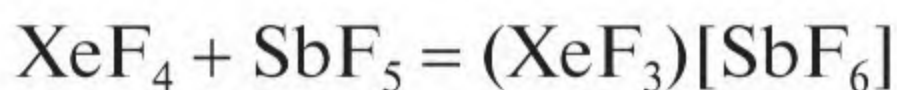
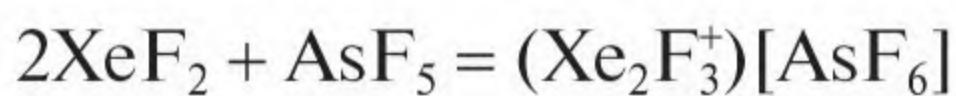


Рис. 9.2. Строение $[\text{XeF}_6]_4$ и $[\text{XeF}_6]_6$ (общий вид)

При взаимодействии с фторидами других элементов фториды ксенона переходят в катионные или (реже) анионные комплексы, например:



Летучий бесцветный твердый KrF_2 образуется в смеси Kr и F_2 , которую охлаждают до -196°C , а затем подвергают либо действию электрического разряда, либо облучению потоком электронов высокой энергии, либо γ -облучению. Это соединение термически неустойчиво и медленно разлагается при комнатной температуре. KrF_2 имеет такую же молекулярную структуру, что и XeF_2 . Однако неустойчивый KrF_2 — более сильный фтор-окислитель. Под действием воды этот фторид быстро разлагается. При взаимодействии KrF_2 с Ag или с AgF в среде HF образуется AgF_3 , а из смеси MnF_2 и HF с помощью KrF_2 был получен высокочистый MnF_4 .

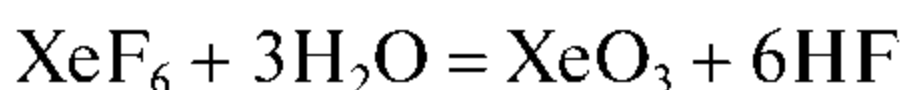
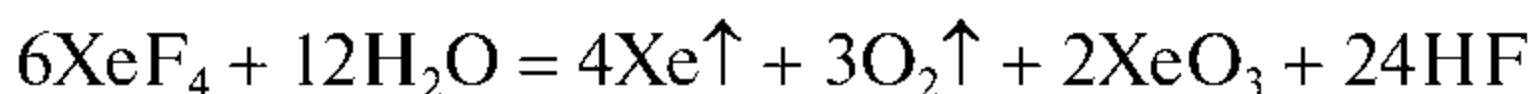
Комплексы KrF_2 аналогичны комплексам XeF_2 — это катионные производные, которые могут быть получены реакцией с акцепторами фторид-ионов, например $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$ и $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$).

Можно предположить, что соединения радона еще более разнообразны, чем у ксенона. Однако из-за радиоактивности этого элемента, которая разрушает образующиеся соединения, его химические свойства изучены до сих пор недостаточно.

9.3.2. Соединения с кислородом

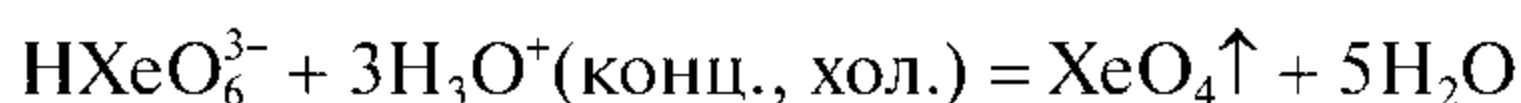
Для ксенона известно два оксида: XeO_3 и XeO_4 (см. табл. 9.3).

Бесцветный кристаллический триоксид ксенона XeO_3 удалось получить с использованием фторидов ксенона:

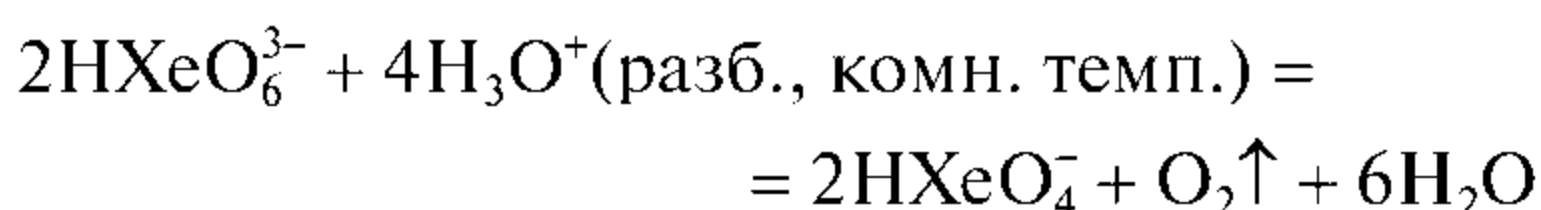


В последней реакции образуются также примеси состава XeOF_4 и XeO_2F_2 .

Газообразный малоустойчивый тетраоксид XeO_4 был получен из XeO_3 :



Одновременно ксенон(VIII) частично восстанавливается до ксенона(VI):



При механическом воздействии оба оксида легко взрываются. Форма их молекул отвечает sp^3 -гибридизации (незавершенный тетраэдр и тетраэдр соответственно, рис. 9.3). Оба оксида обладают кислотными свойствами; в качестве гидроксидов им соответствуют кислоты H_2XeO_4 и H_4XeO_6 . Выделено достаточно много солей этих кислот, например Na_2XeO_4 , Ba_2XeO_6 и Li_4XeO_6 . Большинство солей, содержащих оксоанионы ксенона(VIII), малорастворимы в воде.

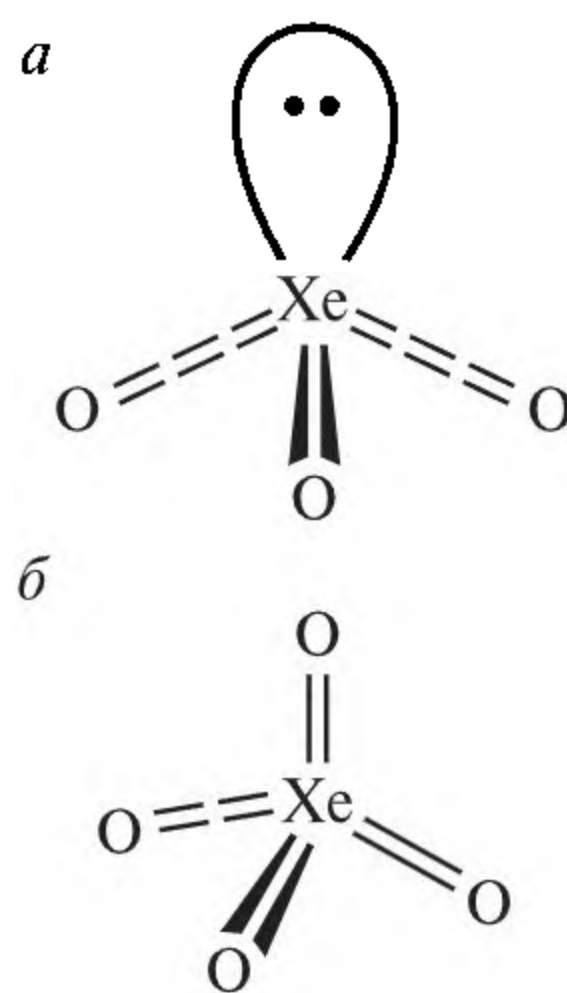


Рис. 9.3. Структурные формулы XeO_3 (а) и XeO_4 (б)

9.4. Благородные газы в природе и технике

9.4.1. Природные формы

Гелий занимает второе место (после водорода) по распространенности во Вселенной (76% H, 23% He). Ядра гелия составляют существенную часть массы Солнца. Однако весь первоначальный запас гелия нашей планетой утерян. В настоящее время земной гелий, как и аргон, — продукт радиоактивного распада (^4He образуется при рас-

паде тяжелых элементов, ^{40}Ar — в результате электронного захвата изотопом ^{40}K).

В атмосфере Земли все элементы VIIIA-группы (кроме радона и оганесона) присутствуют в качестве примесей. Благородные газы, главным образом аргон, составляют около 1% земной атмосферы. Небольшое количество этих элементов находится в виде включений в изверженных породах. Гелий встречается также в природном газе (известны месторождения газа, где содержание гелия превышает 7%).

9.4.2. История открытия

Гелий (*от греч.* «Гелиос» — Солнце) — единственный элемент, который вне нашей планеты был открыт раньше, чем на Земле: в 1868 г. Локьер¹¹² и Франкленд¹¹³ обнаружили новую желтую линию в спектре хромосферы Солнца и приписали ее новому элементу, который и назвали гелием. Позже Рамзай¹¹⁴ в ходе исследования атмосферных газов подтвердил наличие гелия на Земле.

Аргон (*от греч.* бездеятельный или ленивый, т. е. химически инертный) впервые получили (1894) Рэлей¹¹⁵ и Рамзай. Существование этого газа они подтвердили спектроскопически, а также путем точного измерения плотности образцов атмосферного азота и азота, полученного из химических соединений. Поскольку в Периодической системе не было места для нового элемента, Рамзай предположил возможность существования новой группы элементов (инертные газы).

Криптон (в переводе с *греч.* скрытый, спрятанный), неон (*от греч.* новый) и ксенон (*греч.* чужой, странный) впервые выделили и охарактеризовали спектроскопически в 1898 г. Рамзай и Треверс¹¹⁶ в процессе низкотемпературной перегонки сжиженного воздуха.

Радон (*от лат.* radius — луч) — короткоживущий радиоактивный элемент, различные изотопы которого образуются при радиоактив-

¹¹² ЛОКЬЕР Джозеф Норман (1836–1920) — английский астроном.

¹¹³ ФРАНКЛЕНД Эдуард (1825–1899) — английский химик. Заложил основы учения о валентности; первым получил органические производные цинка, олова, ртути, бора и лития; ввел термин «металлоорганические соединения».

¹¹⁴ РАМЗАЙ Уильям (1852–1916) — английский химик. Совместно с другими исследователями открыл большинство благородных газов; определил место инертных газов в Периодической системе элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1904).

¹¹⁵ СТРЕТТ Джон Уильям, Лорд Рэлей (Рэйли) (1842–1919) — английский физик. Открыл совместно с Уильямом Рамзаем аргон. Лауреат Нобелевской премии по физике (1904).

¹¹⁶ ТРЕВЕРС Морис Уильям (1872–1961) — английский химик. Совместно с Уильямом Рамзаем впервые обнаружил в атмосфере инертные газы.

ном распаде радия, тория, актиния). Этот элемент впервые исследовали в 1902 г. Резерфорд¹¹⁷ и Ф. Содди¹¹⁸.

Синтез изотопов элемента с атомным номером 118 был осуществлен в 2002 и 2005 гг. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) в сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией (США). Результаты этих экспериментов были опубликованы в 2006 г. Элемент назван оганесоном в честь Ю. Ц. Оганесяна — научного руководителя Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флёрва в Объединенном институте ядерных исследований.

9.4.3. Применение

Гелий применяли в качестве негорючего газа для наполнения аэростатов; в настоящее время его используют для метеорологических зондов. Этот газ широко применяется в качестве криогенной жидкости для поддержания температуры $\sim 4,2$ К и ниже. Другие важные области применения гелия — электродуговая сварка, герметизация, замена азота в искусственных газовых смесях для дыхания на большой глубине, детектирование утечки газа, охлаждение в высокотемпературных ядерных реакторах, газо-жидкостная хроматография (в качестве газа-носителя), удаление растворенного воздуха из растворов, а также создание общей инертной атмосферы.

Аргон применяется главным образом в качестве инертной газовой среды для осуществления высокотемпературных металлургических процессов и наполнителя баллонов ламп накаливания. Аргон (а также неон, криптон и ксенон) используют в газоразрядных трубках и лампах; цвет излучения зависит от состава газовой смеси. Также благородными газами наполняют флуоресцентные трубки; в этом случае цвет зависит не от природы газа, а от состава фосфора, которым покрывают изнутри стенки трубки. Кроме того, эти газы используются (в небольших количествах) в различных лазерах.

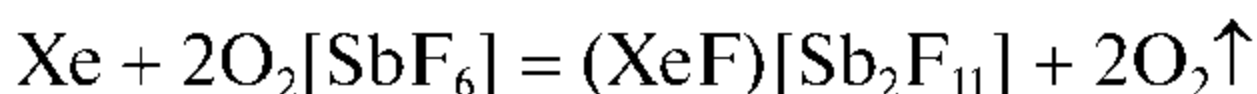
Радон используют при лечении раковых заболеваний, а также в качестве источника радиоактивного излучения в дефектоскопии металлического литья, однако из-за короткого периода полураспада (3,824 суток) его вытесняют другие материалы.

¹¹⁷ РЕЗЕРФОРД Эрнест (1871–1937) — английский физик. Заложил основы учения о радиоактивности, основы ядерной физики, современные представления о строении атома. Лауреат Нобелевской премии по химии (1908).

¹¹⁸ СОДДИ Фредерик (1877–1956) — английский радиохимик. Основные работы посвящены исследованиям радиоактивности. В 1902 г. Содди совместно с Резерфордом разработал основы теории радиоактивного распада, а в 1903 г. сформулировал закон радиоактивных превращений. Ввел (1913) понятие «изотоп». Лауреат Нобелевской премии по химии (1921).

9.4.4. Биологическое значение

Среди благородных газов наиболее опасны для человека радиоактивный радон и радиоактивные изотопы ксенона, которые образуются на урановых рудниках и при работе атомных электростанций. Для очистки воздуха в этих случаях применяются способы, основанные на образовании твердых нелетучих продуктов взаимодействия радона и ксенона с такими сильными окислителями, как $O_2[SbF_6]$:



Вдыхание благородных газов (особенно криптона и ксенона) под давлением вызывает наркотическое и анестезирующее действие и приводит к быстрой потере сознания. В то же время использование гелиево-кислородной дыхательной смеси вместо сжатого воздуха позволяет вести подводные работы на большей глубине; низкая растворимость гелия в крови сводит к минимуму газовыделение, которое происходит в случае вдыхания азота, когда водолаз проходит декомпрессию. Таким образом исключается опасность азотного наркоза и кессонной болезни.

При атмосферном давлении благородные газы вредны лишь тем, что они понижают парциальное давление кислорода (например, опасно проводить сварочные работы с применением аргона без вытяжной вентиляции).

Вопросы

9.1. К каким элементам следует отнести ксенон — к металлам или к неметаллам? Ответ подтвердите примерами соответствующих соединений.

9.2. Можно ли считать гелий *p*-элементом? Правильно ли располагают гелий в VIIIA-группе Периодической системы? Ответ обоснуйте.

9.3. Используя метод молекулярных орбиталей, объясните, почему катионы XeF^+ , NeH^+ , He_2^+ и $NeXe^+$ существуют, а анионы XeF^- , NeH^- и молекулы He_2 , $NeXe$ нет.

9.4. В чем проявляется сходство катионов комплексных соединений $(O_2^+)[PtF_6]$ и $(Xe^+)[PtF_6]$? Предскажите, к какому типу будет относиться реакция, протекающая между O_2 или Xe и PtF_6 .

9.5. Известно, что в газовой фазе фторид ксенона(VI) находится в молекулярном виде, а в твердой фазе — в виде ионного кристалла (фторида пентафтороксенона(VI)). Пользуясь методом валентных

связей, объясните, почему ионная кристаллическая решетка для соединения ксенона(VI) оказывается более устойчивой.

9.6. С помощью метода молекулярных орбиталей (в трехцентровом приближении) опишите механизм образования химических связей в молекулах KrF_2 и XeCl_2 . Определите, какие свойства проявляет XeF_2 , обеспечивая осуществление переходов: а) $\text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF}_5$; б) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^-$. Составьте уравнения соответствующих реакций.

9.7. В щелочной среде соединения Xe(IV) подвергаются дисмутации с образованием Xe и соединений Xe(VIII) . Выберите подходящие реагенты для проведения реакции и составьте ее уравнение.

9.8. В кислой среде соединения Xe(IV) подвергаются дисмутации, переходя в Xe и соединения Xe(VI) . Выберите реагент для проведения реакции и составьте ее уравнение.

9.9. Сильный окислитель — тетрафторид ксенона — в присутствии воды переводит свободное серебро в двойной оксид серебра(III)-серебра(I). Составьте уравнение этой реакции. Может ли то же соединение ксенона быть сильным восстановителем? Ответ обоснуйте.

9.10. Составьте уравнения реакций гидролиза XeOF_4 и XeO_2F_2 , а также уравнения последующей нейтрализации продуктов реакции с помощью гидроксида цезия. Какие кислотно-основные свойства проявляют соединения ксенона(VI) в ходе этих процессов?

9.11. Известно, что триоксид ксенона в свободном виде крайне взрывоопасен, однако его водный раствор безопасен в обращении. Какой продукт образуется при взаимодействии XeO_3 с водой? Какова природа процесса «растворения» XeO_3 ?

9.12. Используя правило Полинга, определите силу кислот H_2XeO_4 и H_4XeO_6 в водном растворе.

ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

- ✓ Общая электронная формула:
 $[...]ns^{1-2}(n-2)f^{14}(n-1)d^{0-10}np^0$
- ✓ Степени окисления *d*-элементов в соединениях многообразны (как правило, от 0 до +VIII), что обуславливает большую склонность к участию в окислительно-восстановительных реакциях.
- ✓ У второго и третьего *d*-элемента каждой группы (в пятом и шестом периодах соответственно) наблюдается большое сходство свойств, а также склонность к стабилизации высшей степени окисления, равной номеру группы (например, в IVБ-группе — у циркония и гафния, в VБ-группе — у ниобия и тантала, в VIБ-группе — у молибдена и вольфрама, в VIIБ-группе — у технеция и рения). Это связано с лантанидным сжатием: в шестом периоде происходит заселение 4*f*-подуровня, вследствие которого размеры атомов элементов-аналогов в пятом и шестом периодах близки между собой. Свойства самых легких элементов каждой группы существенно отличаются от свойств двух последующих элементов.
- ✓ Для низших степеней окисления характерны основные свойства соединений, для высших — кислотные.
- ✓ У всех элементов проявляются свойства металлов — они, как правило, не образуют одноатомные анионы Э^{x-} и, напротив, для них характерны одноатомные катионы Э^{x+} .
- ✓ Простые вещества обладают высокой плотностью; в электрохимическом ряду напряжений многие *d*-элементы находятся левее водорода.
- ✓ Элементы *d*-блока — активные комплексообразователи (поскольку в образовании связей принимают участие, помимо *s*- и *p*-, *d*-орбитали); кроме того, они способны образовывать простые и кратные связи металл—металл.
- ✓ Наличие незаселенных *d*-орбиталей приводит к появлению окраски (в результате электронных переходов в пределах *d*-подуровня), проявлению парамагнетизма (при наличии неспаренных электронов) для соединений многих *d*-элементов.
- ✓ Многие простые вещества и соединения проявляют каталитические свойства.

10 Элементы группы IIIB (3): Sc, Y, La, Ac

10.1. Общая характеристика

10.1.1. Строение атомов. Изотопы

В группу IIIB (3-ю группу) таблицы Д. И. Менделеева входят элементы скандий, иттрий, лантан и актиний. Строение и свойства атомов этих элементов приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1

Свойства атомов элементов IIIB-группы

	Sc	Y	La	Ac
Электронная формула	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Rn]6d ¹ 7s ²
Атомный радиус (металлический, КЧ = 12) пм	162	180	187	—
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	633,1	600	538,1	499
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1235,0	1180	1067	1170
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	2388,6	1980	1850,3	—
Четвертая энергия ионизации M ³⁺ → M ⁴⁺ , кДж/моль	7090,6	5847	4819	—
Электро- отрицательность по Полингу	1,3	1,2	1,1	1,1
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,20	1,11	1,08	1,00

Элементы IIIB-группы имеют нечетные номера, поэтому число стабильных изотопов у них невелико: по одному изотопу у скандия и иттрия и два у лантана. Скандий-45, иттрий-89 и лантан-139 используют в исследованиях методом ядерного магнитного резонанса. Природный радиоактивный изотоп актиния-227 имеет период полураспада 21,77 лет.

10.1.2. Свойства атомов

Предпоследний энергетический уровень атомов элементов IIIB-группы соответствует электронной конфигурации благородного газа, завершающего предыдущий период (как у бора и алюминия), в то время как для элементов IIIA-группы он изменяется от периода к периоду. Поэтому изменение энергии ионизации и электроотрицательности у элементов IIIB-группы (в отличие от элементов IIIA-группы) подчиняется общим закономерностям (рис. 10.1).

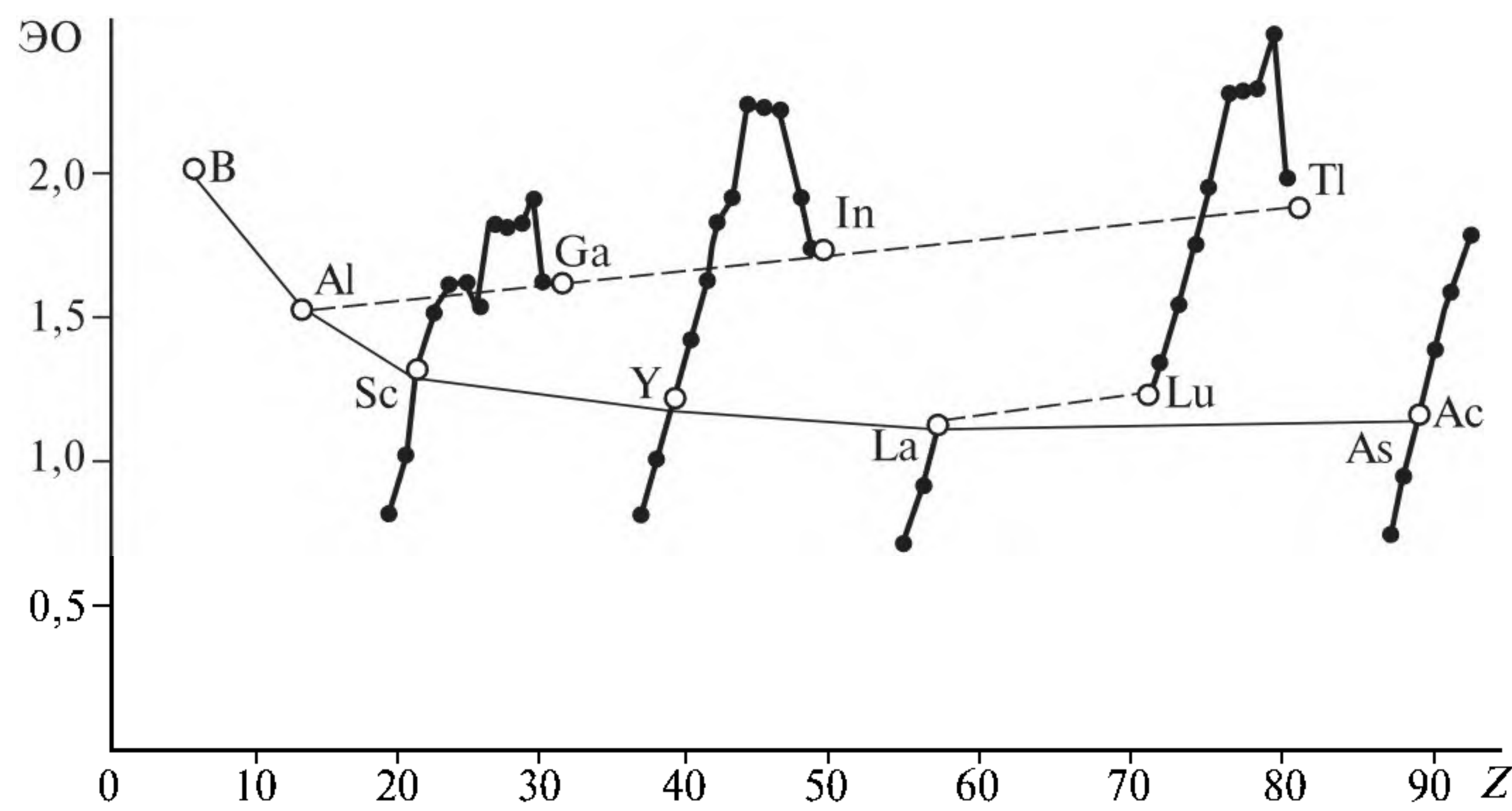


Рис. 10.1. Зависимость электроотрицательности (ЭО) элементов IIIA- и IIIB-групп от порядкового номера (Z)

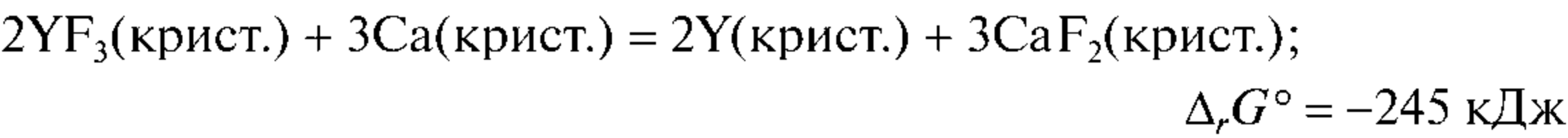
Типичная степень окисления рассматриваемых d-элементов в соответствии с их электронной конфигурацией равна +III.

10.2. Простые вещества

10.2.1. Получение

Металлические скандий, иттрий и лантан получают путем металлотермического восстановления их оксидов и хлоридов магнием. Из образующегося сплава магния с металлом магний удаляют высоко-

температурной отгонкой в вакууме. Также для производства Sc, Y, La используют реакции фторидов и хлоридов этих металлов с кальцием (в случае Sc и Y) либо со щелочными металлами (при получении Y и La):



Применяют также электролиз расплавов соответствующих фторидов или хлоридов с добавлением NaCl или KCl (для понижения температуры плавления).

Отделить лантан от других редкоземельных элементов (РЗЭ)¹¹⁹ крайне сложно, поэтому часто получают сплав всех РЗЭ, в котором преобладают La и Ce. Этот материал называют **мишметаллом** (от нем. *mischmetall* — смесь металлов).

10.2.2. Физические свойства

Иттрий, лантан и актиний — серебристо-белые металлы; скандий имеет желтоватый оттенок. Некоторые физические свойства этих металлов приведены в таблице 10.2.

Заметно, что значения температуры плавления плавно уменьшаются с возрастанием порядкового номера (от скандия к актинию). Однако для температуры кипения эта закономерность не соблюдается. Электропроводность скандия, иттрия и лантана существенно ниже, чем у алюминия и его аналогов. Это связано с малой подвижностью *d*-электронов (рис. 10.2).

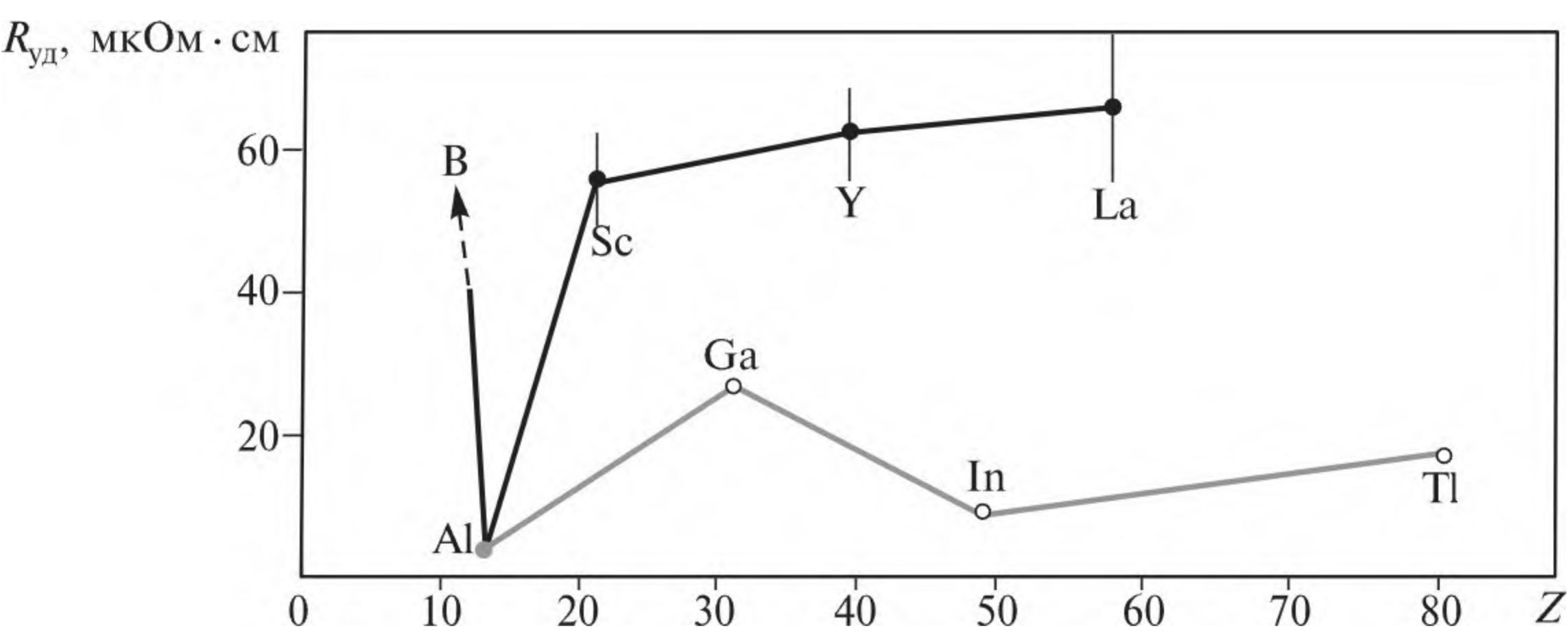


Рис. 10.2. Зависимость удельного сопротивления металлов IIIА- и IIIБ-групп от порядкового номера

¹¹⁹ Редкоземельные элементы — это группа из 17 элементов, включающая лантан, скандий, иттрий и лантаниды. См. разд. 18.1.

Таблица 10.2

Физические свойства скандия, иттрия, лантана и актиния

	Sc	Y	La	Ac
Т. пл., °С	1539	1530	920	817
Т. кип., °С	2748	3264	3420	2470
ρ, г/см ³	3,0	4,5	6,17	—

10.2.3. Химические свойства

В электрохимическом ряду напряжений скандий, иттрий, лантан и актиний находятся среди активных металлов, значительно левее водорода (табл. 10.3). Вниз по группе химическая активность в целом увеличивается.

Таблица 10.3

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы элементов группы IIIB

Элемент	Sc	Y	La	Ac
φ°(M ³⁺ /M), В	−2,03	−2,37	−2,37	−2,6

Рассматриваемые металлы реагируют с галогенами при комнатной температуре, а с большинством других неметаллов — при нагревании. В ходе взаимодействия этих металлов с водородом образуются электропроводные соединения состава МН₂, которые (за исключением ScН₂) при дальнейшем поглощении водорода переходят в МН₃; процесс приводит к заметному уменьшению проводимости.

Металлы IIIB-группы взаимодействуют с водой (при нагревании) и с сильными разбавленными кислотами с выделением водорода. В реакцию со слабыми кислотами эти металлы почти не вступают, так как их соли обычно малорастворимы. Во всех случаях рассматриваемые элементы переходят в степень окисления +III; в растворах они находятся (так же как и алюминий) в форме трехзарядных аквакатионов.

10.3. Соединения

10.3.1. Кислородные соединения

Оксиды М₂О₃ представляют собой белые твердые вещества. Их можно получить как из простых веществ, так и при прокаливании термически неустойчивых солей (например, оксалатов). Оксид ланта-

на, подобно оксиду кальция, взаимодействует с водой с выделением большого количества теплоты.

Гидроксиды всех элементов $M(OH)_3$ малорастворимы в воде и могут быть получены обменными реакциями в водном растворе. Амфотерный гидроксид скандия растворяется в избытке концентрированной щелочи с образованием комплексного аниона $[Sc(OH)_6]^{3-}$; гидроксиды иттрия и лантана проявляют только основные свойства и со щелочами не реагируют. Все оксиды и гидроксиды хорошо растворяются в кислотах. На этом основаны практически все способы получения солей соответствующих элементов.

10.3.2. Соли

Различия в свойствах солей элементов IIIB-группы связаны в первую очередь с размерами катионов. Скандий, имеющий наименьший радиус, проявляет наименее основные свойства и наибольшую склонность к комплексообразованию. Водные растворы его солей имеют кислую среду благодаря гидролизу аквакатионов.

Сульфаты и нитраты рассматриваемых элементов при нагревании разлагаются до оксидов.

Все галогениды металлов IIIB-группы, кроме фторидов, хорошо растворимы в воде. Фторид скандия переходит в раствор под действием избытка фторид-ионов благодаря образованию комплексных ионов $[ScF_6]^{3-}$.

Безводные галогениды получают непосредственным взаимодействием простых веществ. Соответствующие кристаллогидраты при нагревании разлагаются с образованием смеси продуктов, например Sc_2O_3 , $YOCl$, $LnOCl$. При длительном нагревании смесей трихлорида скандия с металлическим скандием было получено несколько темноокрашенных, чувствительных к действию кислорода и влаги соединений с формальной степенью окисления скандия меньше +III (вплоть до $ScCl$).

10.3.3. Комплексные соединения

Скандий, иттрий и лантан менее склонны к образованию координационных соединений, чем другие *d*-элементы, причем способность к комплексообразованию уменьшается вниз по группе. Это хорошо видно на примере комплексов с ЭДТА, значения логарифмов констант устойчивости которых составляют 23,1, 18,1 и 15,5 для скандия, иттрия и лантана соответственно. Другой пример — растворимость оксалатов этих элементов в присутствии избытка оксалат-ионов: оксалат скандия легко переходит в раствор в виде $[Sc(C_2O_4)_2]^-$, оксалат иттрия умеренно растворим, а растворимость оксалата лантана лишь немного увели-

чивается по сравнению с раствором, не содержащим избытка $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В большинстве комплексов скандий имеет $\text{КЧ} = 6$; для иттрия и лантана координационное число может достигать 8–10 и даже 12.

Поскольку скандий, иттрий и лантан — «жесткие» кислоты, они образуют комплексные соединения преимущественно с «жесткими» основаниями — О-донорными лигандами. Комплексы с более «мягкими» N- и S-донорными лигандами образуются с трудом.

Предполагают, что связи между ионами металлов и лигандами в комплексах элементов IIIB-группы имеют высокую степень ионности (аналогично комплексам щелочноземельных элементов).

10.4. Элементы группы IIIB в природе и технике

10.4.1. Природные формы

Скандий, иттрий и лантан относят к редким элементам; их содержание в земной коре составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$, $3,1 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Актиний находится в земной коре в следовых количествах. Скандий имеет собственный минерал тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, однако этот металл получают в основном в качестве побочного продукта при производстве других металлов (урана, вольфрама). Иттрий и лантан часто встречаются вместе с другими лантанидами: иттрий в первую очередь в составе ксенотима YPO_4 и гадолинита $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, а лантан — в монаците $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ и бастнезите $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{F})$.

10.4.2. История открытия

Многие элементы сначала были выделены в виде оксидов. Но тех, кто это сделал, считают первооткрывателями самих элементов. Оксид скандия был впервые выделен в 1879 г. Нильсоном¹²⁰. Через несколько лет Клеве¹²¹ получил из этого оксида несколько солей и доказал, что эти соли — соединения нового элемента, предсказанного Менделеевым под названием «экабор». Металлический скандий был получен лишь в 1937 г. электролитически. Назван в честь Скандинавии.

Оксидом иттрия в 1797 г. Экеберг¹²² назвал продукт, который тремя годами раньше Гадолин¹²³ выделил из минерала, найденного в местечке Иттерби недалеко от Стокгольма. В действительности это была

¹²⁰ НИЛЬСОН Ларс Фредерик (1840–1899) — шведский химик, исследовал редкоземельные элементы.

¹²¹ КЛЕВЕ Пер Теодор (1840–1905) — шведский химик, минералог и океанограф.

¹²² ЭКЕБЕРГ Андерс Густав (1767–1813) — шведский химик и минералог.

¹²³ ГАДОЛИН Юхан (Иоганн) (1760–1852) — финский химик, физик и минералог.

смесь оксидов нескольких металлов, из которой индивидуальный оксид иттрия был выделен только в 1843 г. Мосандером¹²⁴. Металлический иттрий, содержащий примеси других редкоземельных элементов, был впервые получен в 1828 г. Вёлером²⁷ (путем восстановления его хлорида калием). От названия месторождения произведены имена нескольких редкоземельных элементов, в том числе и иттрия.

В 1839 г. Мосандер выделил оксид лантана, который находился в виде примеси в нитрате церия. Соответственно, название этого элемента переводится с греческого как «скрытый». Металлический лантан получен электролитически в 1923 г.

Актиний (*от др.-греч.* «актис» — луч) был впервые обнаружен в минералах урана в 1899 г. Дебьерном¹²⁵.

10.4.3. Применение

Скандий, иттрий и лантан — важные компоненты ряда сплавов, используемых в современной технике. Металлический скандий сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью, поэтому применение этого металла весьма перспективно в качестве конструкционного материала (в авиа- и ракетостроении) и легирующей добавки (в металлургии). Однако его стоимость очень высока.

Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Малые количества иттрия улучшают легирующее действие различных металлов (например, Cr, W, Mo).

Достаточно широкое применение находят соединения Sc, Y и La. Прежде всего оксиды и другие соединения этих элементов используют как катализаторы. Оксид иттрия — высокоогнеупорный материал. Оксиды скандия и иттрия используют для изготовления магнитных материалов. Соединения Sc, Y и La применяют в качестве люминофоров и активаторов других люминофоров в производстве цветных телевизоров. Иттрий содержится в некоторых лазерных материалах.

Актиний пока удается получать лишь в миллиграммовых количествах, поэтому широкого применения он не имеет. В последнее время внимание медиков привлек изотоп ²²⁵Ac, так как он селективно накапливается в раковых опухолях и может их уничтожать путем разрушения соответствующих клеток собственным мощным α -излучением.

¹²⁴ МОСАНДЕР Карл Густав (1797–1858) — шведский естествоиспытатель, первооткрыватель лантана (1839), эрбия (1843), тербия (1843).

¹²⁵ ДЕБЬЕРН Андре Луи (1874–1949) — французский физико-химик.

10.4.4. Биологическое значение

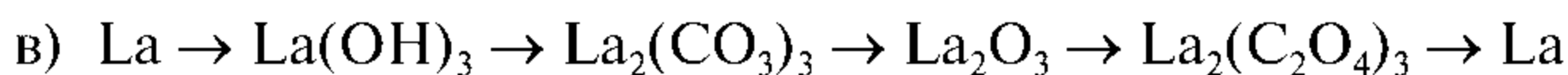
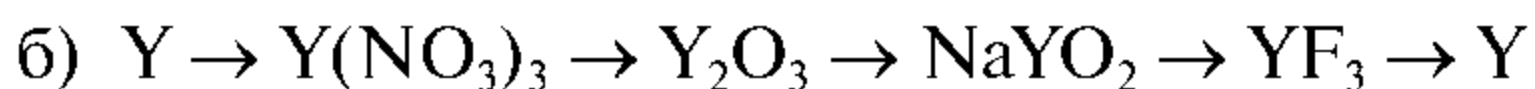
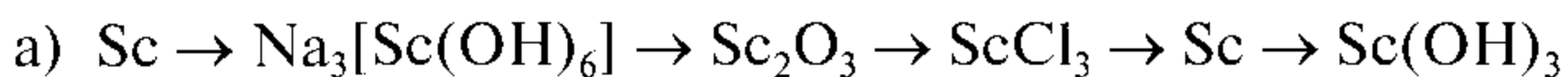
Элементы IIIB-группы не относятся к биологически значимым.

Вопросы

10.1. Сравните свойства скандия со свойствами бора, алюминия и галлия. Отметьте сходства и различия.

10.2. Сравните свойства скандия, иттрия и лантана со свойствами щелочноземельных элементов. В чем проявляется сходство этих элементов, чем они различаются?

10.3. Составьте уравнения реакций, которые отвечают цепочкам следующих превращений (осуществляемых в одну или несколько стадий):



10.4. Фториды скандия, иттрия и лантана малорастворимы, однако добавление избытка фторид-ионов приводит к растворению первоначально выпавшего осадка ScF_3 , а YF_3 и LaF_3 в аналогичных условиях не растворяются. Объясните это явление.

10.5. Ацетилацетонатные комплексы скандия, иттрия и лантана имеют состав $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{acac})_3]$ и $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_3]$ (Hacac — ацетилацетон, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$). Как и почему изменяются координационные числа атома металла в этих соединениях?

11

Элементы группы IVБ (4):
Ti, Zr, Hf, Rf

11.1.

Общая характеристика

11.1.1.

Строение атомов. Изотопы

В группу IVБ (4-ю группу) Периодической таблицы Д. И. Менделеева входят титан, цирконий, гафний и резерфордий. Последний из них пока не был синтезирован в количествах, достаточных для детального изучения его свойств. Открытый в 1964 г. резерфордий — первый трансактинидный элемент; предполагается, что его химические свойства близки к гафнию.

Общая электронная формула верхнего энергетического уровня элементов IVБ-группы включает два *s*-электрона последнего уровня и два электрона предпоследнего *d*-подуровня: $(n - 1)d^2ns^2np^0$ (табл. 11.1).

Титан и цирконий имеют по пять природных изотопов, а гафний — шесть. Среди них есть радиоактивные изотопы цирконий-40 (2,76%; период полураспада $3,6 \cdot 10^{17}$ лет) и гафний-72 (0,162%; период

Таблица 11.1

Свойства атомов элементов группы IVБ

	Ti	Zr	Hf
Электронная формула	[Ar]3 <i>d</i> ² 4 <i>s</i> ²	[Kr]4 <i>d</i> ² 5 <i>s</i> ²	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ² 6 <i>s</i> ²
Атомный радиус, пм	147	160	159
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	658,99	639,70	658,03
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1312,2	1264,0	1437,6
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	2653,3	2219,2	2248,1
Четвертая энергия ионизации M ³⁺ → M ⁴⁺ , кДж/моль	4177,8	3319,1	3213,0
Электроотрицательность по Полингу	1,5	1,4	1,3
Электроотрицательность по Оллреду—Рохову	1,32	1,22	1,23

полураспада $2,0 \cdot 10^{15}$ лет). Резерфордий — радиоактивный искусственный элемент. Период полураспада двух его наиболее стабильных изотопов ^{266}Rf и ^{265}Rf составляет ~ 10 и ~ 13 ч соответственно.

11.1.2. Свойства атомов

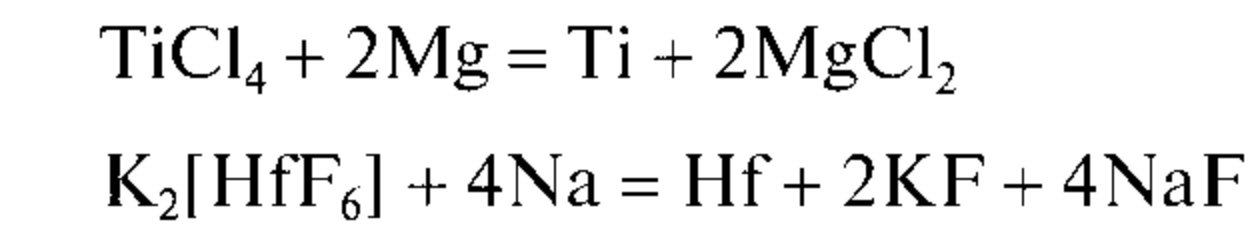
Значение атомного (и ионного) радиуса от титана к цирконию возрастает, а затем при переходе к гафнию в силу лантанидного сжатия не только не увеличивается, а даже несколько падает. Суммарное значение энергий ионизации при переходе от титана к цирконию уменьшается, хотя и не монотонно. Для циркония и гафния эти значения очень близки. В соответствии с общими закономерностями изменения свойств d -элементов можно предположить заметное сходство химических свойств циркония и гафния, а также их существенное отличие от свойств титана.

Максимальная степень окисления равна номеру группы и составляет +IV, а минимальная равна +II (в некоторых комплексах реализуются степени окисления 0 и -I). С возрастанием порядкового номера значения энергии ns - и $(n-1)d$ -подуровней сближаются, поэтому для циркония и гафния характерны высокие степени окисления. Соединения элементов в степени окисления +IV (электронная конфигурация d^0) диамагнитны и не имеют окраски. В случае более низких степеней окисления, например +III, соответствующие ионы парамагнитны и интенсивно окрашены. Например, растворы, содержащие аквакатион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеют красно-фиолетовую окраску. Аналогичные ионы циркония и гафния в водном растворе не существуют, так как они восстанавливают воду. В степени окисления +IV рассматриваемые элементы образуют в растворах разнообразные многоядерные комплексы. Сульфаты, нитраты и остальные ацидокомплексы титана, циркония и гафния в степени окисления +IV слабо ковалентны. Исключение составляют тетрагалогениды, эти соединения заметно ковалентны, что проявляется в их летучести при относительно невысокой температуре. В ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ степень ковалентности связи $\text{M}-\text{Hal}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) уменьшается.

11.2. Простые вещества

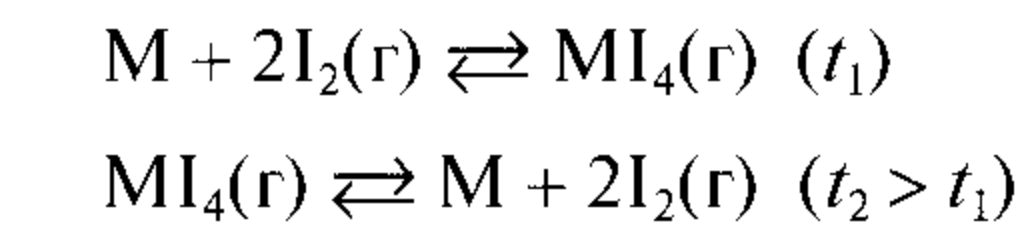
11.2.1. Получение

Металлические титан, цирконий и гафний получают путем высокотемпературного восстановления в инертной атмосфере соответствующих тетрахлоридов или комплексных фторидов расплавами активных металлов (натрия или магния):



В результате образуется металлическая губчатая масса, которую переплавляют в электродуговых печах для получения компактного металла (в виде слитков).

В производстве высокочистых металлов применяется метод иодидного рафинирования, основанный на взаимодействии металлов (М) в вакууме с газообразным иодом, переносе газообразных MI_4 в высокотемпературную зону реактора, термической диссоциации тетраиодидов (кристаллизации металла на раскаленной металлической нити) и возвращении иода в низкотемпературную реакционную зону (транспортные реакции):



Реакция протекает в вакууме (0,01 Па); при температуре ниже 200 °С образуются тетраиодиды титана, циркония, гафния, а выше 200 °С — диiodиды. Термическое разложение иодидов на простые вещества происходит при температуре выше 1200 °С.

11.2.2. **Физические свойства**

Титан, цирконий и гафний — серебристо-белые, весьма тугоплавкие и пластичные металлы (табл. 11.2). Если металлы содержат примеси (азот, углерод, кислород), они становятся хрупкими, что затрудняет их производство и обработку. Следует отметить, что параметры некоторых физических свойств постоянно пересматриваются, так как металлы очень трудно получить в чистом виде. Значения температур плавления и кипения металлов в ряду Ti–Zr–Hf увеличиваются.

Таблица 11.2

Физические свойства титана, циркония и гафния

	Ti	Zr	Hf
Т. пл., °С	1667	1857	2222
Т. кип., °С	3285	4200	4450
ρ, г/см³	4,50	6,51	13,28

11.2.3. Химические свойства

Титан, цирконий и гафний при высокой температуре реагируют почти со всеми неметаллами, образуя бинарные соединения — сульфиды, карбиды, бориды, фосфиды и т. д. (рис. 11.1).

В тонкодисперсном состоянии рассматриваемые металлы пирофорны (т. е. самовоспламеняются на воздухе при комнатной температуре), а при 200 °С пылевидные Ti и Zr взрывоопасны. При температуре выше 600 °С в кислороде сгорают даже компактные металлы (при этом образуются соответствующие оксиды — TiO₂, ZrO₂ или HfO₂).

При нагревании выше 800 °С титан, цирконий и гафний взаимодействуют с азотом, образуя нитриды (TiN или ZrN соответственно). Нагревание в атмосфере галогенов приводит к образованию тетрагалогенидов (например, TiCl₄, TiF₄, ZrBr₄, HfI₄).

Порошкообразный титан поглощает водород даже при комнатной температуре. Умеренное нагревание приводит к образованию гидридов титана, а в случае циркония и гафния — нестехиометрических соединений состава MH_{2-x} (x = 0,05–2), которые обладают металлической электропроводностью. При дальнейшем нагревании гидриды разлагаются с выделением водорода.

В электрохимическом ряду напряжений титан, цирконий и гафний находятся близко к алюминию (табл. 11.3). Однако точное определение их стандартных электродных потенциалов затруднено, так как поверхность металлов при контакте с воздухом быстро покрывается пленкой оксида и нитрида, что придает металлам высокую коррозионную стойкость. Соответственно, титан, цирконий и гафний,

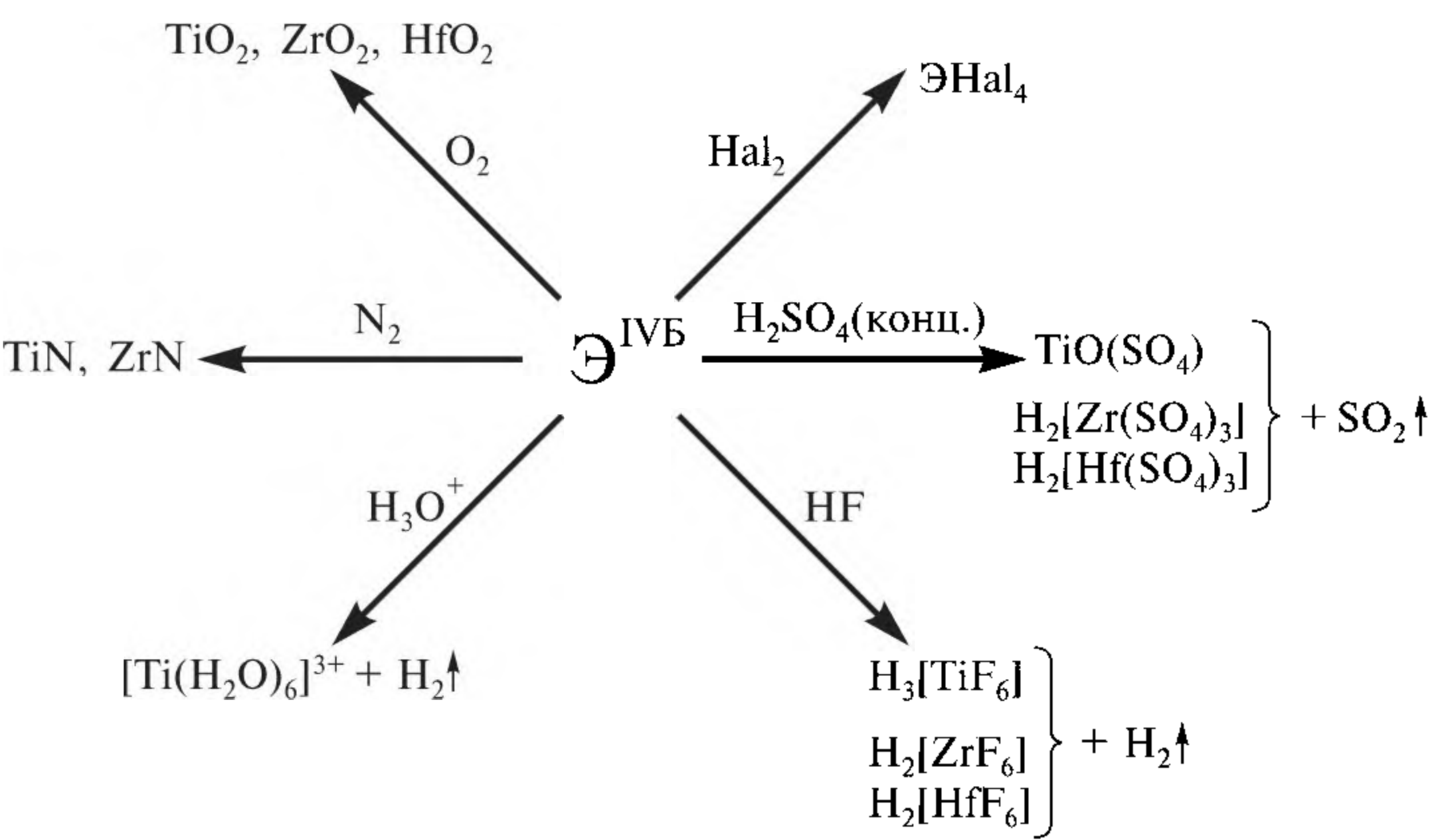


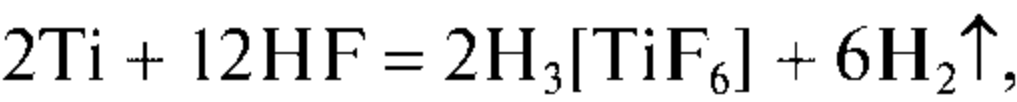
Рис. 11.1. Химические свойства элементов IVБ-группы

Таблица 11.3

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для титана, циркония и гафния

Элемент	Ti	Zr	Hf
$\varphi^\circ, \text{ В}$	-1,208 (для Ti^{3+}/Ti)	-1,355 (для $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Zr}$)	-1,680 (для $\text{Hf}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Hf}$)

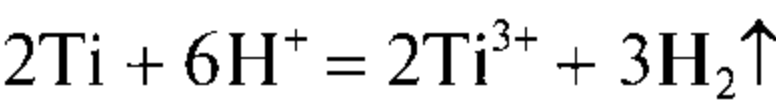
в отличие от алюминия, не реагируют при комнатной температуре с кислотами-неокислителями. Только под действием HF эти металлы переходят в растворимые комплексные кислоты. Титан при этом окисляется до степени окисления +III:



в то время как цирконий и гафний образуют соединения, в которых они проявляют только степень окисления +IV:



При нагревании химическая активность металлов повышается. Однако реакции с большинством кислот идут медленно даже при повышенной температуре. Сначала растворяется защитная пленка оксида, а затем металл начинает окисляться катионами водорода, например:



Образующийся красно-фиолетовый раствор постепенно теряет окраску вследствие окисления Ti(III) до Ti(IV) кислородом воздуха.

Кроме того, красно-фиолетовый раствор соли титана(III) образуется в результате реакции конмутации при длительном воздействии на металлический титан раствора сульфата титанила TiOSO_4 в серной кислоте при нагревании.

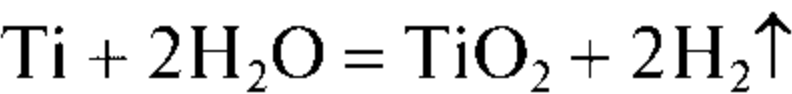
В азотной кислоте любой концентрации титан, цирконий и гафний пассивируются. С горячей концентрированной серной кислотой титан реагирует с образованием сульфата титанила(IV):



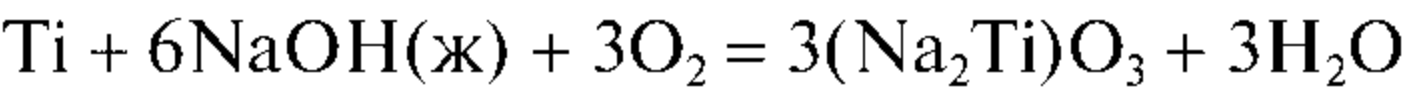
Цирконий и гафний взаимодействуют с горячей концентрированной серной кислотой с образованием комплексных кислот, например:



Титан при температуре выше 800 °С реагирует с водяным паром, переходя в диоксид титана и выделяя водород из воды:



В присутствии окислителей титан взаимодействует с расплавами щелочей с образованием двойных оксидов, например:



Цирконий и гафний в аналогичных условиях в реакцию со щелочами не вступают.

11.3. Соединения

11.3.1. Кислородные соединения

Оксиды титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV) — диамагнитные белые кристаллические вещества (табл. 11.4). Для диоксида титана известно более 10 полиморфных модификаций. Три из них — рутил, анатаз и брукит — встречаются в природе; все полиморфы состоят из октаэдров [MO₆], по-разному соединенных между собой (рис. 11.2). Цирконий(IV) и гафний(IV) в оксидах имеют КЧ = 7.

При попытке осаждения из растворов гидроксидов титана, циркония или гафния в степени окисления +IV (аммиаком или щелочами) в осадок выпадают бесцветные гелеобразные гидраты оксидов с переменным содержанием воды состава MO₂·xH₂O.

В зависимости от значения рН в водном растворе могут присутствовать различные титансодержащие частицы: [Ti(H₂O)₄(OH)₂]²⁺ (при рН < 1), [Ti(H₂O)₃(OH)₃]⁺ (при рН > 1) либо [Ti(H₂O)₂(OH)₄]⁰ (при рН > 3). Дальнейшее увеличение рН приводит к возрастанию чис-

Таблица 11.4

Некоторые оксиды титана, циркония и гафния

Степень окисления	Ti	Zr	Hf
+II	TiO _{1±x} (золотисто-желтый; т. пл. 1780 °С)	—	—
+III	Ti ₂ O ₃ (TiO _{1,49–1,51} ; амфотерный оксид; темно-фиолетовый; т. пл. 1830 °С)	—	—
+IV	TiO _{2±x} (белый; т. пл. 1892 °С в атмосфере O ₂) TiO ₂ ·xH ₂ O (белый, гелеобразный)	ZrO _{2±x} (белый; т. пл. 2700 °С) ZrO ₂ ·xH ₂ O (белый, гелеобразный)	HfO _{2±x} (белый; т. пл. 2780 °С) HfO ₂ ·xH ₂ O (белый, гелеобразный)

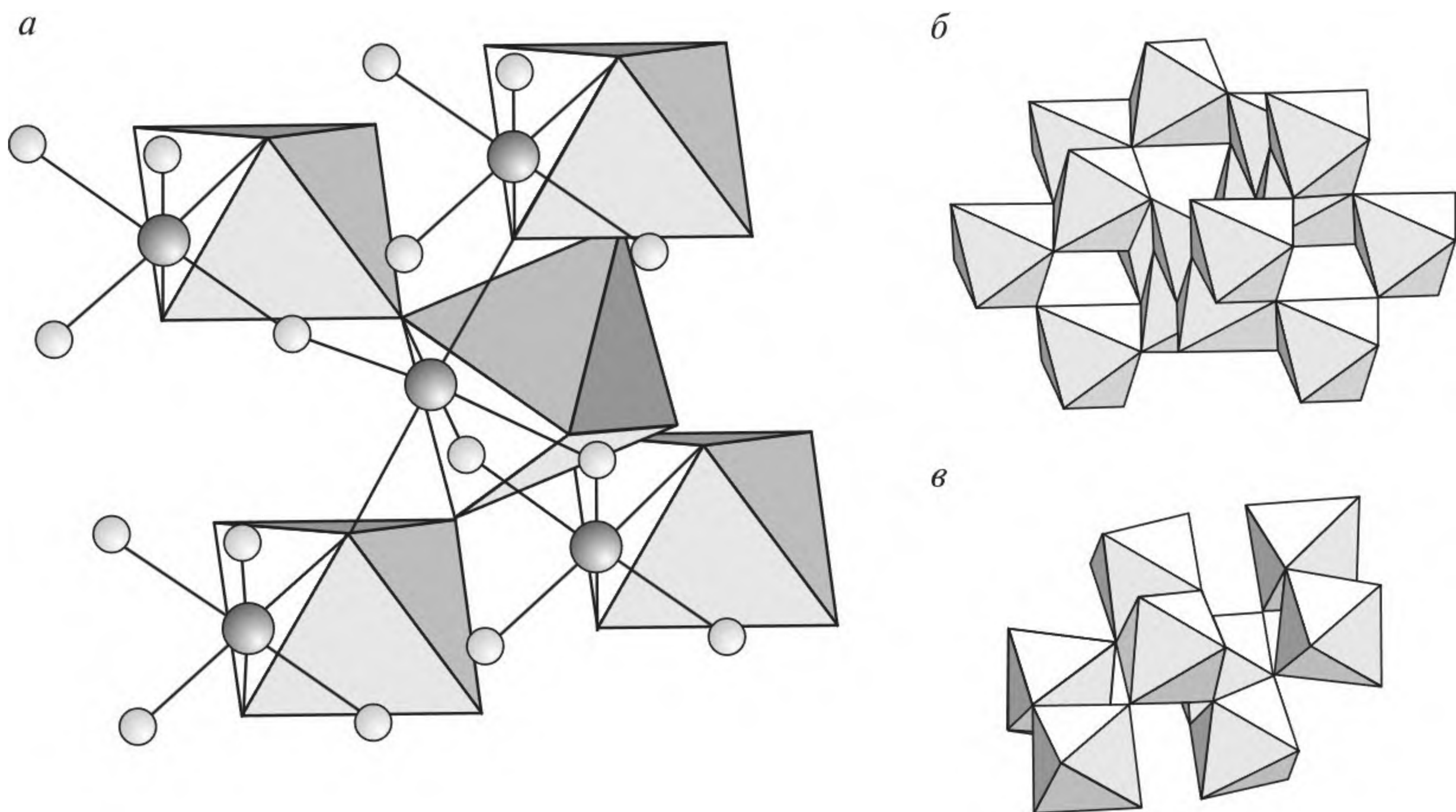


Рис. 11.2. Строение рутила (а), анатаза (б) и брукита (в); маленькими шариками показаны атомы титана, большими — кислорода

ла гидроксогрупп во внутренней сфере и к осаждению гидроксоаква-комплексов. Однако даже в кислой среде (при $pH < 3$) при длительном хранении (или при повышенной температуре) в растворах происходит процесс полимеризации, приводящий к образованию многоядерных комплексов (например, $[Ti_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$) с мостиковыми гидроксо-группами, — оляция. В растворах солей циркония и гафния в степени окисления +IV существуют комплексы аналогичного состава. При даль-нейшем гидролизе многоядерные комплексы подвергаются оксоляции с образованием цепочечных структур $[-M-O-M-]_n$ (рис. 11.3).

Свежеосажденные гидратированные оксиды химически активны и могут взаимодействовать с сильными основаниями в водном рас-творе, образуя гидроксокомплексы, например:

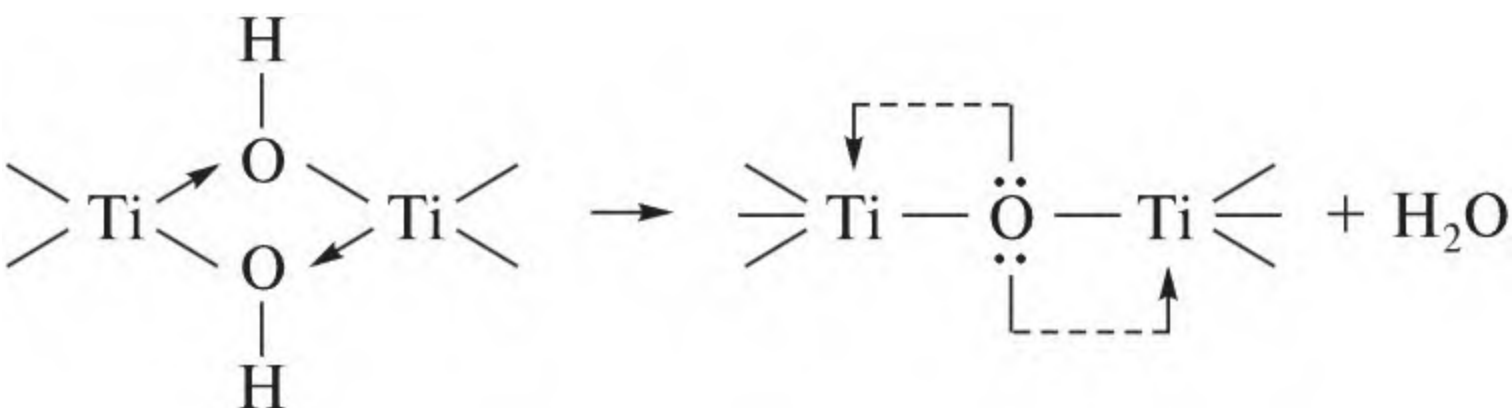
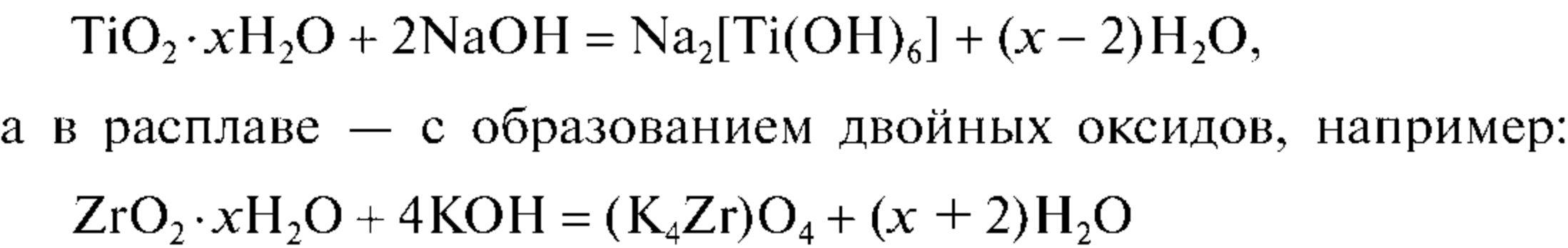
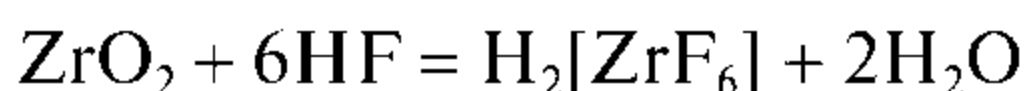
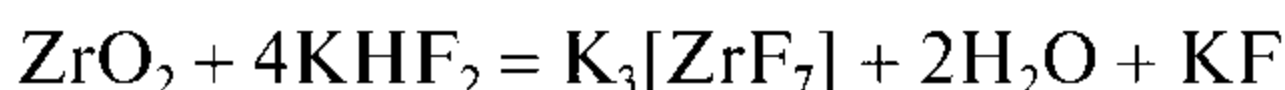
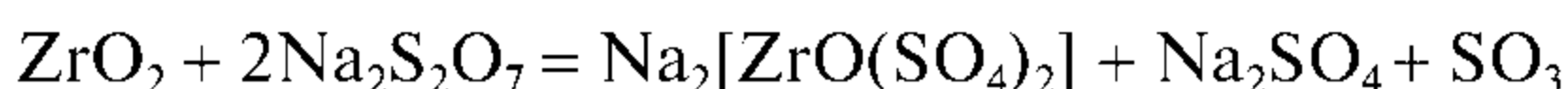
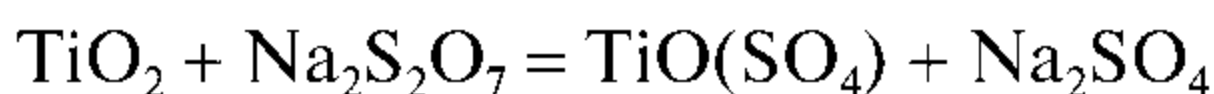


Рис. 11.3. Схема процесса оксоляции при осаждении гидратированного диоксида титана

После прокаливания гидратированные диоксиды титана, циркония и гафния теряют воду и превращаются в тугоплавкие, химически инертные вещества, которые не реагируют с водой и кислотами, за исключением фтороводородной. При взаимодействии с HF эти оксиды переходят в комплексные кислоты, например:

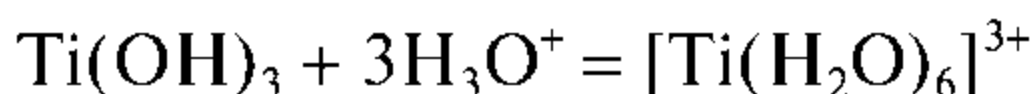


Со щелочами прокаленные MO_2 не взаимодействуют, но сплавление или отжиг при высоких температурах с оксидами металлов приводит к образованию двойных оксидов (так называемых титанатов, цирконатов, гафнатов). При сплавлении с дисульфатами (пиросульфатами) или гидродифторидами диоксиды титана, циркония и гафния превращаются в соединения, растворимые (в некоторой степени) в воде, например:



Несмотря на низкую реакционную способность, диоксид титана все же можно восстановить водородом или металлическим титаном до оксидов титана в более низких степенях окисления. При этом образуются различные нестехиометрические соединения, в том числе оксиды гомологического ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (фазы Магнели¹²⁶, $4 \leq n \leq 9$), которые имеют слоистую структуру, образованную цепочками октаэдрических фрагментов, сочлененных по общим граням, ребрам или вершинам. Кроме того, были получены низшие оксиды Ti_3O_5 и Ti_2O_3 , а также нестехиометрические фазы TiO_x ($x = 0,7-1,3$).

Титан в степени окисления +III образует амфотерные (с преобладанием основных свойств) оксид Ti_2O_3 и гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Оксид титана(III) имеет структуру корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); он достаточно инертен и реагирует лишь с кислотами-окислителями. Гидроксид титана(III) под действием кислот-неокислителей переходит в раствор в виде аквакомплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



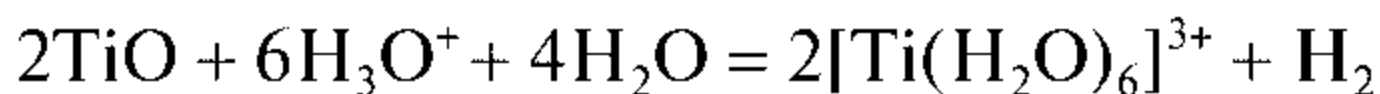
Гидроксид титана(III) восстанавливает даже такие устойчивые ионы, как NO_3^- и ClO_4^- (до катиона аммония и хлорид-иона соответственно).

Кристаллический $\text{TiO}_{1\pm x}$ имеет структуру типа NaCl с большим числом вакансий атомов кислорода и титана (дефекты Шоттки¹²⁷), что обуславливает низкую плотность этого соединения.

¹²⁶ МАГНЕЛИ Арне (1914–1996) — шведский кристаллограф.

¹²⁷ ШОТТКИ Вальтер (1886–1976) — немецкий физик; известен работами в области физики твердого тела, термодинамики, электроники и физики полупроводников.

Оба низших оксида титана — и TiO , и Ti_2O_3 — при нагревании на воздухе легко окисляются до более устойчивого TiO_2 . Оксид титана(II) достаточно сильный восстановитель. Он реагирует с кислотами-неокислителями с выделением водорода:



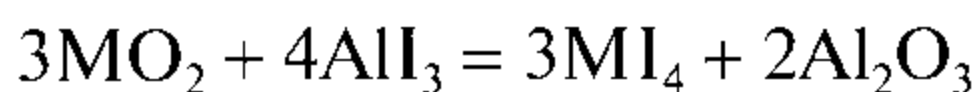
При растворении кислорода в металлическом титане образуются фазы различного состава (вплоть до $\text{TiO}_{0,5}$), в которых атомы кислорода располагаются в пустотах металлической решетки титана. Выделены и охарактеризованы соединения состава Ti_6O , Ti_3O и Ti_2O .

Для циркония и гафния низшие оксиды неизвестны.

11.3.2. Галогениды

В высшей степени окисления элементы рассматриваемой группы образуют полный набор тетрагалогенидов.

Тетрафториды обычно получают действием безводной фтороводородной кислоты на тетрахлориды, которые (так же как и тетрабромиды) в свою очередь образуются при пропускании галогена над нагретым диоксидом соответствующего элемента в присутствии восстановителя (например, углерода). Для получения тетраиодидов обычно используют иодирование диоксидов с помощью трииодида алюминия при температуре 130–400 °С (температура проведения реакции зависит от металла):



Изолированные молекулы тетрагалогенидов (в газовой фазе) имеют тетраэдрическое строение (рис. 11.4), что соответствует d^3s -гибридизации орбиталей центрального атома. Наличие двух незаселенных d -АО на предпоследнем уровне делает возможным дополнительное $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие в молекуле тетрагалогенида (например, эффек-

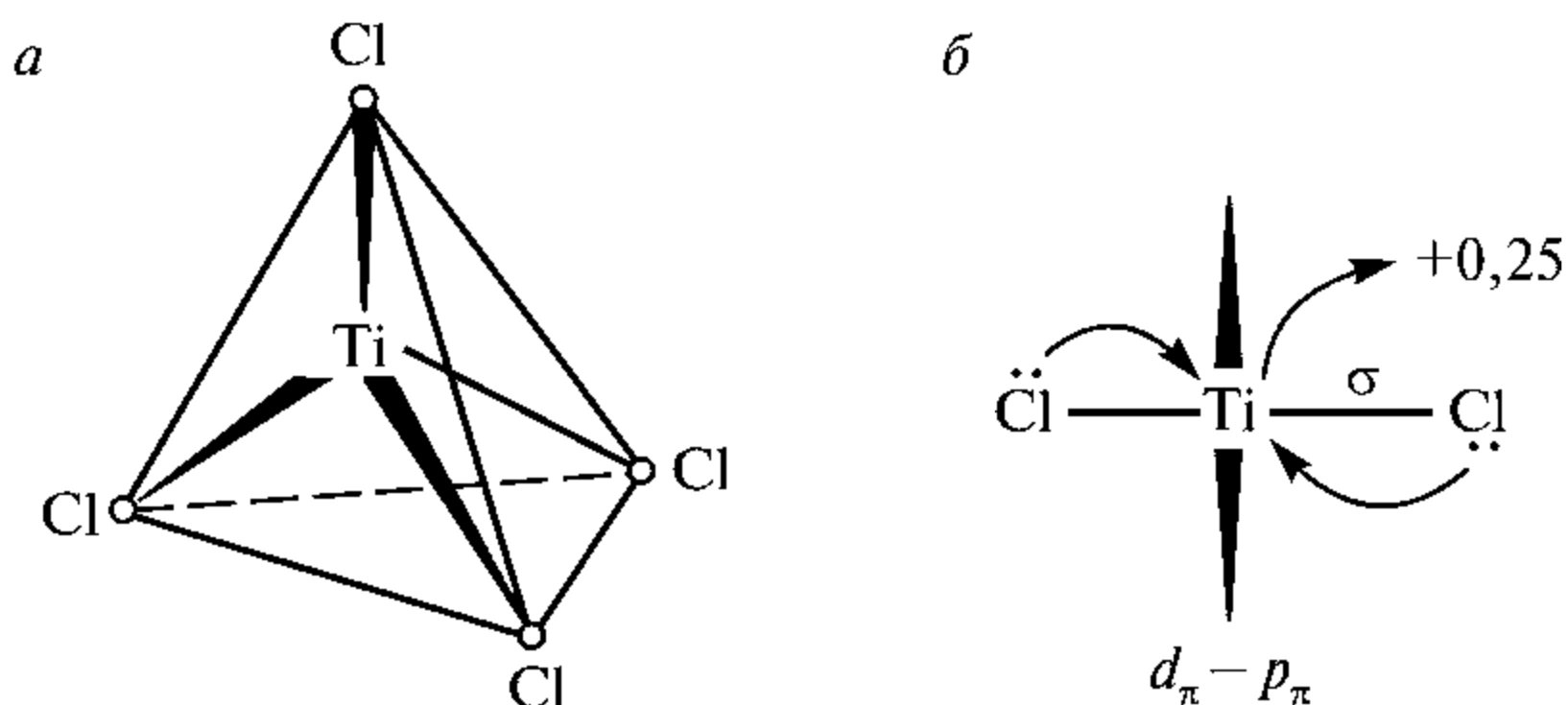


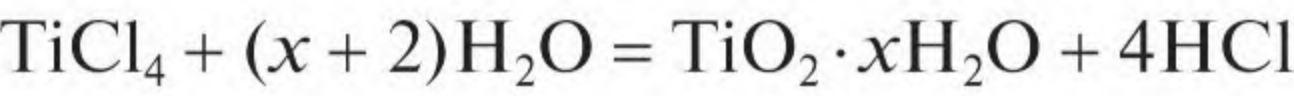
Рис. 11.4. Структурная формула (а) и распределение электронной плотности (б) в TiCl_4

тивный заряд на атоме Ti(IV) в тетрахлориде титана равен +0,25, что заметно увеличивает прочность ковалентной связи. В случае галогенидов титана тетраэдрическая структура сохраняется и в твердом состоянии за исключением TiF₄, который имеет полимерное строение и состоит из октаэдрических фрагментов [TiF₆], соединенных четырьмя общими вершинами.

Строение кристаллических галогенидов циркония и гафния более разнообразно. Так, структурные элементы тетрафторидов циркония и гафния — квадратные антипризмы [MF₈] с КЧ = 8; тетрахлориды и тетрабромиды этих элементов состоят из зигзагообразных цепочек октаэдров [MF₆], соединенных общими ребрами.

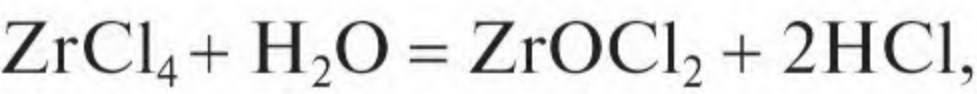
При обычных условиях все тетрагалогениды титана, циркония и гафния, за исключением жидкого TiCl₄ (т. пл. –24 °С, т. кип. 136 °С), представляют собой твердые вещества. Хлориды, бромиды и иодиды этих элементов обладают высокой летучестью. Самые высокие температуры плавления (табл. 11.5) имеют тетрафториды (благодаря значительной степени ионности связи). При переходе от соединений титана к соединениям циркония и гафния межмолекулярное взаимодействие усиливается и значения температур плавления и кипения однотипных тетрагалогенидов возрастают.

Все галогениды легко гидролизуются (в наименьшей степени — фториды Zr(IV) и Hf(IV)). Так, тетрахлорид титана переходит в полигидрат диоксида титана:



При этом образуются различные промежуточные продукты, например TiOCl₂.

В концентрированной соляной кислоте тетрахлорид циркония превращается в оксохлорид циркония(IV):



который кристаллизуется из водных растворов в виде тетрамера [Zr₄(H₂O)₁₆(OH)₈]Cl₈ · 12H₂O.

Таблица 11.5

Физические свойства тетрагалогенидов титана, циркония и гафния (MHal₄)

	F	Cl	Br	I
Ti	бесцв.; т. возг. 284 °С	бесцв; т. пл. –24 °С	оранж.; т. пл. 38 °С	коричн.; т. пл. 155 °С
Zr	бесцв.; т. возг. 932 °С	бесцв.; т. пл. 437 °С	бесцв.; т. пл. 450 °С	желт.; т. пл. 500 °С
Hf	бесцв.; т. пл. 1025 °С	бесцв.; т. пл. 432 °С	бесцв.; т. пл. 425 °С	желт.; т. пл. 449 °С

Низшие галогениды обычно получают высокотемпературным восстановлением тетрагалогенидов соответствующим металлом. Известны все тригалогениды рассматриваемых элементов, кроме трифторида гафния. Эти соединения ярко окрашены. Они содержат мостиковые атомы галогенов; кроме того, во всех случаях (кроме трифторида титана) наблюдается заметное взаимодействие металл—металл. Трифторид титана устойчив на воздухе, водные растворы остальных тригалогенидов титана устойчивы в инертной атмосфере. Были выделены кристаллы гексагидратов тригалогенидов титана. Тригалогениды циркония и гафния восстанавливают воду.

Дигалогениды титана TiHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представляют собой черные твердые вещества, которые имеют слоистую структуру с мостиковыми атомами галогенов. Все они очень сильные восстановители. Аналогичные соединения циркония построены из кластеров $[\text{Zr}_6\text{Hal}_{12}]$, причем внутри октаэдра $[\text{Zr}_6]$ практически всегда содержится примесный атом H, Be, B, C, N (в этом случае вещества имеют темно-оранжевую или красную окраску) или Cr, Mn, Fe, Co (зеленые, синие или фиолетовые вещества).

Были получены также моногалогениды ZrCl и ZrBr , причем их устойчивость оказалась выше, чем у соответствующих ди- и тригалогенидов. Эти моногалогениды представляют собой кластерные соединения, содержащие прочные связи металл—металл.

11.3.3. Комплексные соединения

Элементы IVБ-группы в высшей степени окисления образуют разнообразные ацидокомплексы, многоядерные гидроксооксоаквакомплексы и другие комплексные соединения. Устойчивость комплексов с галогенидными лигандами уменьшается при переходе от фторида к хлориду и далее к бромиду. Гексаиодидные комплексы получены в отсутствие растворителя при длительном отжиге соответствующих тетраиодидов и иодида цезия. В отличие от титана, имеющего, как правило, $\text{KЧ} = 6$, для гафния возможны координационные числа 7 и 8. Так, известны комплексные соединения состава $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{Na}_4[\text{HfF}_8]$.

С оксалат-ионами титан и цирконий образуют прочные оксоацидокомплексы, не подверженные гидролизу, — $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $\text{H}_4[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Отметим, что формулы соединений титана, циркония и гафния (например, $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HfOF_2 , $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не отражают их реального, весьма сложного строения, а характеризуют лишь массовое соотношение элементов, входящих в их состав.

Так, сульфат титанила(IV) содержит не катионы титанила TiO^{2+} , а полимерные цепочечные катионы $(\text{TiO})_n^{2n+}$ зигзагообразного строения с повторяющимся фрагментом $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$, объединенные между собой сульфат-ионами. В $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ каждый атом титана имеет приближенное к октаэдрическому окружение из двух мостиковых атомов кислорода, молекулы воды и трех атомов кислорода от трех сульфат-ионов. Мономерные двухзарядные катионы были обнаружены только в 2 М растворе хлорной кислоты, однако не ясно, имеют ли они состав $[\text{TiO}]^{2+}$ или $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$.

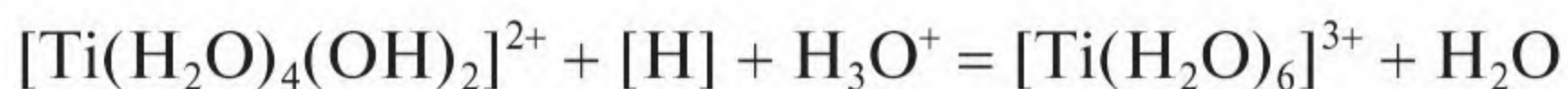
В сернокислой среде цирконий(IV) и гафний(IV) образуют полимерные оксоацидокомплексы, например $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3\text{O}]_n^{4n-}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3\text{OH}]_n^{3n-}$; в присутствии сульфатов щелочных металлов они могут переходить в кристаллические малорастворимые соединения переменного состава, например $\text{Na}_4[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_{4-6}(\text{OH})_{8-10}\text{O}_{1-2}]$.

Важное место в химии титана, циркония и гафния занимают пероксокомплексы. При добавлении H_2O_2 к подкисленным водным растворам соединений титана(IV) или к суспензии свежесосажденного $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ образуются устойчивые пероксокомплексы, придающие раствору в кислой среде красно-оранжевый цвет. В нейтральной среде окраска раствора меняется на оранжево-желтую, а при более высоких pH пероксокомплексы выделяются в виде желтого осадка (раствор над осадком остается бесцветным).

Несколько пероксокомплексов было получено в кристаллическом виде, например $\text{Na}_3[\text{Ti}(\text{O}_2^{2-})\text{F}_5]$, $[\text{Ti}(\text{SO}_4)(\text{O}_2^{2-})]$, $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{O}_2^{2-})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})(\text{O}_2^{2-})]\text{Cl}$. Пероксолиганды в них бидентатные и хелатирующие; оба атома кислорода находятся на одинаковом расстоянии от атома металла.

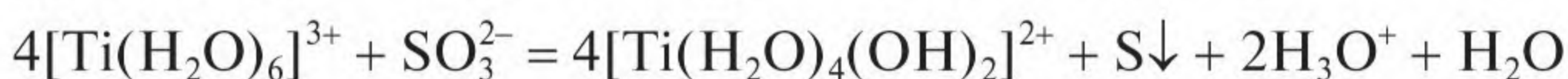
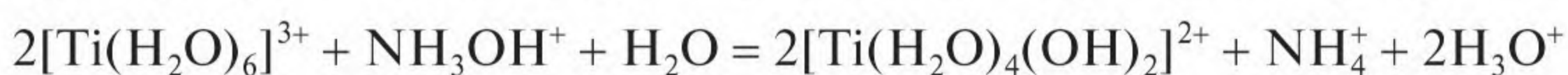
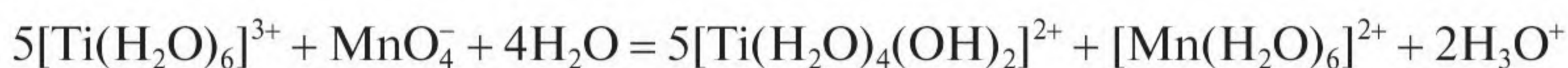
В степени окисления +III только титан может образовывать комплексы, устойчивые в водном растворе. Большинство из них имеет октаэдрическое строение.

Катион гексакватитана(III) может быть получен восстановлением производных титана(IV) атомарным водородом, например:

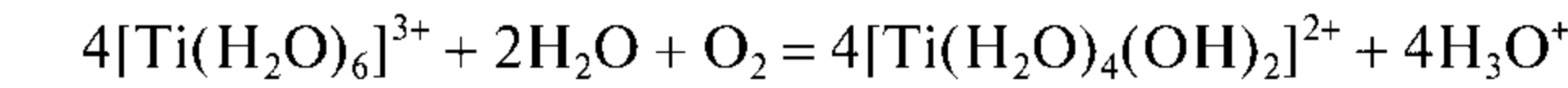


В лаборатории $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ получают путем восстановления титана(IV) амальгамированным цинком в редукторе Джонса (колонке, которая наполнена гранулированным цинком, обработанным раствором нитрата ртути(II)).

Аквакомплекс титана(III) — сильный восстановитель:



Под действием кислорода $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах медленно окисляется:



Катион гексаакватитана(III) существует не только в растворе, но и в составе квасцов, например $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Для гексагидратов тригалогенидов титана характерна гидратная изомерия; так, известны фиолетовый комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и зеленый $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Одно из наиболее устойчивых к окислению соединений — комплекс с мочевиной $[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_3$. Известны также нейтральные и анионные комплексы $[\text{TiL}_3\text{X}_3]$ и $[\text{TiX}_6]^{3-}$, где L — нейтральный органический лиганд, X — галогенид или псевдогалогенид-ион.

В электронных спектрах поглощения соединений, содержащих октаэдрические комплексы титана(III) (электронная конфигурация d^1), наблюдается широкая полоса, которую обычно относят к переходу электрона с t_{2g} -орбитали на e_g -орбиталь. Однако из анализа спектров вытекает, что в действительности имеются две перекрывающиеся полосы (табл. 11.6). Их наличие обусловлено искажением октаэдрического окружения центрального атома и расщеплением его энергетических подуровней, связанным с эффектом Яна–Теллера. Параметр расщепления $10Dq$ (Δ_o) увеличивается в ряду



который соответствует обычному спектрохимическому ряду (ur — мочевины). Экспериментальные значения эффективного магнитного момента (μ) близки к рассчитанному значению для электронной конфигурации d^1 .

Таблица 11.6

Спектроскопические и магнитные свойства
(при комнатной температуре) некоторых комплексов титана(III)

Комплекс	Окраска	Положение полос поглощения, см ⁻¹	μ, магнетоны Бора
$[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	Красно-фиолетовая	19 900, 18 000	1,79
$[\text{NH}_4]_3[\text{TiF}_6]$	Фиолетовая	19 000, 15 100	1,78
$[\text{NBu}_4]_3[\text{Ti}(\text{NCS})_6]$	Темно-фиолетовая	18 400	1,81
$[\text{Ti}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_3$	Синяя	17 550, 16 000	1,77
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3[\text{TiCl}_6]$	Оранжевая	12 750, 10 800	1,78
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_3[\text{TiBr}_6]$	Оранжевая	11 400, 9650	1,81

11.4. Элементы группы IVБ в природе и технике

11.4.1. Природные формы

По распространенности на Земле титан занимает 10-е место среди всех элементов Периодической системы (его содержание в земной коре составляет ~0,41%), тем не менее его, а также цирконий и гафний принято считать редкими элементами. Цирконий по распространенности находится на 20-м месте (0,021%), гафний — на 51-м ($4,2 \cdot 10^{-4}\%$).

Важнейшие минералы титана — разнообразные оксиды: TiO_2 (рутил, анатаз и брукит — см. рис. 11.2), ильменит $(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_3$, перовскит $(\text{CaTi}^{\text{IV}})\text{O}_3$, титаномагнетит $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}), \text{Ti}_2^{\text{IV}}]\text{O}_4$. Основные месторождения титана в России находятся на Урале (Ильменские горы), в Хибинах и в окрестностях Ловозерской тундры (в этом месте находится главным образом ильменит). Кроме того, примесь титана содержится в природном драгоценном камне сапфире — разновидности минерала корунд синего цвета (с суммарной массовой долей Fe^{III} и Ti^{III} , равной 0,4%).

Цирконий в природе встречается в составе минералов бадделита ZrO_2 , циркона ZrSiO_4 , вадеита $(\text{K}_2\text{Zr})\text{Si}_3\text{O}_9$, а также эвдиалита $\text{Na}_6\text{Fe}^{\text{III}}\text{Zr}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{Cl}, \text{OH})$. На территории бывшего СССР (например, в Приднепровье) были найдены значительные месторождения циркона. Гафний собственных минералов не образует, однако его примесь присутствует во всех минералах циркония.

Титан, цирконий и гафний часто содержатся в минералах элементов IIIB- и VB-групп, таких как лопарит — $(\text{Na}_2\text{CaCe}_2\text{TiNb}_2)\text{O}_{12} \{\text{Al}, \text{Fe}, \text{K}, \text{Ln}, \text{Si}, \text{Sr}, \text{Ta}, \text{Th}\}^{128}$, эвксенит — $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}) \{\text{Ca}, \text{Ln}, \text{Pb}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{U}\}$, ксенотим — $\text{YPO}_4 \{\text{Ln}, \text{Sc}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}\}$, тортвейтит — $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \{\text{Hf}, \text{Ln}, \text{Re}, \text{Y}, \text{Zr}\}$, монацит — $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{PO}_4 \{\text{He}, \text{Ln}, \text{Si}, \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}\}$, браннерит — $(\text{Ca}, \text{Th}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{Ti}, \text{Si})_5\text{O}_{16} \{\text{Y}, \text{Ln}\}$, фергусонит — $\text{Y}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4 \{\text{Ln}, \text{Ti}, \text{U}\}$, колумбит — $(\text{Nb}_2\text{VFe}^{\text{II}})\text{O}_6 \{\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Th}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Zr}\}$, танталит — $(\text{Ta}_2\text{Mn}^{\text{II}})\text{O}_6 \{\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Re}, \text{Sn}, \text{Th}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Y}, \text{Zr}\}$, пирохлор — $\text{NaCa}(\text{NbO}_3)_2\text{F} \{\text{Fe}, \text{Ln}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ta}, \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}\}$. В настоящее время налажена линия, позволяющая извлекать титан из лопарита, добываемого на Кольском полуострове.

11.4.2. История открытия

Титан (ед. число *от др.-греч.* «титаны» — дети Неба и Земли, которые, согласно греческой мифологии, были обречены на жизнь в земных недрах) в виде TiO_2 впервые в 1791 г. получил из минерала ильменит Грегор¹²⁹ и независимо от него двумя годами спустя Клапрот⁹⁰.

¹²⁸ Здесь и далее в фигурных скобках перечислены примесные элементы.

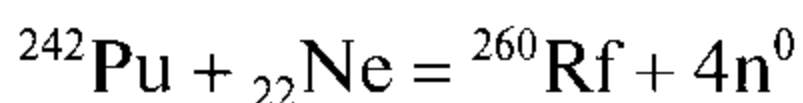
¹²⁹ ГРЕГОР Уильям (1761–1817) — английский минералог.

Цирконий (*от араб.* заргун — сверкающий¹³⁰) в виде диоксида из образца минерала циркон выделил Клапрот в 1789 г.

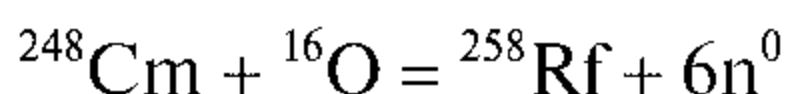
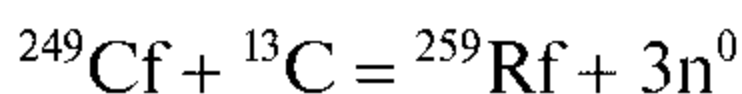
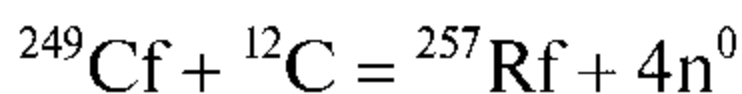
Металлические титан и цирконий были получены только в 1824–1825 гг. Берцелиусом⁶⁴; они содержали различные примеси. Высокочистые металлы удалось получить значительно позже. Титан получен в 1910 г. Хантером¹³¹ путем восстановления тетрахлорида титана натрием. Беспримесный цирконий впервые удалось получить в 1925 г. голландским ученым Ван Аркелю¹³² и де Буру¹³³ термическим разложением соответствующего тетраиодида.

Гафний (*от лат.* Hafnia — древнее название Копенгагена) был открыт в 1922–1923 гг.; присутствие этого элемента в норвежском цирконе доказали Костер¹³⁴ и Хевеши¹³⁵, работавшие в лаборатории Бора в Копенгагене.

Резерфордий¹³⁶ (элемент с порядковым номером 104) был назван в честь Э. Резерфорда¹¹⁷. Впервые его синтез был проведен в 1964 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, СССР) путем бомбардировки плутония ядрами неона:



Там же была проведена химическая идентификация этого элемента¹³⁷. Почти одновременно в Беркли (США) были получены и другие изотопы элемента 104 (в результате ядерных реакций калифорния с углеродом и кюрия с кислородом):



Было решено, что честь открытия элемента 104 должна быть поделена между двумя группами исследователей из Дубны и Беркли. В 1995 г. ИЮПАК принял для элемента 104 название резерфордий, предложенное в 1969 г. группой ученых из Беркли.

¹³⁰ Название элемента происходит от названия его минерала — циркона.

¹³¹ ХАНТЕР Мэтью Альберт (1878–1961) — металлург, изобретатель процесса получения металлического титана.

¹³² ВАН АРКЕЛЬ Антон Эдуард (1893–1976) — голландский химик, предложивший термины «пниктоген» и «пниктид» для названия элементов подгруппы азота.

¹³³ ДЕ БУР Ян Хендрик (1899–1971) — голландский физик и химик.

¹³⁴ КОСТЕР Дирк (1889–1950) — голландский физик.

¹³⁵ ХЕВЕШИ Дьёрдь де (1885–1966) — венгерский химик, один из первооткрывателей гафния. Лауреат Нобелевской премии по химии (1943).

¹³⁶ До 1997 г. использовалось также название курчатовий (Ku).

¹³⁷ Открытие СССР № 37 с приоритетом от 09.07.1964 г. Авторы: Г. Н. Флёрв, В. А. Друин, Ю. В. Лобанов, Ю. Ц. Оганесян, В. И. Кузнецов, В. П. Перелыгин, К. А. Гаврилов, С. П. Третьякова, В. М. Плотко.

11.4.3. Применение

Металлические титан и цирконий широко используются в качестве легирующих добавок к стали (в том числе бронебойной) для повышения ее прочности, коррозионной стойкости, вязкости и твердости. Чистый титан ввиду своей легкости и термостойкости остается незаменимым материалом в космической технике, ракето- и самолетостроении.

Цирконий имеет малое сечение захвата нейтронов, что позволяет его использовать как конструкционный материал в ядерных реакторах. Сечение захвата нейтронов у гафния, наоборот, велико, поэтому он служит материалом нейтронно-поглощающих регулирующих стержней ядерных реакторов.

Карбиды и нитриды титана и циркония обладают высокой твердостью; их используют при изготовлении резцов, сверл, шлифовальных материалов.

Оксид и хлорид титана(III) применяются в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Диоксид титана — распространенный пигмент (служит основой так называемых титановых белил); он используется в производстве фарфора, керамики и пластмасс. Наноразмерный диоксид титана — наиболее широко применяемый фотокатализатор.

11.4.4. Биологическое значение

Биологическая роль титана, циркония и гафния пока изучена мало. Однако известно, что титан относится к биогенным металлам — он всегда содержится в организме человека и животных. Химическая стойкость титана и циркония и их диоксидов позволяет использовать их в медицине (при изготовлении имплантов, зубных коронок и эндопротезов в стоматологии и ортопедии).

Вопросы

11.1. Известно, что химические свойства титана существенно отличаются от свойств циркония и гафния (очень схожих между собой). Как это связано с размерами атомов этих элементов? В чем причина близости атомных радиусов циркония и гафния?

11.2. Почему изделия из титана отличаются высокой устойчивостью на воздухе? Приведите примеры реагентов, с помощью которых можно перевести металлический титан в раствор. Запишите уравнения соответствующих реакций.

11.3. Каков состав титансодержащих частиц, которые образуются при растворении металлического титана в соляной кислоте? Что произойдет при разбавлении раствора водой? Составьте уравнения соответствующих реакций.

11.4. Цирконий и гафний можно перевести в раствор только действием царской водки или смеси фтороводородной и азотной кислот. Назовите продукты, которые получаются при нейтрализации полученных растворов концентрированным раствором щелочи.

11.5. Каков состав сплавов ферротитан и ферроцирконий? Предложите способы химической идентификации всех основных (с содержанием более 1%) компонентов этих сплавов.

11.6. Насколько распространены элементы титан, цирконий и гафний в земной коре? Укажите основные минералы титана и циркония. Почему гафний не образует собственных минералов?

11.7. Используя справочные данные, оцените окислительно-восстановительные свойства иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе. Будет ли $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ взаимодействовать с: а) сульфит-ионом; б) катионом цинка (в кислой среде); в) катионом железа(III); г) дихромат-ионом; д) хлорат-ионом?

11.8. На основе теории кристаллического поля объясните, почему ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ бесцветен, а раствор, содержащий ионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеет фиолетовую окраску.

11.9. В кристаллической решетке $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были обнаружены комплексные катионы $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{8+}$. Предположите, каким может быть геометрическое строение такого катиона.

11.10. Цирконий в степени окисления +IV склонен к образованию ацидокомплексов. Приведите примеры таких комплексов. Чему равно координационное число центрального атома в этих частицах?

12 Элементы группы VB (15): V, Nb, Ta, Db

12.1. Общая характеристика

12.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы ванадий, ниобий и тантал, а также полученный в 1970 г. искусственным путем элемент дубний¹³⁸ образуют VB-группу (5-ю группу) Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Верхний энергетический уровень атомов ванадия и тантала отвечает формуле $(n-1)d^3ns^2np^0$ (табл. 12.1). Электронная конфигурация ниобия немного отличается: $4d^45s^15p^0$.

У ванадия и тантала имеются по два стабильных изотопа — ^{50}V , ^{51}V , ^{180}Ta , ^{181}Ta (доля изотопов ^{50}V и ^{180}Ta очень мала), а для ниобия — всего один изотоп ^{93}Nb . Благодаря этому атомные массы всех трех элементов были определены с высокой точностью.

12.1.2. Свойства атомов

Химические свойства ниобия и тантала очень похожи, а свойства ванадия — первого элемента группы — несколько отличаются. Это связано с близостью атомных и ионных радиусов Nb и Ta вследствие лантанидного сжатия. Значения энергии ионизации при переходе от ванадия к ниобию и танталу возрастают, что свидетельствует об уменьшении металлических свойств в этом направлении.

Высшая степень окисления для рассматриваемых элементов равна +V (табл. 12.2). Эта степень окисления наиболее устойчива для ниобия и тантала; для ванадия она проявляется только в соединениях с фтором и кислородом, таких как VF_5 , V_2O_5 , VOF_3 , $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (рис. 12.1, а). Для ванадия характерны также более низкие степени окисления

¹³⁸ Открытие элемента с порядковым номером 105 было зарегистрировано в 1970 г. группой советских ученых, в состав которой входили Г. Н. Флеров, Ю. Ц. Оганесян, Ю. В. Лобанов, В. А. Друин, Иво Звара, В. З. Белов, А. Г. Демин, Ю. А. Лазарев, Ю. П. Харитонов. Авторы открытия предложили назвать новый элемент нильсборием. Однако в 90-е гг. прошлого века ИЮПАК утвердило для того элемента название «дубний». Химические свойства его достаточно не изучены, поэтому здесь не рассматриваются.

Таблица 12.1

Свойства атомов элементов группы VB

	V	Nb	Ta
Электронная формула	[Ar]3d ³ 4s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Атомный радиус, пм	134	146	146
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	650	664	761
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1414	1382	1500
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	2828	2416	2100
Четвертая энергия ионизации M ³⁺ → M ⁴⁺ , кДж/моль	4507	3695	3200
Пятая энергия ионизации M ⁴⁺ → M ⁵⁺ , кДж/моль	6294	4877	4300
Электроотрицательность по Полингу	1,6	1,6	1,5
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,45	1,23	1,33

(+II, +III, +IV), из которых наиболее устойчива степень окисления +IV. Для ванадия, ниобия и тантала низкие степени окисления стабилизируются благодаря комплексообразованию — например, в карбонильных комплексах [M(CO)₆]ⁿ⁻ и в кластерах (рис. 12.1, б).

Таблица 12.2

Примеры соединений ванадия, ниобия и тантала
в различных степенях окисления

Степень окисления	V	Nb	Ta
+III (d ² ns ⁰)	V ₂ O ₃ [VCl ₄] ⁻	—	—
+IV (d ¹ ns ⁰)	VCl ₄ [V(H ₂ O) ₅ O]SO ₄	[NbF ₇] ³⁻	[TaF ₇] ³⁻
+V (d ⁰ ns ⁰)	V ₂ O ₅ (VO ₂)NO ₃	Nb ₂ O ₅ [NbF ₇] ²⁻	[TaF ₇] ²⁻

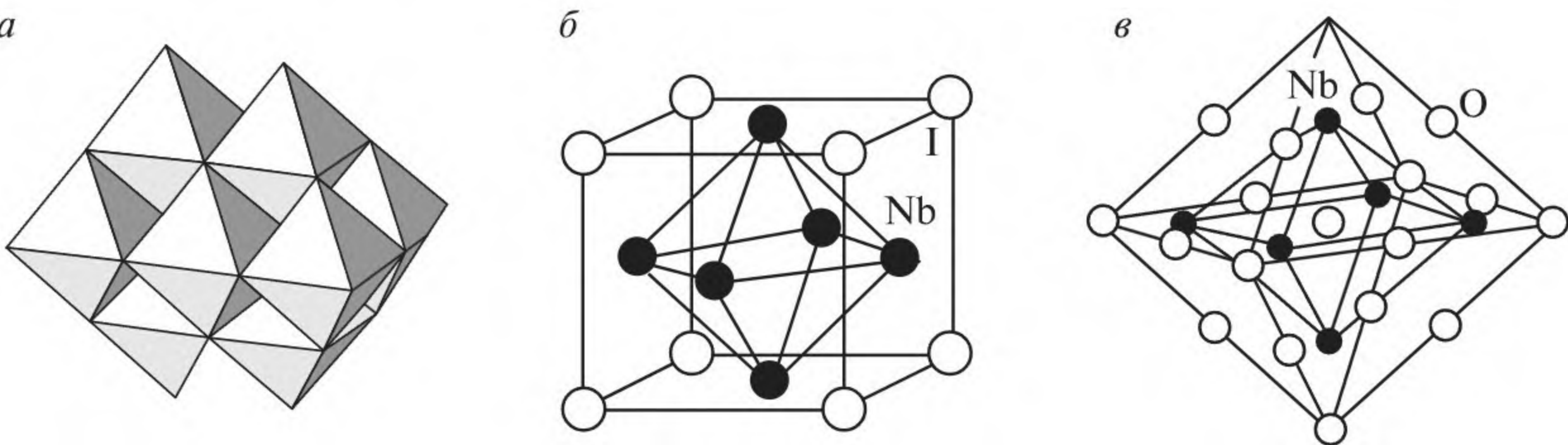
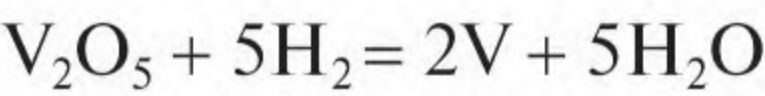


Рис. 12.1. Геометрия [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (а), [Nb₆I₈]³⁺ (б), [Nb₆O₁₉]⁸⁻ (в)

12.2. Простые вещества

12.2.1. Получение

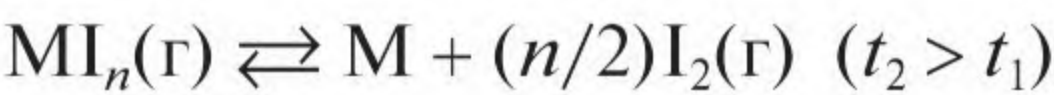
В промышленности ванадий получают восстановлением (с помощью H₂, C, Al, Mg) его оксидов или галогенидов, которые образуются в результате предварительного обогащения и концентрирования, например:



Ниобий и тантал получают преимущественно путем электролиза различных соединений.

При использовании хлоридного способа летучие хлориды ниобия и тантала очищают и разделяют ректификацией. Соответствующие оксиды ниобия(V) или тантала(V) получают гидролизом хлоридов с последующим прокаливанием.

Особо чистые металлы получают методом иодидного рафинирования. Для этого сначала при умеренном нагревании из простых веществ получают иодиды. Затем при температуре выше 1000 °С происходит термическое разложение иодидов с образованием иода и очищенного металла:



12.2.2. Физические свойства

Ванадий, ниобий и тантал — достаточно мягкие (в отсутствие примесей) блестящие серебристые металлы. Наличие примесей в них делает их более твердыми и хрупкими. Температуры плавления и кипения всех трех металлов довольно высоки (табл. 12.3) и в значительной степени зависят от чистоты образцов. Поэтому термодинамические константы этих металлов, взятые из различных источников, могут значительно отличаться друг от друга.

Таблица 12.3

Физические свойства ванадия, ниобия и тантала

	V	Nb	Ta
Т. пл., °С	1915	2468	2980
Т. кип., °С	3350	4758	5434
ρ, г/см³	6,11	8,57	16,65

12.2.3. Химические свойства

Ванадий, ниобий и тантал при высоких температурах реагируют с большинством неметаллов; при этом часто образуются нестехиометрические соединения. Так, при нагревании все три металла взаимодействуют с водородом, азотом, углеродом и кислородом. Взаимодействие ванадия с галогенами (также при повышенной температуре) происходит с образованием VF₅, VCl₄, VBr₄, VI₂ и других соединений, в которых ванадий проявляет низкие степени окисления. В то же время ниобий и тантал всегда переходят в соответствующие пентагалогениды (даже при взаимодействии с иодом). Ванадий, ниобий и тантал при нагревании взаимодействуют с серой с образованием многочисленных сульфидов: в случае ванадия — от V₃S до VS₄, а для Nb и Ta — от Nb₂₁S₈ и Ta₆S до MS₃.

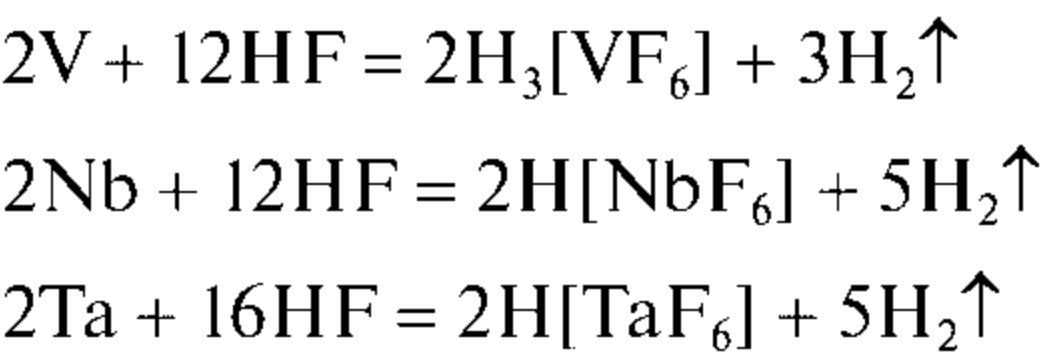
Благодаря оксидной пленке, которая образуется при комнатной температуре, ванадий, ниобий и тантал устойчивы к коррозии. Несмотря на отрицательные значения стандартных потенциалов (табл. 12.4), с водой ни ванадий, ни ниобий, ни тантал не взаимодействуют.

Таблица 12.4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для ванадия, ниобия и тантала

Элемент	V	Nb	Ta
φ°, В (в кислой среде)	-1,13 (для V ²⁺ /V ⁰)	-0,64 (для Nb ₂ O ₅ /Nb)	-0,81 (для Ta ₂ O ₅ /Ta ⁰)

Все три металла реагируют с фтороводородной кислотой с выделением водорода и образованием прочных фторокомплексов, например:

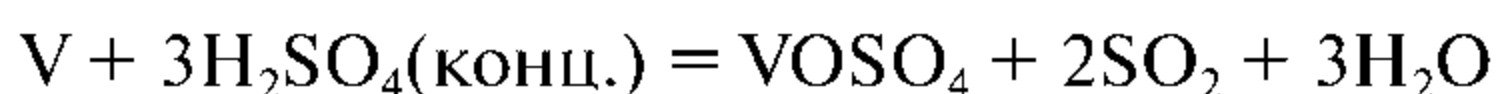


Помимо фтороводородной кислоты, тантал растворяют лишь олеум и смесь концентрированной азотной и фтороводородной кислот:



Следует отметить, что по мере увеличения порядкового номера элемента происходит возрастание координационного числа комплексообразователя, связанное с увеличением размеров атомов. В зависимости от концентрации фторид-ионов ниобий и тантал могут образовывать комплексы с различными координационными числами (не только 6). Поэтому преобладающий продукт при взаимодействии тантала со смесью концентрированных кислот — именно гептафторотанталат(V)-ион (а не гексафторотанталат(V)-ион).

Ванадий и ниобий — более активные металлы, чем тантал. Их можно перевести в раствор при нагревании с концентрированной серной или азотной кислотой, а также под действием царской водки. Реакция ванадия с серной кислотой сопровождается образованием сульфата ванадила(IV), придающего раствору синюю окраску:



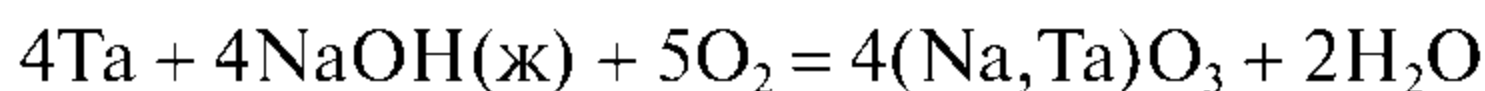
Продукт реакции ванадия с концентрированной азотной кислотой — оранжевый нитрат диоксованадия(V), устойчивый в кислой среде в присутствии сильных окислителей:



Ниобий, так же как и тантал, взаимодействует при нагревании со смесью концентрированных азотной и фтороводородной кислот:



При взаимодействии с расплавами щелочей все три металла переходят в двойные оксиды, например:



12.3. Соединения

12.3.1. Кислородные соединения

Некоторые свойства оксидов и гидроксидов рассматриваемых элементов приведены в таблице 12.5. Видно, что с увеличением степени окисления ванадия кислотные свойства его оксидов и гидроксидов усиливаются.

Таблица 12.5

Оксиды и гидроксиды элементов VB-группы

Степень окисления	V	Nb	Ta
+II	$\text{VO}_{0,8-1,3}$ (серый; т. пл. 1830 °C; т. кип. ~3100 °C) оснóвный оксид; V(OH)_2 (коричневый; оснóвный гидроксид)	$\text{NbO}_{0,982-1,008}$ (темно-серый; т. пл. 1945 °C)	TaO^{139}
+III	V_2O_3 (черный; т. пл. 1970 °C; т. кип. ~3000 °C) V(OH)_3 (зеленый; оснóвный гидроксид)	—	—
+IV	VO_2 (сине-фиолетовый; т. пл. 1545 °C; т. кип. ~2000 °C, с разл.) VO(OH) (желтый; амфотерный гидроксид с преобладанием оснóвных свойств)	NbO_2 (черно- синий; т. пл. 1917 °C)	TaO_2 (черно- коричневый)
+V	V_2O_5 (красный; т. пл. 680 °C; т. кип. 2030 °C, с разл.) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (оранжевый; амфотерное соединение с преобладанием кислотных свойств)	Nb_2O_5 (белый; т. пл. 1510 °C) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (белый)	Ta_2O_5 (белый; полиморфный переход при 1355 °C; т. пл. 1787 °C) $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (белый; теряет воду при нагревании выше 600 °C)

¹³⁹ Оксиды тантала(II) и тантала(IV) к настоящему времени изучены мало; известно только, что TaO₂ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (структурный тип рутила), а TaO — в кубической. Имеются также данные о получении оксидов Ta₂O и Ta₂O₃, но они пока не охарактеризованы.

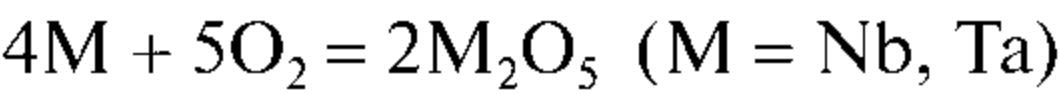
Устойчивость оксидов в высшей степени окисления возрастает при переходе от ванадия к ниобию и танталу (табл. 12.6), что отражает увеличение стабильности степени окисления +V при движении вниз по VB-группе.

Таблица 12.6

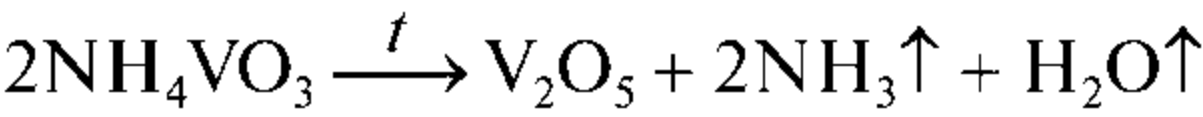
Теплота образования высших кислородных соединений элементов VB-группы

	V	Nb	Ta
$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Э}_2\text{O}_5), \text{ кДж/моль}$	-1561	-1898	-2045
$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}), \text{ кДж/моль}$	-1573	-1937	-2090

Оксиды ниобия и тантала в степени окисления (+V) можно получить при непосредственном взаимодействии этих металлов с кислородом при нагревании (выше 600 °C):

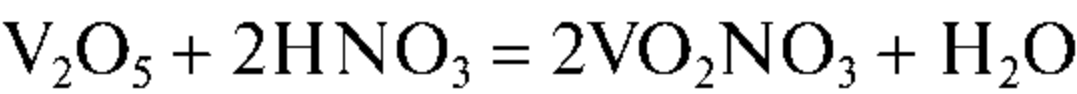


Ванадий в аналогичных условиях приводит к оксиду состава VO₂. Высший оксид ванадия образуется при нагревании металла в атмосфере кислорода при повышенном давлении. В лабораторных условиях V₂O₅ получают прокаливанием метаванадата аммония при свободном доступе воздуха:

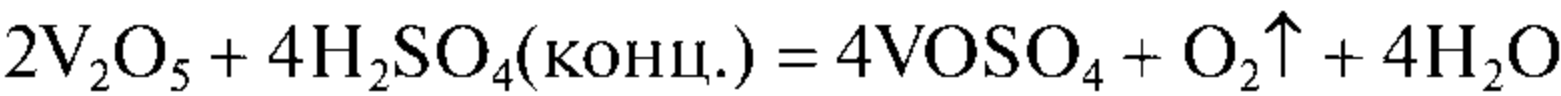


Если проводить разложение в закрытом тигле, ванадий(V) частично восстанавливается аммиаком и образуется смесь V₂O₃ и VO₂.

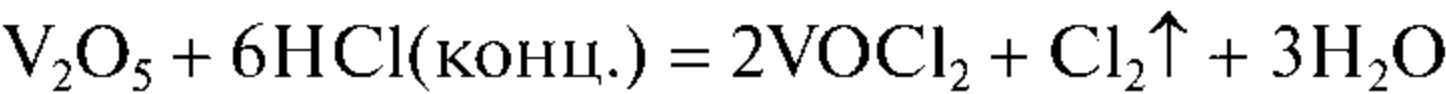
Оксид ванадия(V) легко растворяется в кислотах (например, в растворе HNO₃) с образованием желто-оранжевых растворов, содержащих катион диоксованадия(V) VO₂⁺:



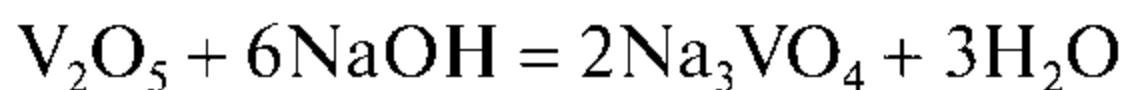
В концентрированном растворе серной кислоты протекает внутри-молекулярная окислительно-восстановительная реакция и образуется более устойчивое соединение ванадия(IV) — окрашенный в синий цвет VOSO₄:



При взаимодействии V₂O₅ с концентрированным раствором хлороводородной кислоты происходит межмолекулярная окислительно-восстановительная реакция и выделяется хлор:



При взаимодействии с растворами щелочей V_2O_5 превращается в ионы $[V_4O_9]^{2-}$ и другие полимерные анионы, придающие раствору желто-коричневую окраску. В сильнощелочных растворах образуются бесцветные ванадаты, например:



При мягком восстановлении V_2O_5 с помощью CO, SO_2 или щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ образуется VO_2 . При растворении VO_2 в кислотах-неокислителях образуются синие растворы, содержащие ионы VO^{2+} . При взаимодействии с растворами щелочей V_2O_5 превращается в ионы $[V_4O_9]^{2-}$ (или, при высоких значениях pH, в $[VO_4]^{4-}$), придающие раствору желто-коричневую окраску. Дальнейшее восстановление с помощью H_2 , C или CO приводит к образованию фаз Магнели с общей формулой V_nO_{2n-1} . Некоторые из них были выделены в индивидуальном состоянии, например V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} . Процесс завершается образованием черного V_2O_3 . Этот оксид при растворении в кислотах образует синие или зеленые растворы, содержащие катионы ванадия(III). При восстановлении V_2O_3 образуется серое нестехиометрическое соединение с примерным составом VO.

Высшие оксиды ниобия и тантала более устойчивы и восстанавливаются с трудом. Эти оксиды можно считать амфотерными, поскольку они реагируют с плавиковой кислотой и расплавами щелочей, однако в целом они весьма инертны.

Восстановлением Nb_2O_5 с помощью водорода (при высокой температуре) можно получить черно-синий NbO_2 и серый NbO . Низшие оксиды такого же состава известны и для тантала, но они пока изучены мало.

12.3.2. Химия водных растворов

При постепенном подкислении бесцветных растворов, содержащих анионы VO_4^{3-} (полученных при взаимодействии V_2O_5 с растворами щелочей), появляется сначала оранжевая, а затем красная окраска; при $pH \sim 2$ выпадает коричневый осадок $V_2O_5 \cdot nH_2O$, который при еще более низких pH переходит в раствор в виде катионов VO_2^+ . Эти ионы придают раствору светло-желтую окраску. Яркая окраска растворов при промежуточных значениях pH обусловлена наличием разнообразных сложных частиц, которые относят к изополиметаллатам (разновидность изополисоединений). Наиболее известны среди них декаванадаты — ионы состава $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Как видно из рисунка 12.2, при увеличении pH раствора наблюдается преобладание ванадийсодержащих анионных частиц, тогда как при понижении pH присутствуют в основном катионные формы. Мо-

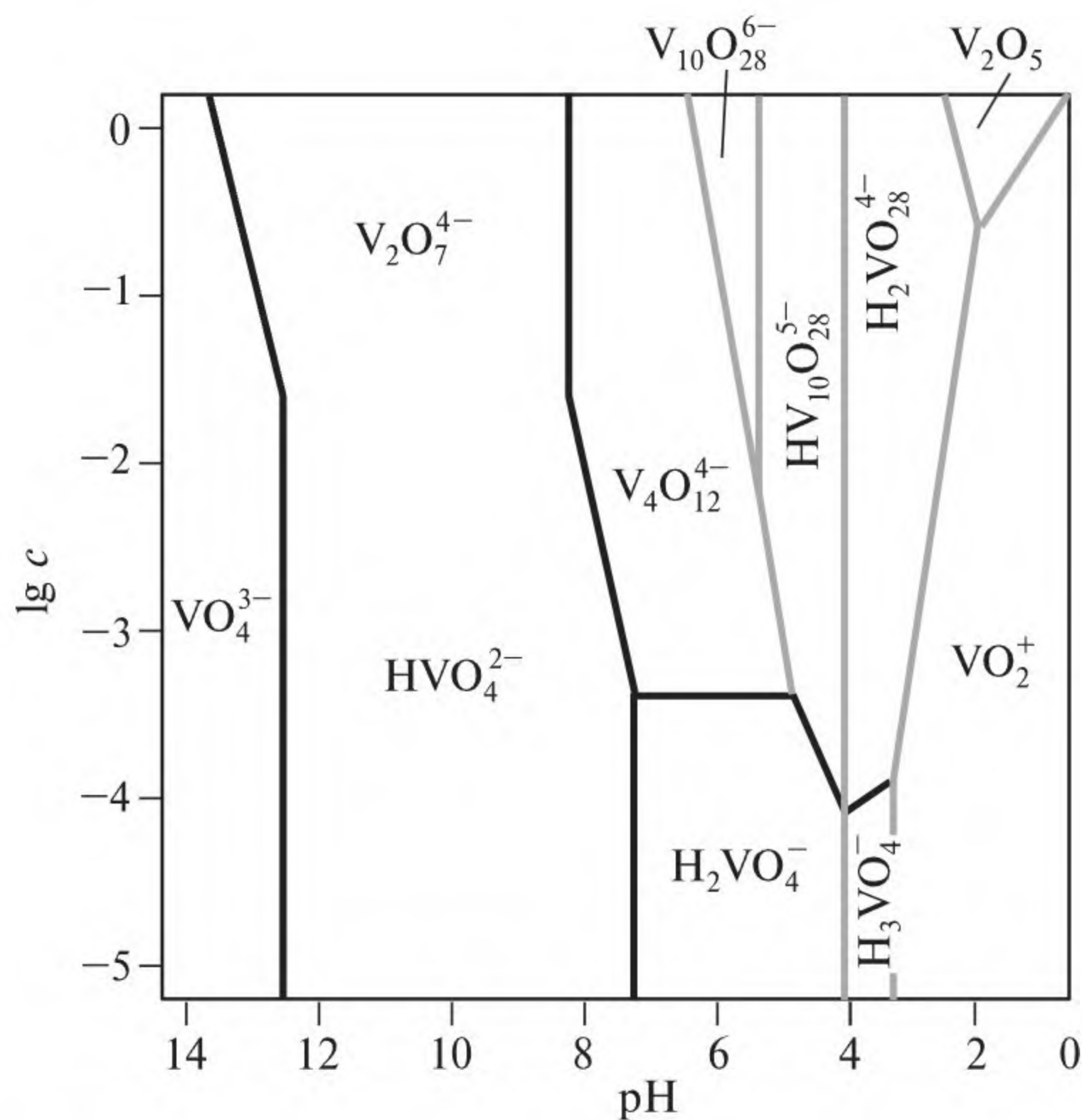


Рис. 12.2. Области существования частиц различного состава в зависимости от концентрации ванадия(V) и pH раствора

номерные частицы существуют только в очень разбавленных растворах. При увеличении общего содержания ванадия начинают доминировать многоядерные полиоксованадаты (см. рис. 12.1, а).

В случае ниобия и тантала существование мономерных анионов даже в щелочной среде не доказано. До pH ~ 11 в растворе присутствуют анионы состава $[M_6O_{19}]^{8-}$. При более низких значениях pH в растворах, содержащих ниобий, были обнаружены протонированные частицы $[HNb_6O_{19}]^{7-}$ (гексаметаллаты). Как и декаванадат-ионы, гексаметаллаты построены из сочлененных октаэдров (см. рис. 12.1, в). Осаждение гидратированных оксидов происходит при $pH < 7$ (в растворах, содержащих ниобий) либо при $pH < 10$ (для тантала).

В водном растворе в присутствии восстановителя (например, атомарного водорода, образующегося при взаимодействии цинка с хлороводородной кислотой) можно последовательно восстановить ванадий(V) до более низких степеней окисления (рис. 12.3) и в конце концов получить окрашенный в сиреневый цвет раствор, содержащий ка-

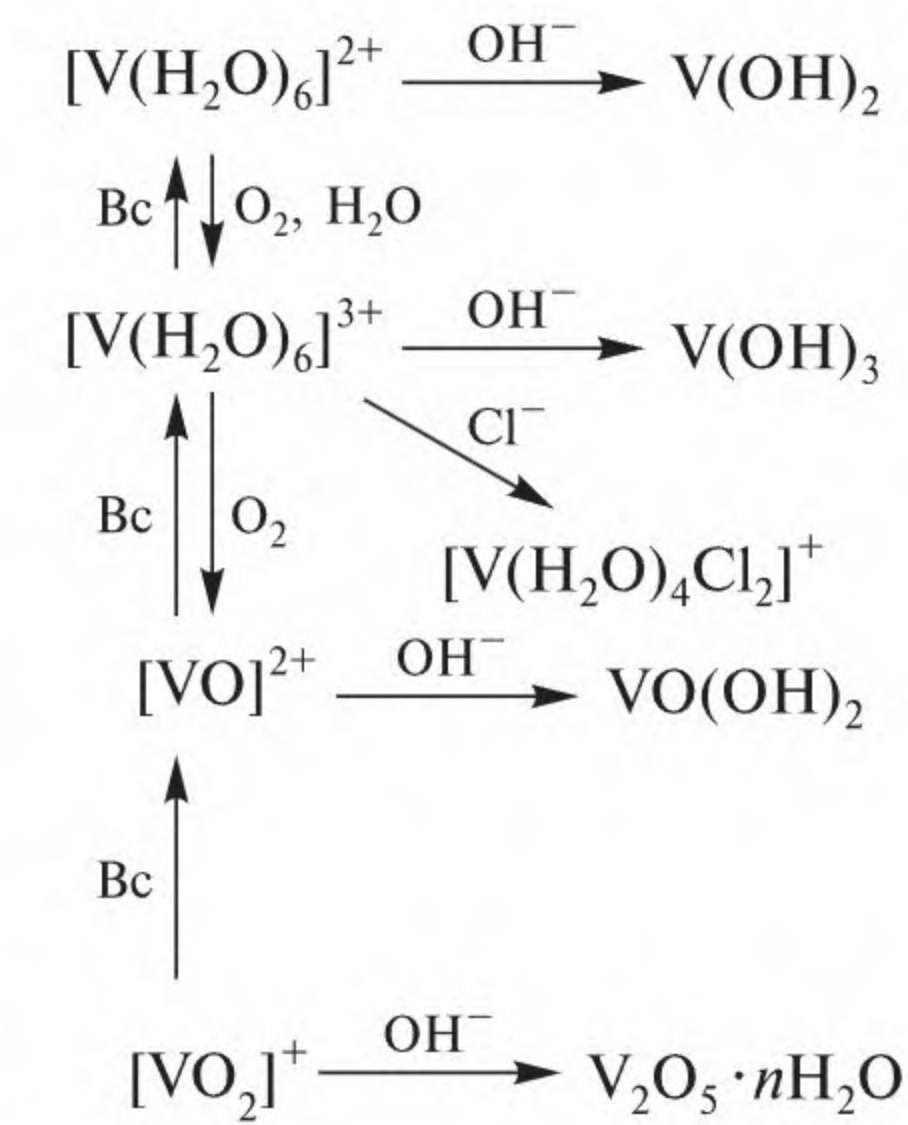


Рис. 12.3. Схема превращений ванадийсодержащих частиц в водном растворе (Bc — восстановление)

тионы гексаакваванадия(II). Эти ионы проявляют очень сильные восстановительные свойства. Так, они окисляются водой с выделением водорода и образованием катиона гексаакваванадия(III), придающего раствору зеленую окраску:



При дальнейшем окислении образуется синий $[\text{VO}]^{2+}$.

Подщелачиванием растворов, содержащих катионные частицы ванадия в различных степенях окисления, можно получить соответствующие гидроксиды. Восстановить подобным образом ниобий(V) и тантал(V) не удастся, так как в водном растворе для них не устойчивы низкие степени окисления.

12.3.3. Галогениды

Из всех галогенидов ванадия в степени окисления +V получен только пентафторид; он образуется при непосредственном взаимодействии простых веществ. Для степени окисления +IV неизвестен только иодид. Для ванадия в степени окисления +III и +II были получены все галогениды.

Ниобий и тантал при нагревании образуют галогениды состава MHal_5 . Тетрафторид тантала, а также трифториды ниобия и тантала не получены. Галогениды ниобия и тантала в низших степенях окисления представляют собой кластерные соединения.

Молекула пентафторида ванадия в газовой фазе имеет тригонально-бипирамидальное строение. В кристаллическом состоянии VF_5 содержит цепочки, построенные из октаэдров $[\text{VF}_6]$ с общими вершинами — фторид-ионами.

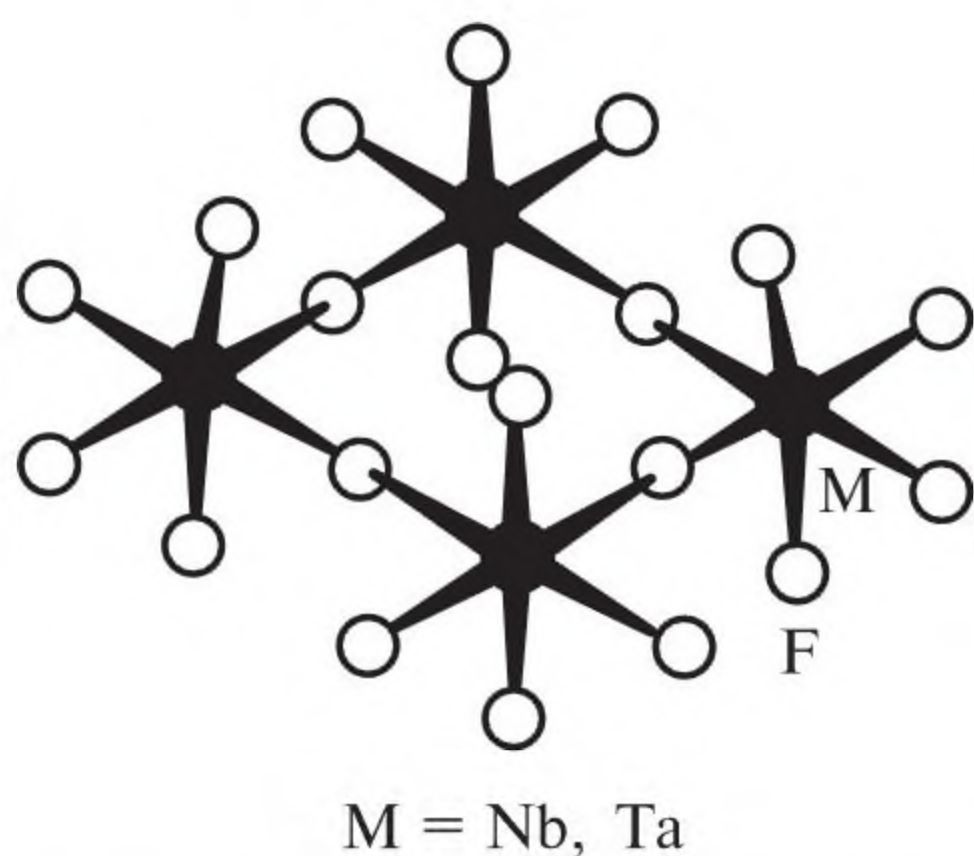
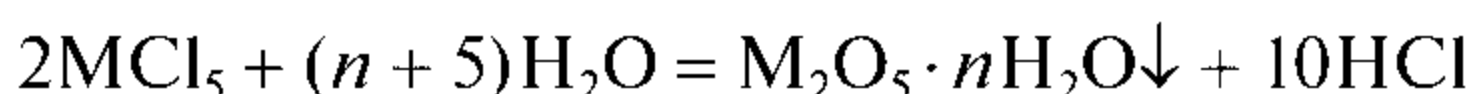


Рис. 12.4. Общая структурная формула тетрамеров пентафторида ниобия и тантала

Пентагалогениды ниобия и тантала представляют собой либо тетрамеры (в случае фторидов) (рис. 12.4), либо димеры (хлориды), в которых атомы металла связаны галогенидными мостиками (атом галогена предоставляет электронную пару на вакантную *d*-орбиталь комплексообразователя по донорно-акцепторному механизму).

Пентафториды элементов VB-группы — вещества белого цвета, в то время как пентахлориды имеют желтую окраску, пентабромиды — оранжевую, а пентайодиды — коричнево-черную (благодаря более легкому, чем у фто-

ридов, переносу заряда). Температуры кипения пентахлоридов ниобия и тантала заметно различаются (247 °С и 233 °С соответственно); в промышленности это используют для их разделения. В целом пентагалогениды ванадия, ниобия и тантала представляют собой достаточно летучие бинарные соединения, которые в воде подвергаются необратимому гидролизу с образованием оксогалогенидов состава $MHal_3O$ и $MHalO_2$ ($M = V$; $Hal = F, Cl, Br$ либо $M = Nb, Ta$; $Hal = F, Cl, Br, I$), а также гидратированных оксидов, например:



Тетрагалогениды ванадия могут быть получены взаимодействием простых веществ. Тетрафторид ванадия склонен к диспропорционированию на VF_5 и VF_3 , а тетрахлорид и тетрабромид разлагаются с образованием соответствующих тригалогенида и дигалогена. Тетрафторид ванадия — ярко-зеленое твердое вещество, построенное из октаэдров $[VF_6]$, которые соединены вершинами через мостиковые атомы фтора. Тетрахлорид ванадия — коричневая жидкость, состоящая из тетраэдрических молекул. Тетрабромид ванадия неустойчив и при температуре выше -23 °С разлагается. Тетрагалогениды ниобия и тантала получают восстановлением или термическим разложением соответствующих пентагалогенидов. Все тетрагалогениды легко гидролизуются, например:



Аналогично, в строго контролируемых условиях, получают тригалогениды (за исключением трифторида ванадия, который синтезируют действием фтороводорода на трихлорид ванадия). Все тригалогениды ванадия, кроме малореакционноспособного и нерастворимого в воде трифторида, легко окисляются и поглощают воду, переходя в раствор в виде аквакатионов ванадия(III). Окраска $VHal_3$ изменяется от желто-зеленой (для фторида) до черно-коричневой для иодида. Тригалогениды ниобия и тантала имеют темную окраску. Это достаточно устойчивые нестехиометрические соединения, один из предельных составов которых можно описать формулой M_3Hal_8 .

Дигалогениды получают восстановлением соответствующих галогенидов металлов в более высоких степенях окисления. Синий фторид ванадия(II) имеет структуру типа рутила, а хлорид (светло-зеленый), бромид (оранжево-коричневый) и иодид (красно-фиолетовый) построены по типу иодида кадмия. Все эти соединения — сильные восстановители; они гигроскопичны и легко растворяются в воде с образованием аквакатионов ванадия(II).

В состав галогенидов ниобия и тантала в низких степенях окисления входят кластерные группировки (см. рис. 12.1, б), например $[M_6Hal_{12}]^{n+}$ ($n = 2-4$). В этих катионах ниобий или тантал находится

в вершинах октаэдра $[M\text{Hal}_6]$, а галогенидные лиганды оказываются мостиковыми и объединяют два атома металла. В качестве противоионов часто также выступают соответствующие галогенид-ионы.

Ванадий, ниобий и тантал образуют многочисленные оксогалогениды. Однако ванадий ни в одной из своих степеней окисления не образует оксоиодидов, а для ванадия(III) известны лишь оксохлорид и оксобромид. Устойчивость оксогалогенидов возрастает при переходе от ванадия к ниобию и танталу, а также в ряду иодид \rightarrow бромид \rightarrow \rightarrow хлорид \rightarrow фторид. Соединения состава VOF_3 , NbOCl_3 и TaOCl_3 достаточно стабильны благодаря дополнительному связыванию через мостиковые лиганды — либо атомы фтора (VOF_3), либо атомы кислорода (NbOCl_3 , TaOCl_3).

12.3.4. Комплексные соединения

Атомы элементов VB-группы — активные комплексообразователи. Они образуют как катионные ($[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), так и анионные ($[\text{VF}_6]^-$, $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$) комплексы, причем с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается и его координационное число: от четырех (тетраэдр) и шести (октаэдр) для ванадия до семи или восьми для ниобия и тантала.

Для ванадия, ниобия и тантала в высших степенях окисления характерны ацидокомплексы, в том числе крайне устойчивые фторидные комплексные анионы. Так, ванадий образует октаэдрический ион $[\text{VF}_6]^-$. Для ниобия и тантала устойчивы комплексы состава $[\text{MF}_7]^{2-}$ — одношапочные тригональные призмы. Фторокомплексы $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ и $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ заметно различаются, прежде всего по своему отношению к воде и растворимости (см. рис. 12.3). Комплекс ниобия легко подвергается гидролизу с образованием $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$, существенно отличающегося по растворимости от негидролизующегося $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$; растворимость $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ в растворе фтороводородной кислоты в 11 раз превышает растворимость $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$. Это различие в поведении фторокомплексов используется для их разделения методом дробной кристаллизации (способ Мариньяка¹⁴⁰, рис. 12.5).

Для ванадия, ниобия и тантала характерно образование устойчивых многоядерных полиоксометаллатов, например $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ и $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (см. рис. 12.1, *a* и *в*), поскольку катионы этих металлов относятся к «жестким» кислотам по классификации Пирсона, способным к образованию устойчивых кислородсодержащих соединений.

¹⁴⁰ ГАЛИССАР ДЕ МАРИНЬЯК Жан Шарль (1817–1894), швейцарский химик; в 1866 г. разработал способ разделения ниобия и тантала дробной кристаллизацией их комплексных фторидов.

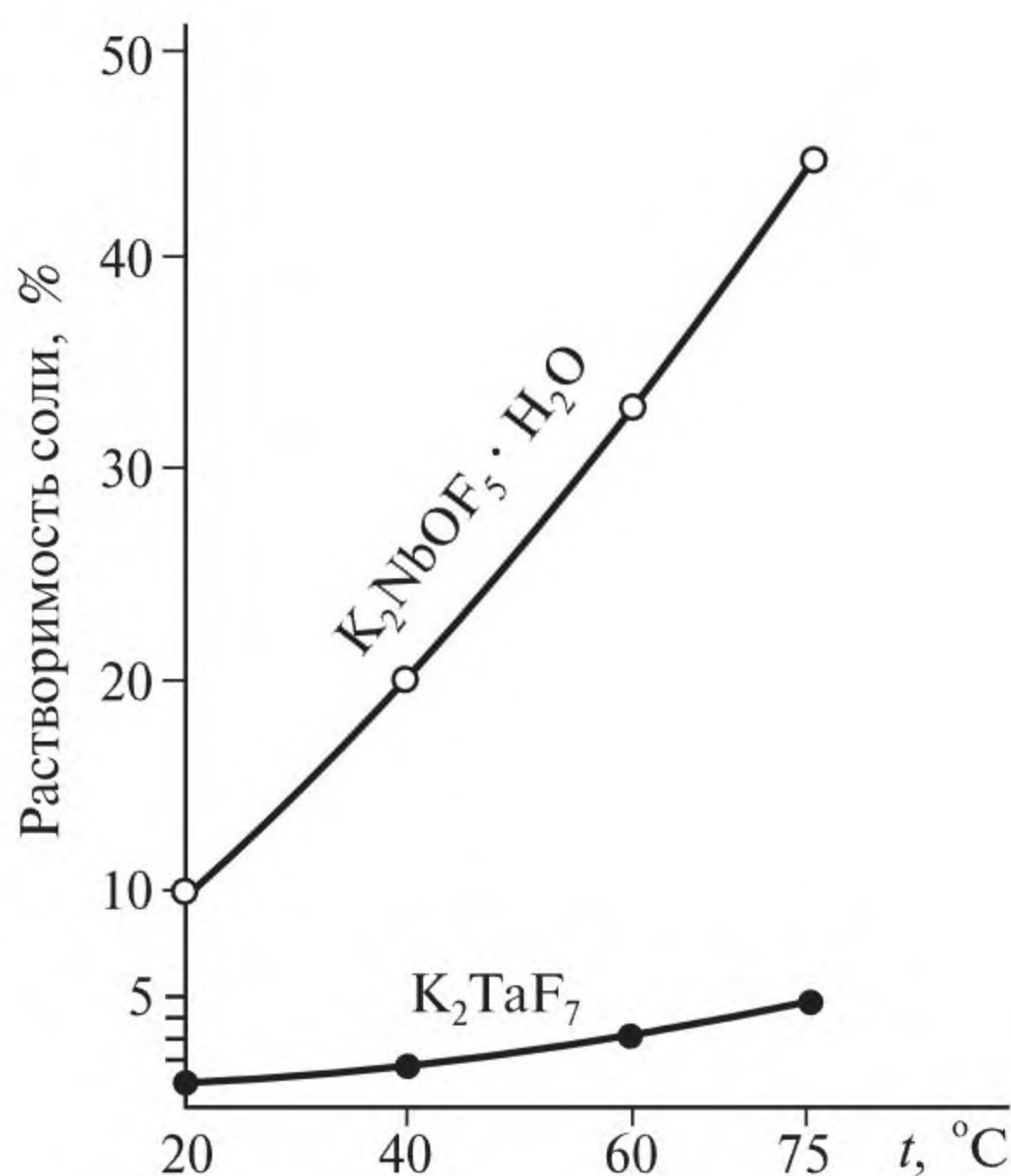


Рис. 12.5. Растворимость фторокомплексов ниобия(V) и тантала(V) в водных растворах

При взаимодействии соединений ванадия(V) с пероксидом водорода образуются различные пероксокомплексы, окраска которых зависит от pH раствора. Например, в щелочной среде образуются сине-фиолетовые соединения:



а в кислой — красно-коричневые:



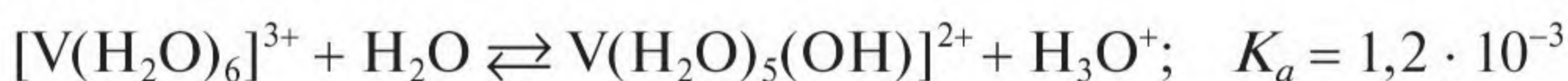
При промежуточных значениях pH возможно образование комплексов $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, $[\text{VO}(\text{O}_2)_3]^{3-}$.

Ниобий и тантал также образуют пероксокомплексы, например бледно-желтый $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ и белый $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$.

В степени окисления +IV ванадий, ниобий и тантал образуют гексагалогенидные комплексы состава $[\text{MHal}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{V}$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ либо $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). Часто в состав комплексных соединений входит устойчивый ванадил-ион $(\text{V}=\text{O})^{2+}$.

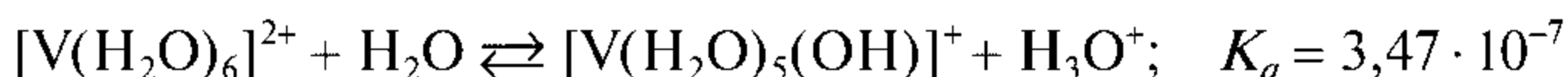
В степени окисления +III ванадий образует, как правило, тетраэдрические (d^3s -гибридизация, КЧ = 4) или октаэдрические (d^2sp^3 -гибридизация, КЧ = 6) комплексы, например $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{VF}_6]^{3-}$.

В водных растворах, содержащих аквакатионы ванадия(III), устанавливается равновесие:



Для ниобия(III) и тантала(III) получены немногочисленные комплексы с S- и P-донорными лигандами, например $[MCl_2L_4]$ ($L = S(CH_3)_2$, $P(CH_3)_3$).

Координационная химия рассматриваемых элементов в степени окисления +II изучена мало. Известен аквакатион ванадия(II), проявляющий свойства слабой кислоты:



Как видно из приведенных значений констант кислотности, кислотные свойства аквакатиона ванадия(III) выражены в большей степени, чем для ванадия(II)¹⁴¹.

Были получены также соединения ванадия(II), содержащие тройную связь $V \equiv V$ (одна σ - и две π -связи, которые образованы имеющимися у каждого атома V(II) тремя неспаренными электронами). Первым таким соединением стал комплекс с формамидинат-лигандом (рис. 12.6, а) состава $[V_2\{(n\text{-толилформамидинат-N})_2CH\}_4]$. Это соединение содержит четыре мостиковых бидентатных лиганда, которые вносят дополнительный вклад в его упрочение. Ванадий(II) известен также в устойчивых π -комплексах, например, ванадоцене (рис. 12.6, б), в котором атом V(II) образует химические связи с π -электронами обоих цикlopентадиенильных циклов. Описан «трехпалубный» комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)V]_2(\mu, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, «средняя палуба» которого — бензольное кольцо, выполняющее роль мостикового π -лиганда (рис. 12.7).

При высокотемпературном восстановлении высших галогенидов ниобия и тантала металлическим натрием или алюминием получены стабильные кластеры, содержащие металлы в низких степенях окисления, например $[Nb_6I_8]I_3$ (см. рис. 12.1, б). В катионе $[M_6Hal_{12}]^{n+}$ содержится октаэдрический кластер из атомов металла, а атомы галогенов располагаются над ребрами октаэдра. Каждая частица может быть объединена с четырьмя соседними через общий атом галогена, образуя слоистую структуру состава $[M_6Hal_{12}]Hal_2$. Такие соединения диамагнитны, так как неспаренные электроны объединяются, образуя связи металл—металл. Другой вариант объединения октаэдров —

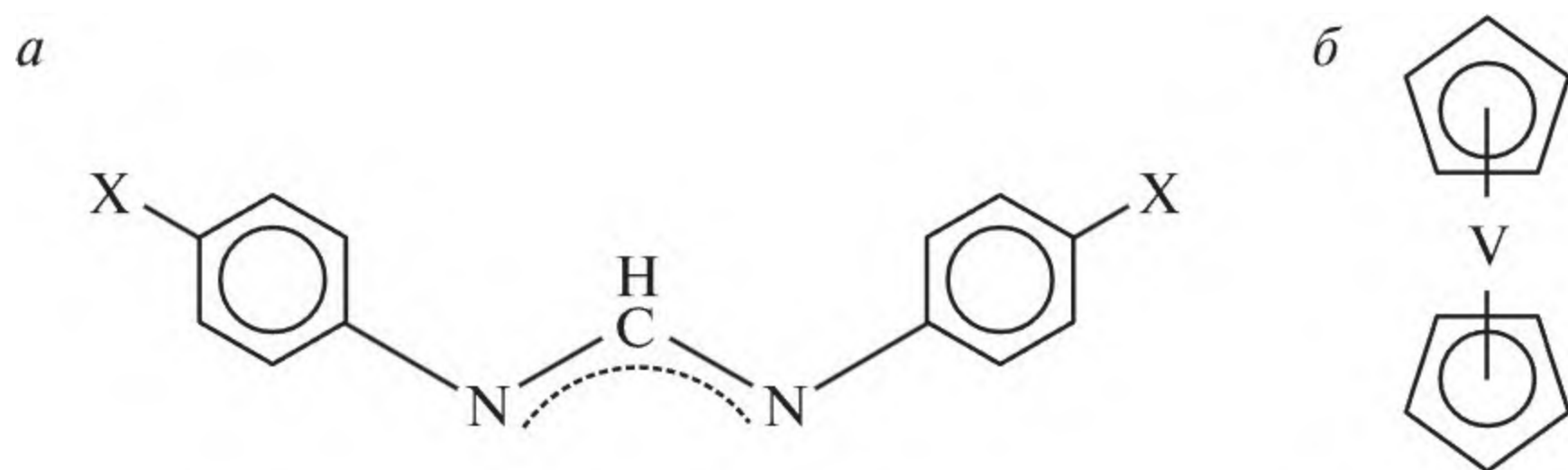


Рис. 12.6. Структурные формулы формамидинат-лиганда (а) и ванадоцена (б)

¹⁴¹ Аналогичная картина наблюдается также, например, для аквакатионов железа(II) и железа(III) (константы кислотности равны $1,82 \cdot 10^{-7}$ и $6,76 \cdot 10^{-3}$ соответственно).

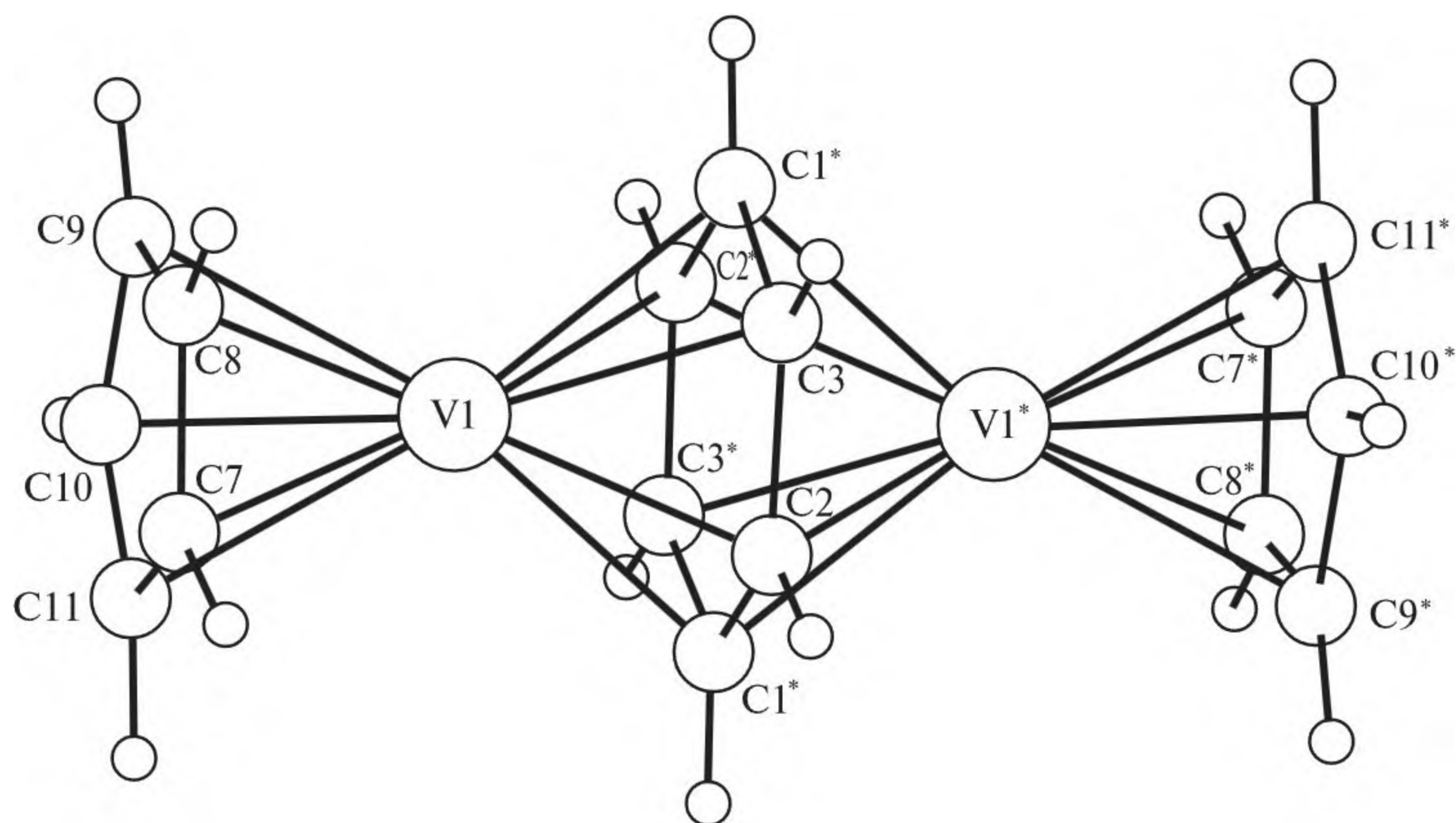


Рис. 12.7. Структурная формула $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]_2(\mu,\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$

связывание с шестью соседними частицами через общий атом галогена с образованием трехмерной структуры состава $[\text{M}_6\text{Hal}_{12}]\text{Hal}_3$ с магнитным моментом, отвечающим наличию одного неспаренного электрона в каждом гексамере.

Для металлов в нулевой степени окисления были получены сине-зеленые кристаллы летучего гексакарбонилванадия $[\text{V}(\text{CO})_6]$. Этот 17-электронный парамагнитный комплекс легко восстанавливается до более устойчивого диамагнитного гексакарбонилванадат(–I)-иона $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Аналогичные соединения известны также для ниобия и тантала. Кроме того, получен розовый пентацианованадат(0) калия $\text{K}_5[\text{V}(\text{CN})_5]$.

12.4. Элементы группы VB в природе и технике

12.4.1. Природные формы

Кларки ванадия, ниобия и тантала в земной коре составляют $1,6 \cdot 10^{-2} \%$, $2 \cdot 10^{-3} \%$ и $2 \cdot 10^{-4} \%$ соответственно. Ванадий занимает по содержанию в земной коре 22-е место; это самый распространенный из рассеянных элементов.

Наиболее известные минералы рассматриваемых элементов — патронит VS_4 , ванадинит $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$, танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$, пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ и лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$. Эти минералы не имеют промышленного зна-

чения, поскольку все элементы VB-группы относятся к рассеянным и входят в качестве примесей в состав руд других металлов. Основным источником промышленного получения ванадия — железные руды, содержащие примесные атомы этого элемента.

12.4.2. История открытия

Впервые ванадий был обнаружен в 1801 г. Рио¹⁴² в образце свинцовой руды из Мексики. Он назвал этот элемент эритронием, что в переводе с греческого означает «окрашенный в красный цвет» (так как при нагревании многие соединения ванадия приобретают оранжево-красную окраску). Однако позже ученый решил, что исследуемые вещества относятся к соединениям хрома. В 1830 г. ванадий был открыт заново шведским химиком Сефстрёмом¹⁴³ в железной руде из Швеции, а в 1831 г. немецкий химик Вёлер²⁷ установил тождественность ванадия и эритропия. Ванадий был назван в честь скандинавской богини красоты Ванадис за разнообразие окраски его соединений. Сефстрём и Берцелиус⁶⁴ изучили свойства многих соединений ванадия и доказали его сходство с хромом. Однако им не удалось выделить простое вещество в чистом виде. И лишь в 1867 г. английский химик Роско¹⁴⁴ получил относительно чистый ванадий путем восстановления его хлорида водородом.

Ниобий был открыт в 1801 г. английским ученым Хатчеттом¹⁴⁵ в минерале черного цвета из Северной Америки. Новый элемент получил название «колумбий», а содержащий его минерал — «колумбит». В 1844 г. химик Розе¹⁴⁶, исследуя образцы колумбита, обнаружил в нем оксиды двух металлов — тантала и нового элемента ниобия, который он назвал в честь Ниобеи (дочери мифологического мученика Тантала) за близость свойств ниобия и тантала.

В 1866 г. шведский ученый Бломстранд¹⁴⁷ впервые получил металлический ниобий при восстановлении хлорида ниобия водородом.

Тантал впервые обнаружил (1802) шведский химик Экеберг¹²² в двух минералах, найденных в Финляндии и Швеции. Он писал: «Этот металл я назвал танталом¹⁴⁸ <...> отчасти из-за того, что он

¹⁴² РИО Андрес Дель Мануэль (1764–1849) — мексиканский химик и минералог.

¹⁴³ СЕФСТРЁМ Нильс Габриэль (1787–1845) — шведский химик и минералог.

¹⁴⁴ РОСКО Генри Энфилд (1833–1915) — английский химик.

¹⁴⁵ ХАТЧЕТТ Чарльз (1765–1847) — английский химик.

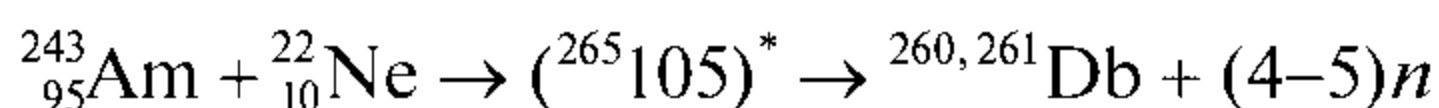
¹⁴⁶ РОЗЕ Генрих (1795–1864) — немецкий химик. Известен как основатель аналитической химии, а также первооткрыватель элемента ниобия.

¹⁴⁷ БЛОМСТРАНД Кристиан Вильгельм (1826–1897) — шведский химик и минералог, один из основоположников химии комплексных соединений.

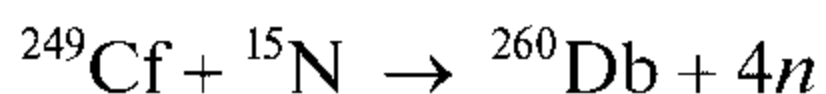
¹⁴⁸ Элемент получил свое название от имени героя древнегреческой мифологии Тантала, испытывавшего муки голода и жажды, находясь по горло в воде.

не способен при погружении в кислоту поглотить ее и насытиться». В последующие годы тантал и колумбий считали тождественными. И лишь в 1844 г. Розе доказал, что минерал колумбит содержит два различных элемента — ниобий и тантал. В 1907 г. Болтон¹⁴⁹ получил образцы чистых ниобия и тантала путем восстановления их фторометаллатов натрием.

Дубний был получен в 1970 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) группой ученых под руководством академика Г. Н. Флёрова¹⁵⁰ путем бомбардировки ядер изотопа америция-243 ядрами изотопа неона-22:



и практически одновременно в Ливерморской национальной лаборатории имени Эрнеста Лоуренса¹⁵¹ в г. Беркли (США) в результате следующей ядерной реакции:



12.4.3. Применение

Ванадий образует с углеродом карбид V_4C_3 , что приводит к формированию мелкозернистой стали. Благодаря этому он нашел применение в металлургии — для изготовления сталей с высокой износостойкостью и жаропрочностью.

Ниобий применяется в производстве нержавеющей стали, а его сплавы с другими металлами (например, оловом или галлием) обладают сверхпроводящими свойствами.

Тантал широко применяется в электротехнической и электровакуумной промышленности; в электронике этот металл используют для изготовления электролитических конденсаторов, анодов мощных ламп, сеток. Благодаря исключительной химической стойкости тантала из него изготавливают детали машин, применяемых в производстве кислот и другого химического оборудования, а также костные протезы.

Пентаоксид диванадия используется как катализатор в производстве серной кислоты и ряда других соединений.

¹⁴⁹ ФОН БОЛТОН Вернер (1868–1912) — немецкий химик и материаловед. Изобрел способ изготовления танталовых нитей, которые с 1905 г. используются в лампах накаливания.

¹⁵⁰ ФЛЁРОВ Георгий Николаевич (1913–1990) — советский физик-ядерщик. Под его руководством были впервые получены трансурановые элементы с порядковыми номерами от 102 до 110.

¹⁵¹ ЛОУРЕНС Эрнест Орландо (1901–1958) — американский физик, создатель первого циклотрона (1931); проводил исследования в области ядерной физики, участвовал в работе по созданию атомной бомбы. Лауреат Нобелевской премии по физике (1939).

12.4.4. Биологическое значение

Широкая распространенность ванадия в природе, его высокая каталитическая активность, способность образовывать хелатные комплексы с биомолекулами и накапливаться в организмах (и, наоборот, быстро выводиться из них), а также относительно низкая токсичность при попадании в пищеварительную систему позволяют отнести его к жизненно необходимым элементам. Ванадий содержится практически во всех организмах как растительного, так и животного происхождения. В больших количествах он был обнаружен в целомической жидкости (либо в крови) некоторых организмов, например обитателей морского дна голотурий и асцидий. Функция этого элемента в организмах морских беспозвоночных пока до конца не выяснена; ученые считают его отвечающим за перенос либо кислорода, либо питательных веществ. В некоторых растениях содержание ванадия также весьма велико. Например, в листьях ревеня и конского щавеля оно достигает $\sim 3 \cdot 10^{-3}\%$. Доказано, что ванадий участвует в процессах связывания азота из воздуха.

В организме человека катион VO^{2+} и анион VO_4^{3-} катализируют окисление глюкозы и превращение ее в гликоген, т. е. обладают инсулиноподобным действием. Ванадий принимает участие в кроветворении и препятствует развитию анемии. Недостаток этого элемента приводит к увеличению риска атеросклероза и диабета. Несмотря на то что ванадий относят к малотоксичным для человека металлам, при попадании внутрь в дозах, намного превышающих норму (более 100 мг), он становится токсичным, так как образует малорастворимые комплексы с молекулами белков. Для выведения избытка ванадия из организма применяют хелатирующие лиганды, например, ЭДТА, а также аскорбиновую кислоту, которая восстанавливает ванадий(V) до менее токсичных соединений V(III) и V(IV).

Ниобий и тантал относятся к примесным малотоксичным¹⁵² элементам (ультрамикрорелементам). Суточное потребление ниобия составляет 20–600 мкг, а тантала — примерно 1 мкг. В организме человека и животных металлические ниобий и тантал абсолютно инертны, что позволяет использовать их для костного протезирования.

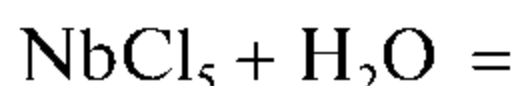
Вопросы

12.1. Опишите основные закономерности изменения свойств элементов VB-группы с ростом порядкового номера.

12.2. Объясните, почему ниобий и тантал широко применяются для костного протезирования (несмотря на отрицательные величины их электродных потенциалов).

¹⁵² По токсичности ниобий относят к умеренно токсичным, а тантал — к практически нетоксичным элементам. Однако их высшие галогениды значительно более токсичны.

12.3. Закончите уравнения следующих реакций:



12.4. Предположите, с чем может быть связана токсичность пентахлоридов ниобия и тантала.

12.5. Дайте краткую характеристику химических свойств оксидов и гидроксидов ванадия. Опишите взаимные превращения соединений при изменении pH и общей концентрации ванадия в растворе.

12.6. При пропускании диоксида серы через подкисленный раствор ванадата калия раствор окрашивается в интенсивный синий цвет. Если вместо диоксида серы использовать гранулированный цинк, окраска будет фиолетовой. При смешении равных объемов обоих растворов (одной и той же концентрации) окраска становится зеленой. Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнения соответствующих реакций.

12.7. Известно, что температура сублимации NbCl_5 ниже температуры возгонки NbCl_3O . С какими особенностями строения соединений это связано?

12.8. Предложите способ получения хлорида гексаакваванадия(III) из пентаоксида диванадия. Рассмотрите строение и типы изомерии, возможные для рассматриваемого комплексного соединения ванадия.

12.9. При добавлении к раствору, содержащему $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, избытка раствора нитрата серебра(I) в виде AgCl осаждается только 1/7 часть от исходного количества хлора в составе соединения с танталом. Объясните это явление. Опишите строение исходного соединения.

12.10. При восстановлении пентахлорида ниобия образуется соединение состава Nb_xCl_y , содержащее 47,1% хлора (по массе). При смешении водного раствора, содержащего 0,1 моль $\text{Nb}_x\text{Cl}_y \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с избытком раствора нитрата серебра(I) образуется 0,02 моль осадка. Определите состав и строение исходного комплекса ниобия.

12.11. Как образуются пероксокомплексы ванадия и каково их строение?

12.12. Используя справочные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, а также учитывая, что значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ (кДж) пропорционально значению $\Delta\varphi^\circ$ (В), взятому с обратным знаком, сравните устойчивость различных степеней окисления для ванадия и ниобия.

13 Элементы группы VIБ (6): Cr, Mo, W, Sg

13.1. Общая характеристика

13.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы хром, молибден и вольфрам, а также искусственно полученный радиоактивный элемент с порядковым номером 106 (сиборгий) составляют VIБ-группу (6-ю группу) Периодической системы Д. И. Менделеева. Поскольку химические свойства сиборгия изучены мало, далее будут рассмотрены главным образом элементы хром, молибден и вольфрам.

Общая электронная формула верхнего энергетического уровня атомов хрома и молибдена: $(n - 1)d^5ns^1np^0$, для вольфрама: $5d^46s^26p^0$ (табл. 13.1). Первые два элемента имеют сходную электронную конфигурацию невозбужденных атомов. Это связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного d -подуровня. Отличие электронной конфигурации атома вольфрама объясняется высокой проникающей способностью валентных $6s$ -электронов; они сильно притягиваются к ядру, имеющему большой заряд. Электронная конфигурация сиборгия описывается аналогичным образом.

Таблица 13.1

Свойства атомов элементов группы VIБ (6)

	Cr	Mo	W
Электронная формула	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Атомный (металлический, КЧ = 12) радиус, пм	128	139	139
Первая энергия ионизации М ⁰ → М ⁺ , кДж /моль	653	685	720
Электроотрицательность по Полингу	1,6	1,8	1,7
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,56	1,30	1,40

Хром имеет четыре стабильных изотопа, молибден — семь, а вольфрам — пять. Самый долгоживущий изотоп сиборгия — ^{263}Sg — имеет период полураспада 0,9 с.

13.1.2. Свойства атомов

Так же как и для большинства других групп *d*-элементов, наблюдается большое сходство свойств элементов пятого и шестого периодов (молибден и вольфрам), а также заметное отличие свойств хрома (см. табл. 13.1).

Наличие шести электронов на верхнем энергетическом уровне атомов рассматриваемых элементов обуславливает разнообразие их степеней окисления. Для хрома характерны степени окисления +II, +III, +IV и +VI; из них устойчивы только степени окисления +III и +VI. Для молибдена и вольфрама характерна и устойчива лишь степень окисления +VI. Однако в кластерах, некоторых оксидных матрицах и комплексных соединениях реализуются также более низкие степени окисления.

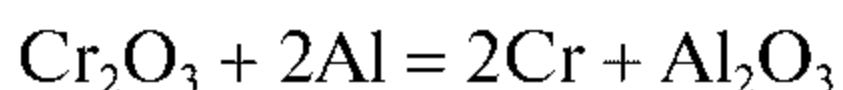
Устойчивость степени окисления +III у хрома в водных растворах и в кристаллических соединениях может быть обусловлена тем, что при расщеплении *d*-подуровня в октаэдрическом поле лигандов три электрона из шести наполовину заселяют все t_{2g} -орбитали, тем самым придавая им повышенную стабильность.

Координационное число атома хрома достигает шести, для молибдена характерны КЧ = 6 и 8, а для вольфрама — КЧ = 6, 8, 9.

13.2. Простые вещества

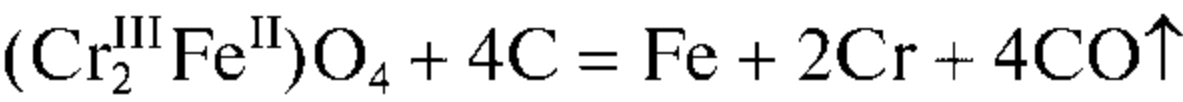
13.2.1. Получение

Металлический хром получают восстановлением из оксидов с помощью алюминия (метод алюминотермии) или кремния:

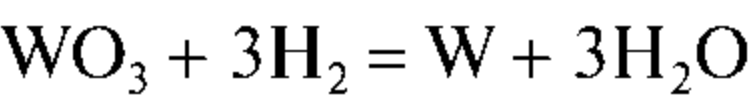


Реже в качестве восстановителя используют углерод; при этом металл содержит значительную примесь атомов С. Были предложены также способы, основанные на восстановлении магнием безводного CrCl_3 . Более чистый хром получают электролизом либо сернокислых растворов CrO_3 , либо растворов хромоаммониевых квасцов. Для получения особо чистого хрома используют термическое разложение различных комплексов, например бис(этилбензол)хрома.

В металлургии обычно выплавляют не чистый хром, а его сплав с железом феррохром:



Для получения молибдена и вольфрама используют восстановление молибдата аммония или триоксида вольфрама водородом, например:



13.2.2. **Физические свойства**

Простые вещества элементов VIB-группы — блестящие металлы серого цвета. После глубокой очистки от примесей (углерода, азота и кремния) хром приобретает большую пластичность. Наиболее важное физическое свойство этих металлов — тугоплавкость (табл. 13.2). Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления среди всех металлов. Металлические молибден и вольфрам получают методом порошковой металлургии, поэтому для них многие физические свойства зависят от предыстории обработки образца.

Таблица 13.2

Физические свойства хрома, молибдена и вольфрама

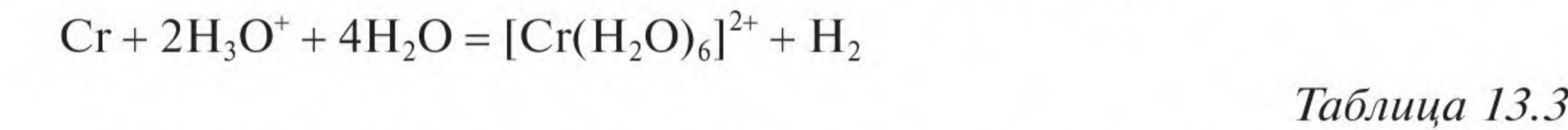
	Cr	Mo	W
Т. пл., °С	1890	2620	3387
Т. кип., °С	2690	4650	5680
ρ, г/см ³	7,14	10,23	19,35

13.2.3. **Химические свойства**

В обычных условиях хром, молибден и вольфрам достаточно инертны и не подвержены коррозии. При высоких температурах они становятся более активными и реагируют со многими неметаллами.

При взаимодействии хрома с халькогенами образуются соединения состава Cr₂S₃, Cr₂Se₃, Cr₂Te₃, а также большое число нестехиометрических соединений. Нестехиометрические соединения элементов VIB-группы с углеродом, азотом и кремнием тугоплавки и химически инертны.

В электрохимическом ряду напряжений хром находится левее водорода (табл. 13.3) и восстанавливает его из водных растворов кислот-неокислителей, переходя в аквакатион хрома(II):



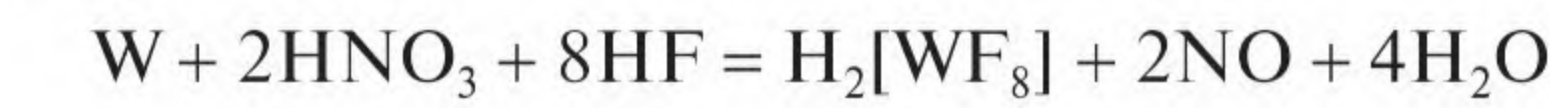
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для хрома, молибдена и вольфрама

Элемент	Cr	Mo	W
φ°, В	−0,852 (для Cr ²⁺ /Cr) −0,420 (для Cr ³⁺ /Cr)	±0,00 (для MoO ₃ /Mo)	−0,091 (для WO ₃ /W)

Несмотря на то что для хрома наиболее устойчива степень окисления +III, в восстановительной среде (в присутствии выделяющегося водорода) реализуется степень окисления +II. Однако затем хром(II) легко окисляется до устойчивого хрома(III).

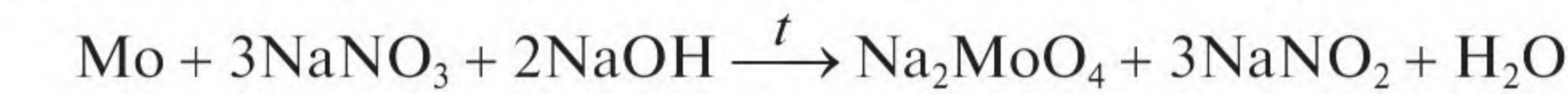
В кислотах-окислителях на холоду хром пассивируется благодаря образованию на поверхности оксидной пленки.

Молибден и вольфрам не реагируют с водными растворами кислот-неокислителей. Эти металлы могут быть переведены в раствор при действии смеси концентрированных HNO₃ и HF с образованием фторидных комплексов, например:



Одновременно могут образовываться также смешаннолигандные комплексы, например [MoO₂F₄]^{2−} и [W(H₂O)O₂F₃][−].

При сплавлении Mo и W с окислителями в присутствии щелочей образуются растворимые молибдаты и вольфраматы, например:



13.3. Соединения

13.3.1. Кислородные соединения

При сгорании металлов VIB-группы на воздухе образуются оксиды Cr₂O₃, MoO₃ и WO₃. Все остальные известные оксиды хрома, молибдена и вольфрама (табл. 13.4) неустойчивы и при прокаливании переходят в Cr₂O₃, MoO₃ или WO₃, выделяя либо избыток кислорода (в случае разложения CrO₃ и CrO₂), либо избыток металла (при разложении CrO, MoO₂ и WO₂).

Оксиды всех трех элементов в высшей степени окисления +VI (CrO₃, а в особенности MoO₃ и WO₃) достаточно летучи. Триоксид

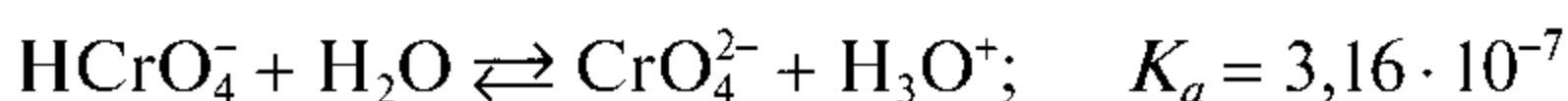
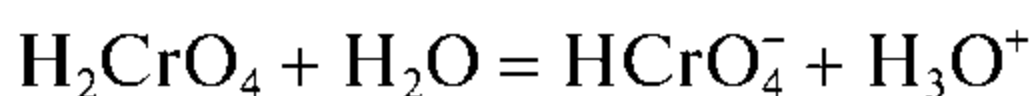
Таблица 13.4

Кислородные соединения хрома, молибдена и вольфрама

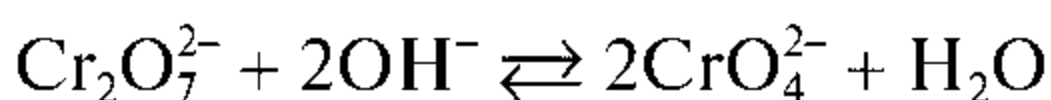
Степень окисления	Cr	Mo	W
+II	CrO (черный; основной оксид; т. разл. 700 °С) Cr(OH) ₂ (желтый; основной гидроксид; т. разл. 150 °С)	—	—
+III	Cr ₂ O ₃ (зеленый; амфотерный оксид; т. пл. 2340 °С; т. кип. 3000 °С) Cr(OH) ₃ (серо-голубой; амфотерный гидроксид; т. разл. 100 °С) CrO(OH) (зеленый; термически неустойчив)	—	—
+IV	CrO ₂ (черный; т. разл. 450 °С)	MoO ₂ (коричнево-фиолетовый; т. разл. 1800 °С) MoO(OH) ₂ (темно-зеленый; термически неустойчив)	WO ₂ (темно-коричневый; т. субл. 1050 °С; т. пл. 1500 °С)
+VI	CrO ₃ (темно-красный; т. пл. 197 °С; т. разл. 220 °С, до Cr ₂ O ₃ и O ₂) H ₂ CrO ₄ и H ₂ Cr ₂ O ₇ (сильные кислоты; существуют в виде желтого и оранжевого растворов с массовой долей до 75%)	MoO ₃ (светло-зеленый; т. пл. 795 °С; т. кип. 1155 °С) MoO ₃ ·H ₂ O (белый; слабая кислота; т. разл. 150 °С) MoO ₃ ·2H ₂ O (желтый; слабая кислота; т. разл. 70 °С)	WO ₃ (желтый; т. субл. 850 °С; т. пл. 1473 °С, при повышенном давлении; т. кип. 1800 °С) WO ₃ ·H ₂ O (белый; слабая кислота; т. разл. 180 °С) WO ₃ ·2H ₂ O (желтый; слабая кислота; т. разл. 70 °С)

хрома (иногда его называют хромовым ангидридом) можно получить действием концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор дихромата калия. Этот оксид очень сильный окислитель. Триоксиды молибдена и вольфрама получают разложением соответствующих солей аммония. Окислительными свойствами они не обладают.

Оксид хрома(VI) гигроскопичен, летуч, ядовит. При взаимодействии с водой он превращается в хромовую кислоту H_2CrO_4 . Это сильная двухосновная кислота; продукт ее протолиза — гидрохромат-ион HCrO_4^- — относится к слабым кислотам:

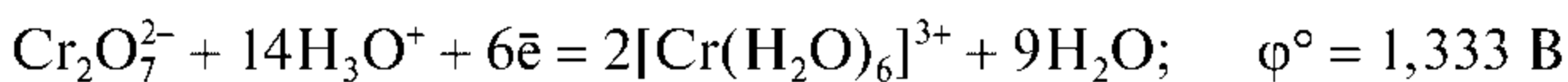


В кислой среде существуют дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При подщелачивании оранжевых растворов дихроматов они желтеют вследствие образования хроматов:

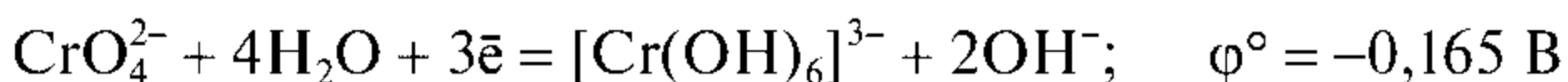


Хроматы большинства тяжелых металлов малорастворимы в воде. В то же время гидрохроматы и дихроматы хорошо растворяются в воде, поэтому при обработке кислотами малорастворимые хроматы переходят в раствор. Это явление используется для разделения некоторых катионов (например, хромат стронция SrCrO_4 переводится в раствор уксусной кислотой, тогда как хромат бария BaCrO_4 — только сильными кислотами).

Соединения хрома(VI), например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в кислой среде проявляют окислительные свойства:

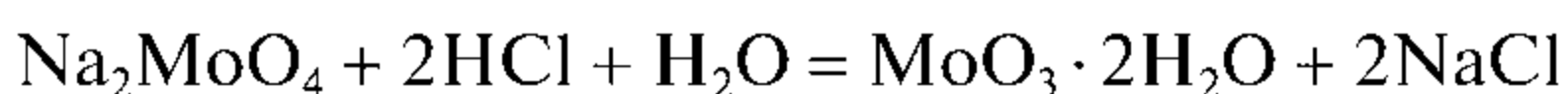


В щелочной среде высокосимметричный хромат-ион CrO_4^{2-} (тетраэдрическая геометрия, соответствующая sp^3 -гибридизации орбиталей атома хрома) проявляет слабые окислительные свойства:

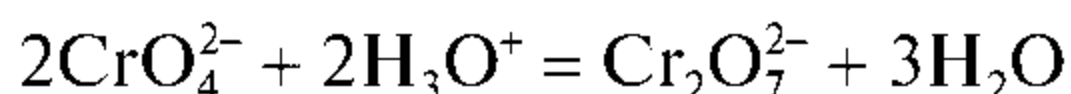


Соответственно, гексагидроксохромат(III)-ион в щелочной среде можно использовать как мягкий восстановитель.

Малорастворимые моно- и дигидраты оксидов молибдена и вольфрама получают косвенным путем — действием кислот на молибдаты или вольфраматы щелочных металлов в водной среде, например:

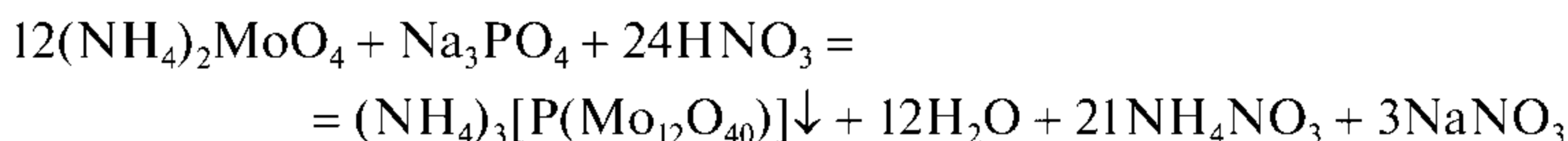


При подкислении водных растворов, содержащих элементы VIБ-группы в высшей степени окисления, происходит конденсация анионов-мономеров (хромата CrO_4^{2-} , молибдата MoO_4^{2-} и вольфрамата WO_4^{2-}) с отщеплением молекул воды. В результате образуются многочисленные изополианионы типа $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{12-}$ и др., например:



Равновесие таких реакций практически полностью смещено вправо.

Изополихромат(VI)-ионы построены из тетраэдров, в центре которых находятся атомы хрома (рис. 13.1, а), а в вершинах — оксид-ионы. Изополимолибдат- и изополивольфрамат(VI)-ион состоят из октаэдров $[\text{MO}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), имеющих преимущественно общие вершины и ребра (рис. 13.1, б). Для всех этих анионов были получены не только изо-, но и гетерополисоединения (например, $[\text{P}(\text{Mo}_6\text{O}_{40})]^{3-}$) с разнообразными противоионами. Подобные соединения применяются в аналитической химии для качественного или количественного определения многих элементов, например фосфора:



Для молибдена и вольфрама в степени окисления, промежуточной между +VI и +V, характерно образование соединений сложного состава, имеющих синюю окраску — молибденовых синей (например, смесь $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) или вольфрамовых синей (например, смесь $\text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{OH})$ и $\text{W}_3\text{O}_8(\text{OH})$). Эти соединения получают восстановлением молибдатов-ионов или суспензии триоксида вольфрама с помощью диоксида серы, гидразина, соединений олова(II) и других восстановителей.

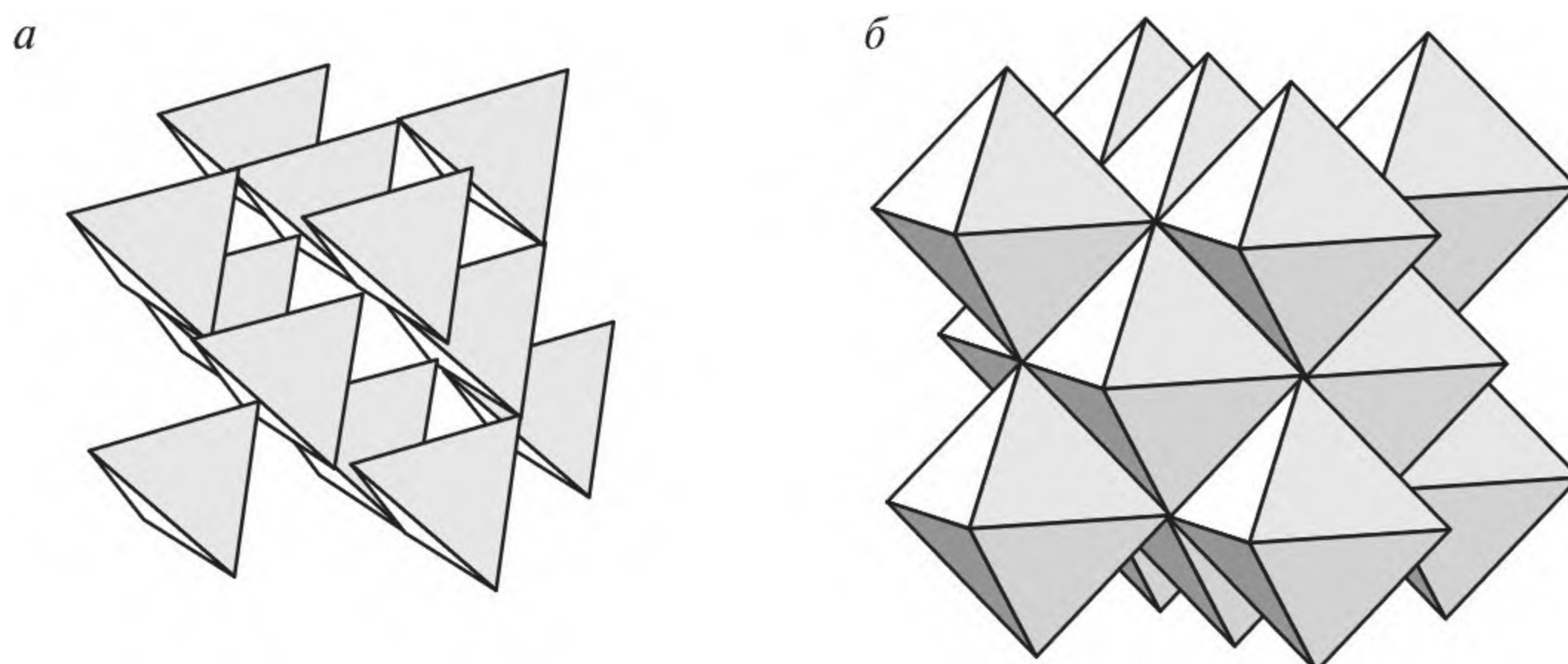
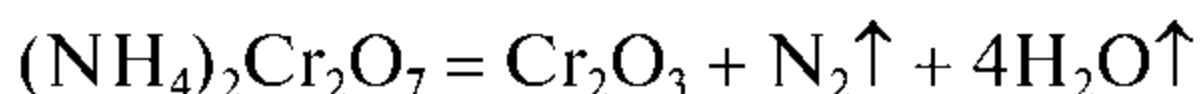


Рис. 13.1. Соединение полиэдров в изополисоединениях хрома (а), молибдена и вольфрама (б)

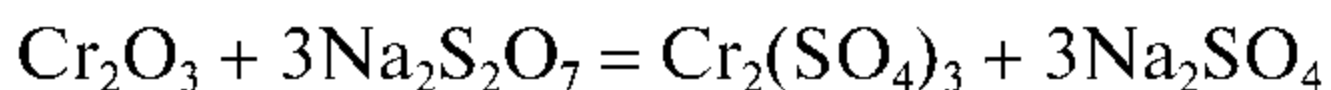
При восстановлении молибдатов и вольфраматов щелочных элементов водородом или щелочным металлом (в присутствии MoO_3 или WO_3 соответственно) можно получить ряд нестехиометрических соединений, обладающих металлическим блеском, металлической электропроводностью и бронзовой окраской. В составе этих соединений элемент VIБ-группы также имеет степень окисления, промежуточную между +VI и +V. Соединения вольфрама состава M_xWO_3 ($x < 1$) очень устойчивы, а аналогичные соединения молибдена склонны к диспропорционированию. В зависимости от состава цвет натрий-вольфрамовых бронз изменяется от золотисто-желтого (при $x = 0,9$) до черно-синего (при $x = 0,3$). Все соединения этого типа построены из октаэдров $[\text{WO}_6]$, соединенных вершинами; в пустотах решетки находятся атомы натрия.

Диоксид хрома — промежуточное соединение при разложении CrO_3 (конечный продукт разложения — Cr_2O_3). Он обладает металлической проводимостью и ферромагнитными свойствами. Диоксиды молибдена и вольфрама образуются при восстановлении триоксидов соответствующими металлами. Они также электропроводны, но в отличие от CrO_2 диамагнитны. В ходе восстановления триоксидов до диоксидов были получены многочисленные промежуточные соединения — фазы Магнели с общей формулой $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$, например Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$.

Только хром образует оксид в степени окисления +III. При этом Cr_2O_3 — наиболее устойчивый оксид этого элемента. В лаборатории Cr_2O_3 получают термическим разложением дихромата аммония:

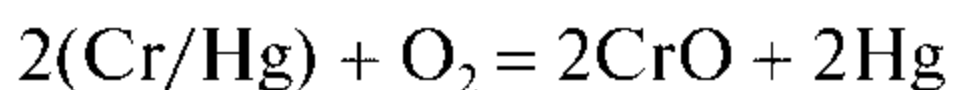
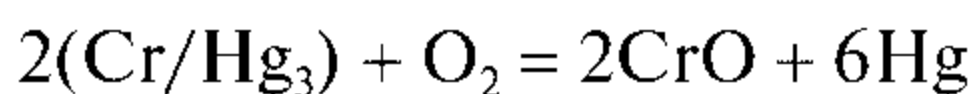


Оксид хрома(III) отличается очень высокой устойчивостью: он не взаимодействует ни с водой, ни с водными растворами кислот и щелочей. Перевести его в растворимые соединения можно лишь сплавлением со щелочами или сульфатирующими реагентами, например дисульфатом натрия:



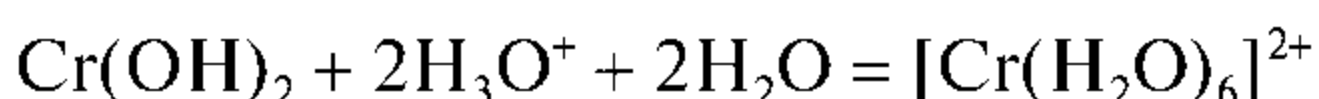
При добавлении щелочей к солям хрома(III) выпадает аморфный осадок $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который медленно (на холоду) или быстро (при нагревании) переходит сначала в гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а затем в метагидроксид хрома $\text{CrO}(\text{OH})$. Гидроксиды хрома(III) амфотерны. Они легко растворяются и в кислотах, и в щелочах. При $\text{pH} > 11$ в растворе существует гексагидрохромохромат(III)-ион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ зеленого цвета.

Оксид хрома(II) CrO получают восстановлением оксида хрома(III) или окислением амальгамы хрома (Cr/Hg_3) или (Cr/Hg) азотной кислотой или кислородом:



Этот оксид также можно получить термическим разложением карбонила $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

При подщелачивании водных растворов, содержащих катионы хрома(II), осаждается желтый гидроксид хрома(II). Это соединение очень активный восстановитель, поэтому оно быстро превращается в гидроксид хрома(III), восстанавливая водород из воды. Поскольку соединения хрома в степени окисления +II (оксид CrO и гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$) обладают основными свойствами, они переходят в раствор под действием кислот:



Таким образом, с увеличением степени окисления наблюдается возрастание окислительных и кислотных свойств соответствующих соединений хрома. Так, соединения хрома(II) проявляют восстановительные свойства, а его оксиды и гидроксиды имеют основной характер. Напротив, соединения хрома в высшей степени окисления — сильные окислители, а соответствующие оксид и гидроксид проявляют кислотные свойства. Соединения хрома(III) амфотерны; атомы $\text{Cr}(\text{III})$ могут входить в состав как катиона, так и аниона (например, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

Соединения Mo и W в низших степенях окисления проявляют восстановительные свойства и легко окисляются до устойчивой степени окисления +VI.

13.3.2. Галогениды

При взаимодействии рассматриваемых металлов с фтором образуются, соответственно, либо ярко-красный летучий CrF_5 , либо бесцветные летучие фториды состава MF_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Крайне нестабильный гексафторид хрома получен только в криогенных условиях, при давлении фтора 200–300 атм. При понижении давления или повышении температуры этот галогенид разлагается на CrF_5 и F_2 .

Гексахлорид и гексабромид известны только для вольфрама (они имеют темно-синюю окраску).

Пентафториды молибдена и вольфрама можно получить восстановлением гексафторидов соответствующими металлами. Эти соединения представляют собой циклические молекулы, построенные из четырех октаэдров с общими вершинами (рис. 13.2). Пентахлориды молибдена и вольфрама обра-

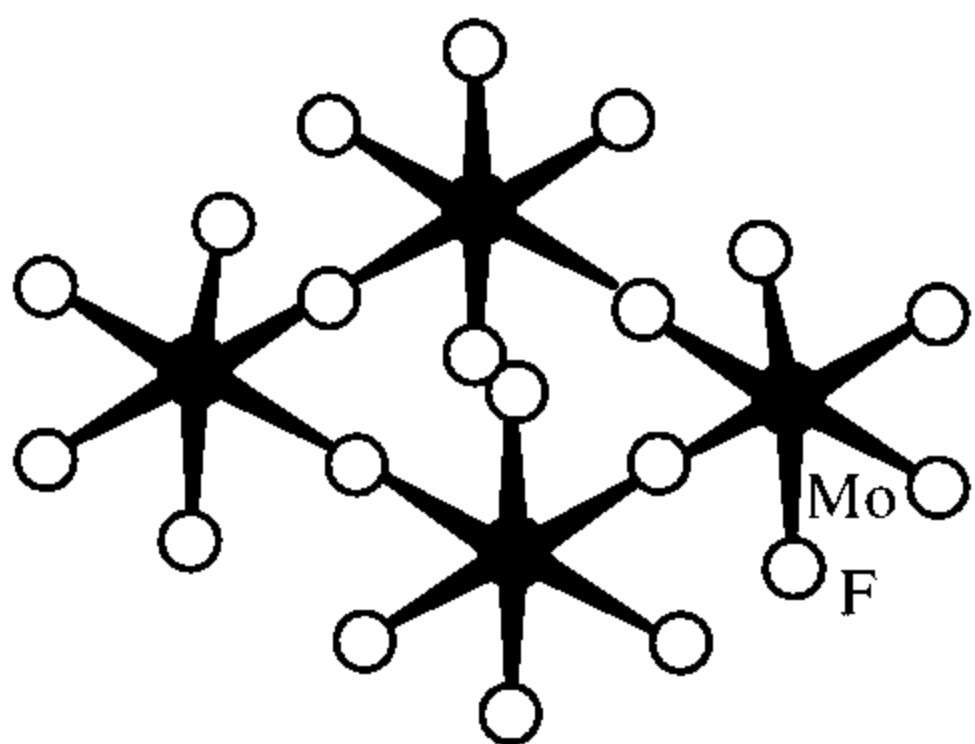


Рис. 13.2. Фрагмент структуры MoF_5

зуются при взаимодействии простых веществ в контролируемых условиях. Это вещества — димеры, которые состоят из двух октаэдров, соединенных общим ребром. Пентабромид вольфрама, получаемый в аналогичных условиях, пока изучен мало.

В контролируемых условиях из простых веществ можно получить также разнообразные тетрагалогениды. Наиболее устойчивы тетрафториды хрома, молибдена и вольфрама, а также тетрахлориды и тетрабромиды молибдена и вольфрама.

Легче всего при взаимодействии хрома с дигалогенами получить соответствующие тригалогениды (хотя CrF_3 обычно синтезируют взаимодействием CrCl_3 и HF при 500°C). Хлорид хрома(III) имеет красно-фиолетовую окраску, а остальные тригалогениды хрома — зеленую.

Триодид молибдена также можно получить из простых веществ; остальные тригалогениды этого металла получают восстановлением галогенидов молибдена в более высоких степенях окисления с помощью металлического молибдена. Тригалогениды вольфрама (за исключением трифторида, который до сих пор не был получен) образуются при взаимодействии соответствующих галогенов и дигалогенидов.

Гидратированные формы галогенидов хрома(III) легко кристаллизуются из водных растворов. В то же время безводный CrCl_3 растворяется в воде только в присутствии каталитических количеств восстановителей.

Кристаллы тригалогенидов хрома и молибдена построены из октаэдров $[\text{MO}_6]$. Тригалогениды вольфрама — кластерные соединения. Трихлорид вольфрама представляет собой комплекс состава $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$ (строение кластера подобно строению соответствующих соединений ниобия и тантала), а строение трибромид вольфрама можно описать формулой $[\text{W}_6\text{Br}_8]^{6+}(\text{Br}_4^{2-})(\text{Br}^-)_2$, где Br_4^{2-} — мостиковая полибромидная группа.

Безводные дигалогениды хрома получают восстановлением тригалогенидов с помощью водорода при $300\text{--}500^\circ\text{C}$, а также действием галогеноводородов (или иода) на металл при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$. Галогениды хрома(II) легко поглощают влагу из воздуха. Дигалогениды молибдена и вольфрама образуются при термическом разложении или восстановлении высших галогенидов (соответствующие дифториды получены не были).

Дигалогениды хрома, как и все остальные соединения хрома(II), проявляют сильные восстановительные свойства. В то же время дигалогениды молибдена весьма устойчивы к окислению, а дигалогениды вольфрама, хотя и окисляются до тригалогенидов, при обычных условиях достаточно стабильны. Низкие степени окисления в галогенидах молибдена и вольфрама стабилизируются благодаря образованию кластеров (рис. 13.3); общая формула дигалогенидов молибдена и вольфрама может быть представлена как $[\text{M}_6\text{Hal}_8]\text{Hal}_4$.

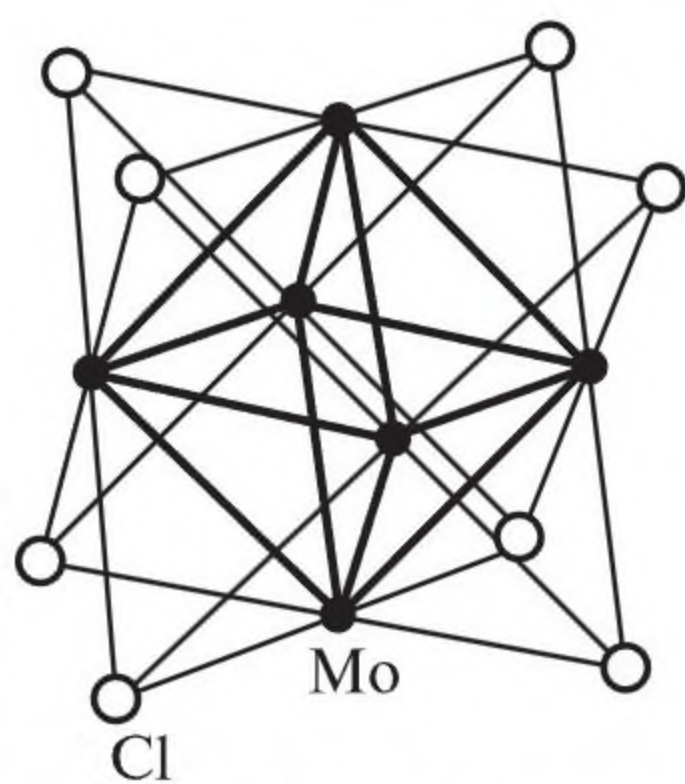


Рис. 13.3. Катион $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

Помимо галогенидов, для хрома, молибдена и вольфрама были получены оксогалогениды состава MOHal_4 , MO_2Hal_2 , MOHal_3 , CrOHal . Все эти соединения легко гидролизуются; их окислительные свойства убывают в ряду $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$. Наиболее известен CrCl_2O_2 , при комнатной температуре представляющий собой темно-красную жидкость. Этот оксохлорид получают взаимодействием CrO_3 с газообразным HCl , а также при действии концентрированной серной кислоты на смесь твердых дихромата калия и хлорида на-

трия. При необратимом гидролизе CrCl_2O_2 образуются ионы H_3O^+ , Cl^- , HCrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{Cl})\text{O}_3]^-$.

13.3.3. Сульфиды

Сульфиды хрома, молибдена и вольфрама весьма разнообразны. Их стехиометрия во многом совпадает со стехиометрией оксидов, однако сульфид хрома(VI) (в отличие от оксида) получить не удалось. Известно также большое число нестехиометрических сульфидов. Практически все эти соединения можно синтезировать в контролируемых условиях из простых веществ.

Бинарное соединение хрома(III) — сульфид Cr_2S_3 — не образуется в водных растворах из-за необратимого гидролиза, приводящего к выпадению осадка гидроксида хрома и выделению сероводорода:



Однако сульфид хрома(III), полученный непосредственным взаимодействием хрома с серой, устойчив по отношению к воде.

В целом более стабильны сульфиды элементов VIБ-группы в низких степенях окисления. Так, дисульфид молибдена (черного цвета) — наиболее устойчивый из всех известных сульфидов этого металла. Его можно получить взаимодействием простых веществ при 1000°C , а также по реакции



Дисульфид молибдена встречается в природе в виде минерала молибденита. В этом соединении каждый атом молибдена окружен шестью атомами серы, расположенными в вершинах тригональной призмы; полиэдры объединены в слоистую структуру, что позволяет применять MoS_2 в качестве сухой смазки.

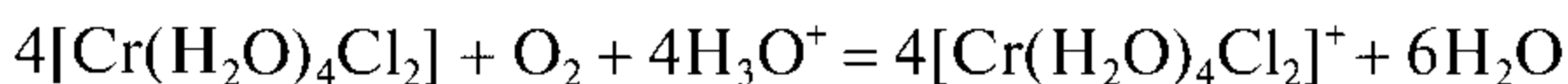
При пропускании сероводорода через нейтральные или щелочные растворы вольфрамов или молибдатов (а также при добавлении к ним растворимых сульфидов) образуются растворимые в воде тиовольфраматы и тиомолибдаты $\text{MO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ($x = 1-4$). При подкислении растворов тиосоли разрушаются с выделением WS_3 и MoS_3 соответственно. Следует отметить, что трисульфид молибдена образуется также при термическом разложении тиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

Получены многочисленные соединения состава $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, где М — атомы различных металлов (известно около 40 примеров) — так называемые **фазы Шевреля**. В их структуре имеются кластеры такого же типа, как в дигалогенидах молибдена и вольфрама. Однако для вольфрама аналогичные соединения неизвестны.

13.3.4. Комплексные соединения

Хром, молибден и вольфрам в низших степенях окисления образуют достаточно много комплексных соединений, например $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$, $[\text{W}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$. Связи М—СО достаточно прочны благодаря сочетанию σ - и π -связывания. Известны подобные комплексы и с другими π -лигандами; например с бензолом в определенных условиях образуется дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (рис. 13.4) — неполярное диамагнитное соединение, растворимое в органических растворителях.

Аквакатионы хрома(II) достаточно устойчивы в среде HClO_4 в отсутствие кислорода (под действием кислорода возможно окисление хрома(II)). Поскольку хром образует очень прочные комплексы с хлорид-ионами, в среде соляной кислоты существует нейтральный комплекс голубого цвета — дихлоротетрааквахром $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Его можно получить восстановлением водного раствора хлорида хрома(III) с помощью атомарного водорода (в момент выделения). На воздухе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ быстро окисляется до зеленого $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$:



Дихлоротетрааквахром настолько сильный восстановитель, что он легко окисляется даже водой и различными ионами олова(II), например трихлоростаннат(II)-ионом:

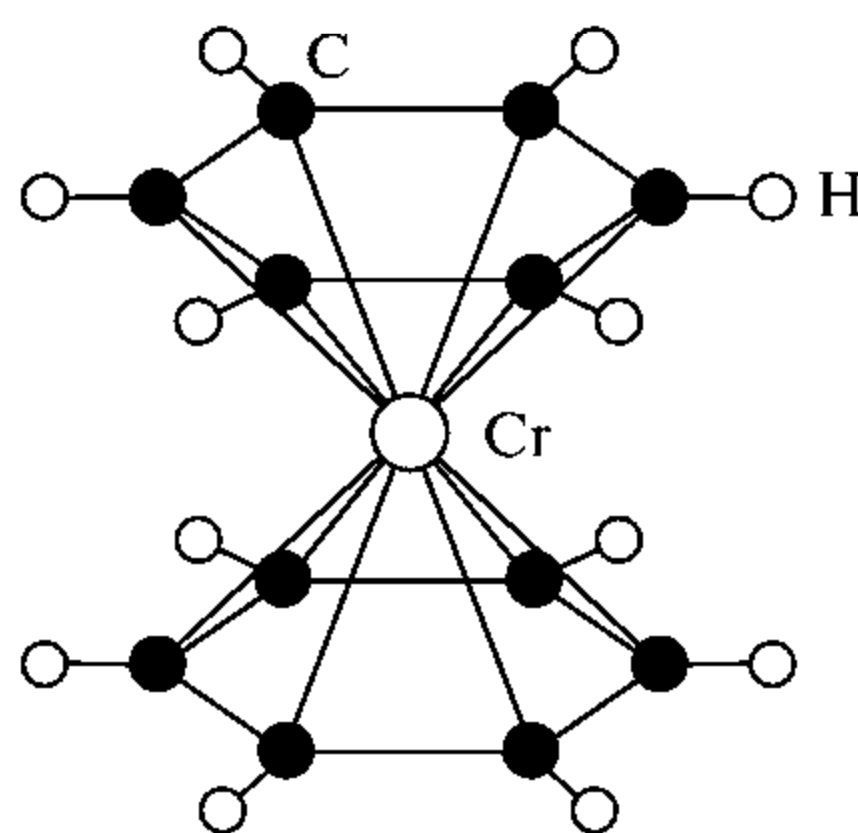
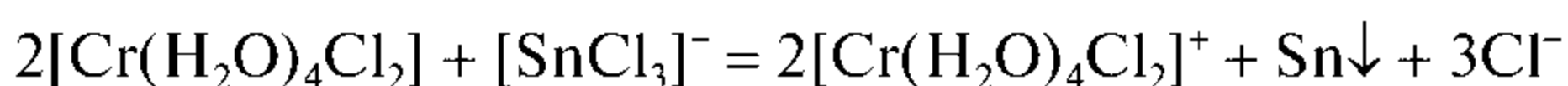


Рис. 13.4. Молекула дибензолхрома

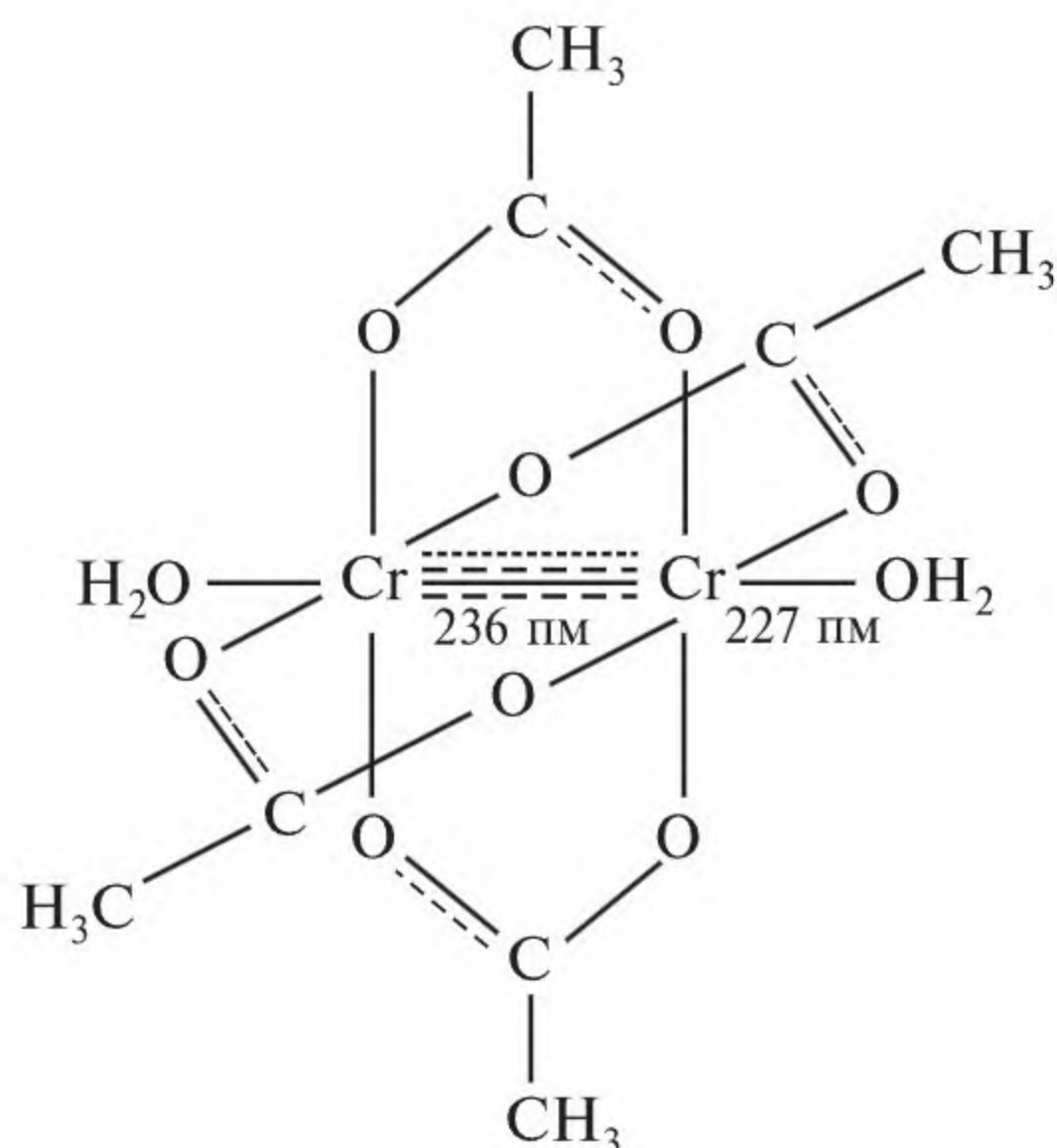
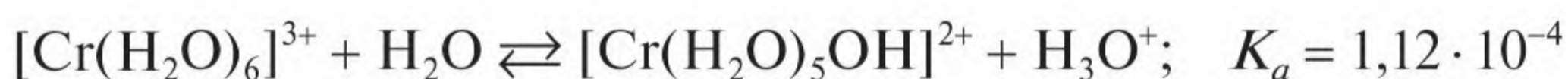


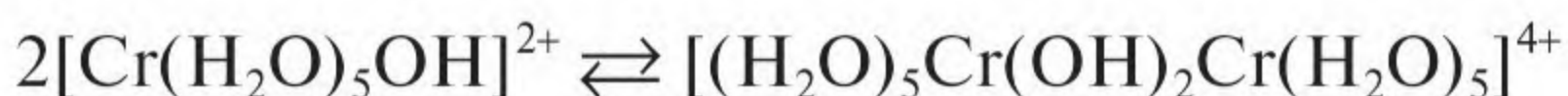
Рис. 13.5. Строение $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

Хром(II) образует много комплексов, в которых содержится кратная связь хром—хром. Так, при добавлении ацетат-ионов к раствору $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ получается устойчивый диамагнитный комплекс красного цвета — тетраацетатодиаквадихром, в котором присутствуют мостиковые ацетатные лиганды, а атомы хрома связаны непосредственно друг с другом четверной связью ($\sigma + 2\pi + \delta$) с образованием кластерной структуры (рис. 13.5). Аналогичное строение имеет желтый $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$, который получают взаимодействием $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ с уксусной кислотой.

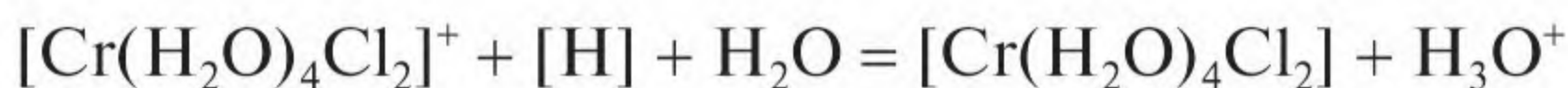
В разбавленных растворах сульфата хрома(III) или сульфата хрома(III)-калия содержатся аквакатионы хрома(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Эти ионы придают раствору характерную серо-синюю окраску; в концентрированных растворах возможно изменение окраски на зеленую, вызванное образованием сульфатных комплексов переменного состава. Аквакатион хрома(III) подвергается гидролизу, проявляя слабые кислотные свойства и переходя в гидроксоаквакатионы хрома(III):



Продукты гидролиза часто образуют многоядерные комплексы, например:



Поскольку степень окисления +III для хрома наиболее устойчива, соединения хрома(III) — слабые окислители и восстановители. Восстановление соединений хрома(III) возможно только под действием мощных восстановителей (например, атомарного водорода):



Хром(III) образует огромное число комплексов, для многих из которых получены различные изомеры. Высокая устойчивость этих комплексов обусловлена кинетической инертностью, характерной для d^3 -конфигурации в октаэдрическом поле лигандов. Так, для гексагидрата хлорида хрома(III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается гидратная изомерия. Основная форма этого соединения — темно-зеленый *транс*-изомер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Другие изомеры — серо-голубой $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и светло-зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — можно выделить при низких температурах (ниже 0°C либо $\sim 0^\circ\text{C}$ соответственно) путем насыщения водного раствора хлорида хрома(III) хлороводородом.

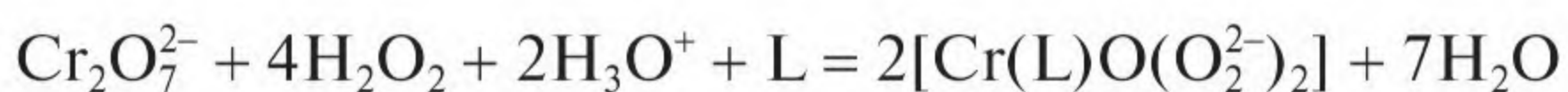
Большинство комплексов молибдена(III) и вольфрама(III) стабилизируются образованием кратных (обычно тройных) связей металл—металл (как, например в $(\text{RO})_3\text{M} \equiv \text{M}(\text{OR})_3$).

В степени окисления +IV хром образует довольно мало комплексных соединений. Достаточно стабильны фторо- и пероксокомплексы, такие как $[\text{CrF}_6]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$. Красно-коричневый комплекс $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ можно получить взаимодействием аммиачного раствора хромата аммония с пероксидом водорода.

Комплексы молибдена и вольфрама в степени окисления +IV более разнообразны, чем у хрома(IV). Для обоих металлов были получены галогенидные комплексные соединения, содержащие анионы $[\text{M}\text{Hal}_6]^{2-}$, а также большое число полиядерных (обычно трехъядерных) кластерных соединений, таких как, например, катион $[\text{M}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Кроме того, известно много комплексов этих металлов с органическими лигандами.

Степень окисления +V для хрома мало характерна. Тем не менее известны соединения, содержащие анион $[\text{CrO}_4]^{3-}$. Под действием воды они диспропорционируют с образованием соединений хрома(III) и хрома(VI). Действием пероксида водорода на щелочные растворы хроматов можно получить ионы $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$. Для молибдена и вольфрама были получены комплексные соединения, содержащие анионы $[\text{MoOX}_5]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, [\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$).

Наиболее интересные комплексные соединения хрома, молибдена и вольфрама в степени окисления +VI — пероксокомплексы. Так, качественная реакция на хром(VI) — это образование ярко-синего комплекса, имеющего состав $[\text{Cr}(\text{L})\text{O}(\text{O}_2^{2-})]$ (L — молекула органического растворителя, например, диэтилового эфира или пиридина):



Комплексы с монодентатными органическими лигандами, например пиридином $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, имеют форму пентагональной пирамиды (рис. 13.6, *a*). Бидентатные лиганды, такие как бипиридил $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$, образуют с Cr(VI) комплексы в форме пентагональной бипирамиды, в которых второй донорный атом азота находится в *транс*-по-

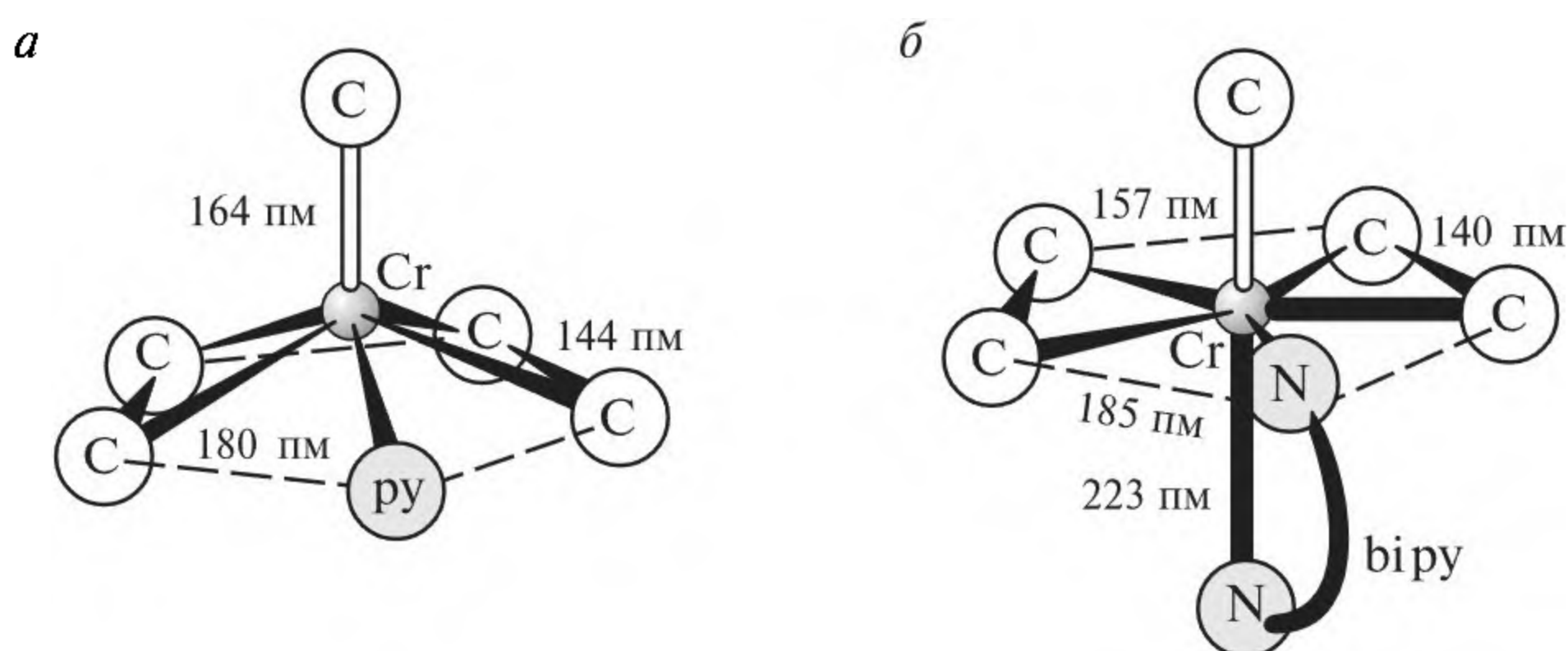


Рис. 13.6. Строение пероксокомплексов хрома(VI), содержащих молекулы пиридина *py* (а) и бипиридила *bipy* (б)

ложении к атому кислорода (рис. 13.6, б). Аналогичные комплексы характерны также для молибдена и вольфрама (однако в них $KЧ_M = 7$). Кроме того, был получен темно-красный анион $[Mo(O_2)_4]^{2-}$, в котором $KЧ_{Mo} = 8$.

13.4. Элементы группы VIB в природе и технике

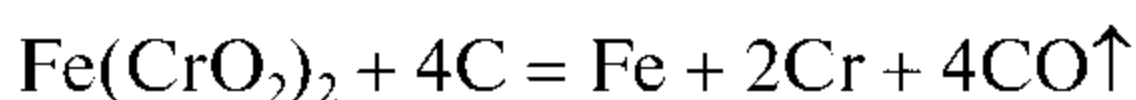
13.4.1. Природные формы

По распространенности в земной коре хром занимает 21-е место среди всех химических элементов (0,0190% по массе), а молибден и вольфрам — 39-е и 27-е места и их принято считать редкими.

В природе хром встречается в виде минералов хромита $(Cr_2^{III}Fe^{II})O_4$ (или $Fe(CrO_2)_2$) и крокоита $PbCrO_4$, молибден — почти исключительно в виде молибденита (дисульфида MoS_2), а вольфрам — в составе минералов вольфрамита $(Mn, Fe)WO_4$ и шеелита $CaWO_4$. Менее распространены минералы гюбнерит $MnWO_4$, повелит $CaMoO_4$, молибдошеелит $Ca(W, Mo)O_4$, ферберит $FeWO_4$.

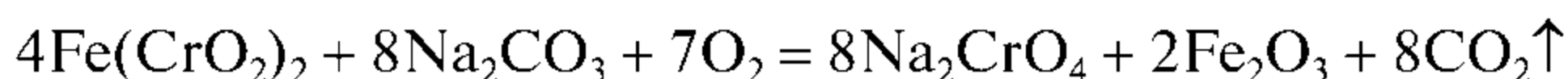
Примесь хрома придает окраску ряду драгоценных камней, таких как alexandrite, рубин, аквамарин и изумруд, а также уваровит $Ca_3Cr_2^{III}(SiO_4)_3$ из семейства гранатов.

Металлургическая переработка хромитовых руд позволяет получать (путем восстановительной плавки в электропечах) только сплав феррохром с содержанием хрома от 60 до 70%:



Этот сплав используется в черной металлургии; он также является сырьем для получения различных соединений хрома. Однако чаще

используют окислительный обжиг смеси хромита с Na_2CO_3 и доломитом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ при 1100–1200 °С:



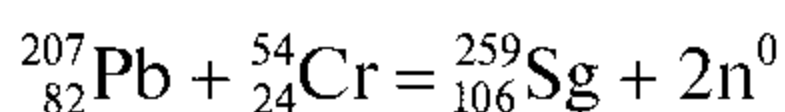
Образовавшийся Na_2CrO_4 выщелачивают водой. После очистки раствора из него либо выкристаллизовывают Na_2CrO_4 (или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), либо используют как сырье для получения других соединений хрома. Оксид хрома(III), необходимый для получения металлического хрома, получают восстановлением щелочного раствора Na_2CrO_4 с помощью серы при кипячении или в автоклавах (при 140–160 °С); иногда в качестве восстановителя используют уголь.

13.4.2. История открытия

Хром (*от греч.* «хрома» — цвет, что связано с интенсивной окраской его соединений) был открыт Вокленом²⁶ в 1797 г. при исследовании состава сибирской свинцовой руды, содержащей хромат свинца(II).

Название молибдена происходит *от греч.* «молюбдос» — вещество, оставляющее черную черту на бумаге¹⁵³ (свойство многих минералов молибдена, в том числе молибденита), а вольфрама — *от нем.* wolf — волк и raum — пена (название указывает на то, что примесь вольфрама в олове уменьшает его практический выход из-за образования большого количества шлаков). Оба элемента были последовательно открыты Шееле³¹ в 1778 и 1781 гг.

Сиборгий был впервые синтезирован в 1974 г. группой академика Флёрва¹⁵⁰ в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) путем облучения свинцовой мишени ядрами изотопа ^{54}Cr на циклотроне:



На два месяца позже в г. Беркли (Национальная лаборатория им. Лоуренса) был получен другой изотоп этого же элемента — ^{263}Sg — в результате другой ядерной реакции (при взаимодействии ^{249}Cf с ^{18}O и ^4N). Этот нуклид подвергается α -распаду до резерфордия, который (также испуская α -частицы) переходит в нобелий. Назван элемент в честь физика из Беркли Гленна Сиборга¹⁵⁴, который участвовал в открытии плутония и девяти других трансурановых элементов.

¹⁵³ В древности словом «молюбдос» называли свинец и любой другой мягкий черный минерал, которым можно было писать.

¹⁵⁴ СИБОРГ Гленн Теодор (1912–1999) — американский химик, первооткрыватель (совместно с Э. М. Макмилланом) нескольких трансурановых элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951).

13.4.3. Применение

Хром, молибден и вольфрам применяют в металлургии для изготовления специальных сталей. Феррохром используют для выработки особо твердых инструментальных сталей. Металлический вольфрам служит сырьем для приготовления ряда сплавов с повышенной износостойкостью (например, сплава победит с добавкой кобальта). Из тугоплавкого и нелетучего вольфрама делают нити накаливания электроламп.

Карбиды молибдена и вольфрама, которые обладают большой твердостью, применяются для изготовления высокопрочных инструментов.

Соединения хрома входят в состав минеральных красок; хромокалиевые квасцы используются в растворах для дубления кожи. Ферромагнитный оксид хрома(IV) применяют для изготовления магнитных лент, а соединения хрома(VI) — в качестве окислителей в органическом и неорганическом синтезе. Оксид хрома(III) входит в состав полирующих паст для металлов и сплавов.

Сплавы на основе молибдена обладают достаточно редким свойством: их температурный коэффициент расширения практически равен температурному коэффициенту расширения стекла. Благодаря этому они применяются для изготовления сложных конструкций, в которых металл сочетается со стеклом.

Дисульфид молибдена используют в качестве смазки.

13.4.4. Биологическое значение

Хром — важный микроэлемент, регулирующий многие обменные процессы в живых организмах. Содержание хрома в организме взрослого человека достигает 6 мг. Однако большие количества хрома опасны для живых существ.

Молибден включен в число десяти жизненно необходимых микроэлементов. К настоящему времени обнаружено семь молибденсодержащих ферментов, которые регулируют окислительно-восстановительные процессы в организме. Вероятно, это обусловлено способностью молибдена проявлять различные степени окисления, а также его большим сродством к кислороду (и образованием устойчивых оксокомплексов). Организм взрослого человека содержит ~0,02 г молибдена.

Биологическая роль вольфрама пока не установлена.

Сиборгий и продукты его распада радиоактивны, поэтому он опасен для здоровья.

Вопросы

13.1. Запишите электронные конфигурации атомов хрома, молибдена и вольфрама. В чем их отличие от конфигураций соответствующих элементов VIA-группы? Почему число электронов на валентном $(n-1)d$ -подуровне атомов Cr и Mo отличается от числа электронов в атоме W?

13.2. Объясните (с точки зрения строения атома), почему степень окисления +II устойчива для марганца и малоустойчива для хрома. Приведите примеры соответствующих соединений.

13.3. Укажите примерный состав следующих сплавов: а) нержавеющая сталь; в) ферровольфрам; б) ферромolibден; г) победит. Предложите способы их перевода в раствор.

13.4. Предложите способы вскрытия основных минералов хрома. Назовите остальные технически ценные металлы, которые содержатся в этих минералах.

13.5. Остаются ли хромсодержащие частицы в растворе после осаждения гидроксида хрома(III) из водного раствора его солей? Если да, то какие? При каких условиях происходит полное осаждение гидроксида хрома(III)?

13.6. Известно, что гидроксид хрома(III) — амфотерное соединение. Проиллюстрируйте это утверждение примерами реакций и справочными данными.

13.7. Изобразите геометрическую конфигурацию ионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (изополианионы хрома(VI) образуются при цепной конденсации мономерных единиц, которые соединяются вершинами).

13.8. Какие свойства соединений хрома(VI) проявляются в реакциях термического разложения дихромата и хромата аммония? Предложите способы перевода в водный раствор твердого продукта этих реакций.

13.9. Почему после инициирования термического разложения твердого $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раскаленной стеклянной палочкой реакция протекает без дальнейшего внешнего нагревания? Не прибегая к расчету, укажите знак энтропийного фактора этой реакции. Способствует ли такой энтропийный фактор протеканию реакции?

13.10. Составьте координационные формулы и названия всех возможных комплексных соединений состава $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3$ или 6 ; КЧ = 6). Какие из этих соединений будут гидратными изомерами?

13.11. В чем проявляется сходство химических свойств аквакатионов хрома(III), железа(III) и алюминия(III)? Есть ли между ними различия?

13.12. Укажите различия в строении и типах химической связи в следующих комплексах хрома(III): а) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; б) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$; в) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. При необходимости используйте для ответа справочные данные.

13.13. Используя справочные данные, приведите формулы веществ, имеющих следующие тривиальные и минералогические названия:

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| а) зелень Гинье; | д) хромовый купорос; |
| б) хромокалиевые квасцы; | е) хромоцен; |
| в) калиевый хромпик; | ж) крокоит; |
| г) хромовые шёниты; | з) магнезиохромит. |

Опишите состав так называемой хромовой смеси. Для чего эта смесь используется в лабораторной практике и на чем основано ее действие?

14 Элементы группы VIIБ (7): Mn, Tc, Re, Bh

14.1. Общая характеристика

14.1.1. Строение атомов. Изотопы

В VIIБ-группу (7-ю группу) Периодической системы Д. И. Менделеева входят марганец, технеций и рений, а также полученный относительно недавно (1976) в ядерных реакциях элемент 107 — борий. Его наиболее стабильный изотоп из полученных имеет период полураспада 17 с, поэтому здесь не рассматриваются.

Общая электронная формула верхнего энергетического уровня всех элементов VIIБ-группы: $(n - 1)d^5ns^2np^0$ (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Свойства атомов элементов группы VIIБ

	Mn	Tc	Re
Электронная формула	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Kr]4d ⁵ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Атомный радиус, пм	127	136	137
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	717	702	760
Электроотрицательность по Полингу	1,5	1,9	1,9
Электроотрицательность по Оллреду—Рохову	1,60	1,36	1,46

Марганец имеет один природный стабильный изотоп, а рений — два: ¹⁸⁵Re (37,40%), ¹⁸⁷Re (62,60%). Все изотопы технеция и бория радиоактивны. Самый долгоживущий изотоп технеция ⁹⁸Tc имеет период полураспада 4,2 · 10⁶ лет.

14.1.2. Свойства атомов

Так же как и в других группах переходных элементов, заметно (см. табл. 14.1) существенное отличие первого элемента от двух последующих (сходство которых вызвано эффектом лантанидного сжатия).

Максимальная степень окисления рассматриваемых элементов в соединениях равна номеру группы и составляет +VII, в карбонильных комплексах марганец, технеций и рений могут иметь отрицательные степени окисления (до –III). Наличие для марганца характерной степени окисления +II связано с высокой устойчивостью наполовину заселенного электронами $3d$ -подуровня. С возрастанием порядкового номера значения энергии ns - и $(n-1)d$ -подуровней сближаются, поэтому в соединениях технеция и рения реализуются более высокие степени окисления.

Для марганца наиболее устойчивы степени окисления +II и +IV. В степени окисления +II и +III марганец образует аквакатионы. В более высоких степенях окисления рассматриваемые элементы никогда не образуют аквакомплексов.

В ряду Mn–Tc–Re устойчивость высшей степени окисления возрастает. Так, перманганат-ион MnO_4^- проявляет сильные окислительные свойства, а перренат-ион ReO_4^- , а также пертехнат-ион TcO_4^- вполне устойчивы (и, соответственно, малоактивны). Низшие степени окисления элементов (нулевая и отрицательные) стабилизируются в кластерах, карбонилах и π -комплексах, например в карбонильных производных состава $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$.

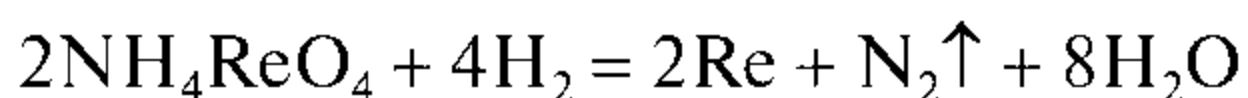
14.2. Простые вещества

14.2.1. Получение

Марганец получают из оксидного сырья методом алюминотермии или кремнийтермии. Полученный марганец, содержащий примеси, переводят в раствор серной кислотой и рафинируют электролизом водного раствора MnSO_4 . Кроме того, часто получают марганец в составе ферромарганца — сплава с железом, который содержит ~80% марганца и используется для легирования стали.

Технеций выделяют из продуктов распада ^{235}U (из отработанных тепловыделяющих элементов атомных электростанций). Кроме того, изотоп ^{99}Tc выделяют из продуктов нейтронного облучения металлического молибдена. Металлический Tc получают восстановлением NH_4TcO_4 или Tc_2S_7 с помощью водорода.

Рений извлекают из пылевых отходов цехов обжига полиметаллических руд, переводя его в растворимый перренат аммония. Металлический рений получают, восстанавливая перренат аммония водородом:



14.2.2. Физические свойства

Марганец, технеций и рений представляют собой блестящие металлы серого цвета, тяжелые и довольно хрупкие. Для марганца известно четыре аллотропные модификации, лишь одна из которых устойчива при обычной температуре. Значения температур плавления и кипения металлов в ряду Mn–Tc–Re увеличиваются (табл. 14.2). Марганец, по сравнению с другими переходными металлами, относительно легкоплавок, а рений, наоборот, один из наиболее тугоплавких простых веществ (он уступает по температуре плавления лишь вольфраму).

Таблица 14.2

Физические свойства марганца, технеция и рения

	Mn	Tc	Re
Т. пл., °С	1245	2200	3190
Т. кип., °С	2080	4600	5900
ρ, г/см ³	7,44	11,5	21,0

14.2.3. Химические свойства

При нагревании марганец взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом (рис. 14.1). При этом образуются бинарные соединения различного состава. Взаимодействие технеция и рения с теми же неметаллами (рис. 14.2) происходит несколько иначе и приводит к другим продуктам, поскольку для этих элементов легче реализуются более высокие степени окисления. Так, технеций и рений в атмосфере кислорода при 250–300 °С переходят в высшие оксиды M₂O₇, в то время как марганец в тех же условиях окисляется

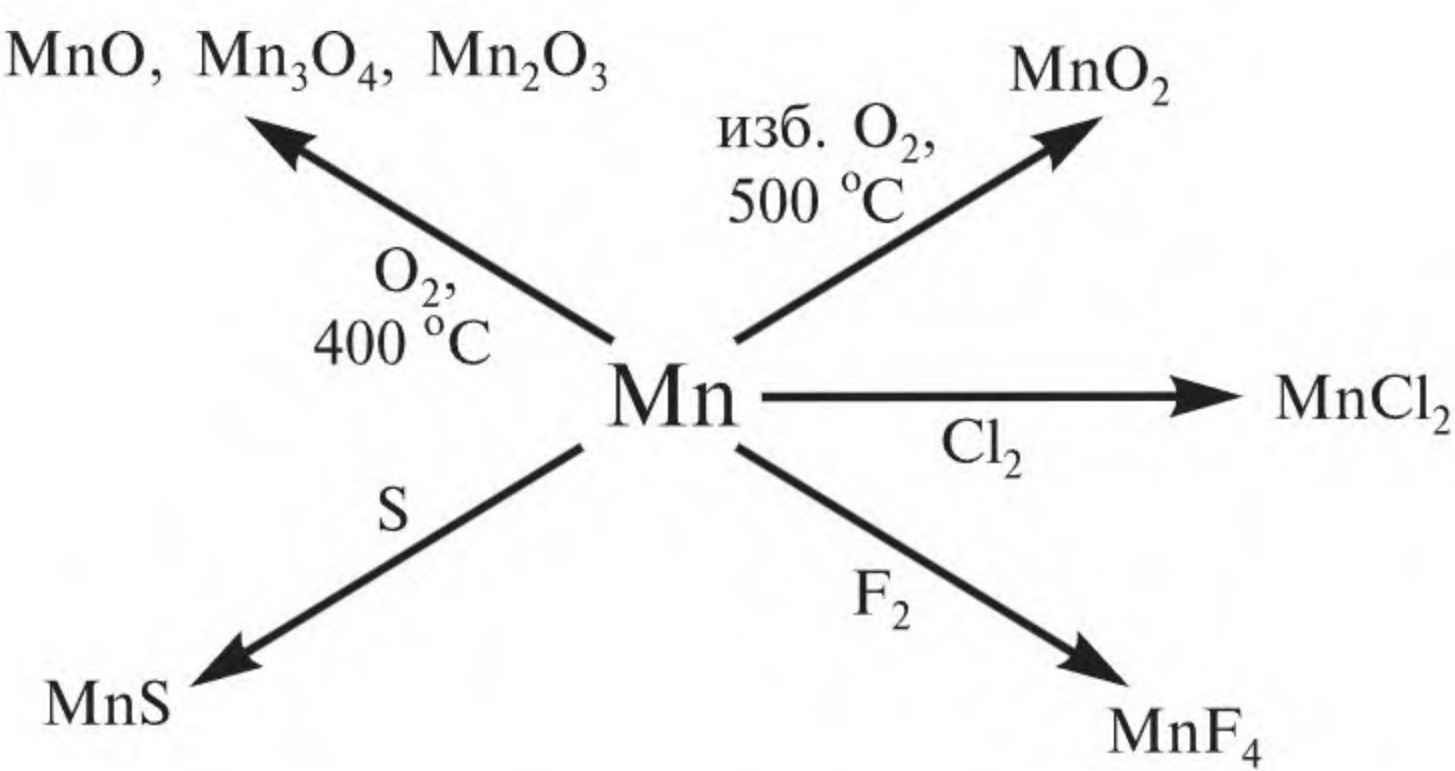


Рис. 14.1. Химические свойства марганца

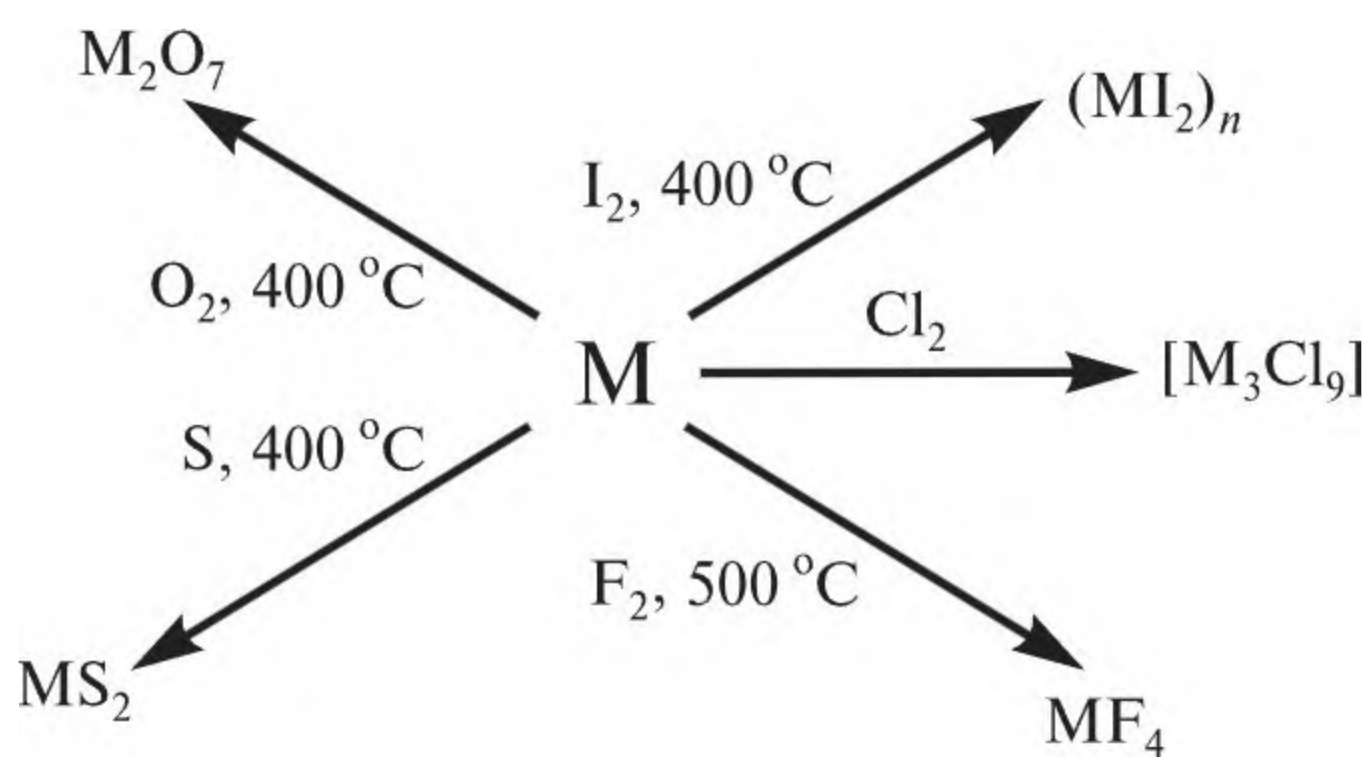


Рис. 14.2. Химические свойства технеция и рения

только до MnO_2 . При более высокой температуре ($\sim 1000^\circ C$) марганец в атмосфере кислорода образует тетраоксид димарганца(III)-марганца(II) ($Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$) со структурой шпинели. Особенно сильно различаются продукты реакции марганца и рения с галогенами. В случае марганца образуются соединения типа $MnCl_2$, MnF_4 . Технеций и рений же при взаимодействии с галогенами образуют кластерные производные, например Re_3Cl_9 (рис. 14.3) или $(ReI_2)_n$.

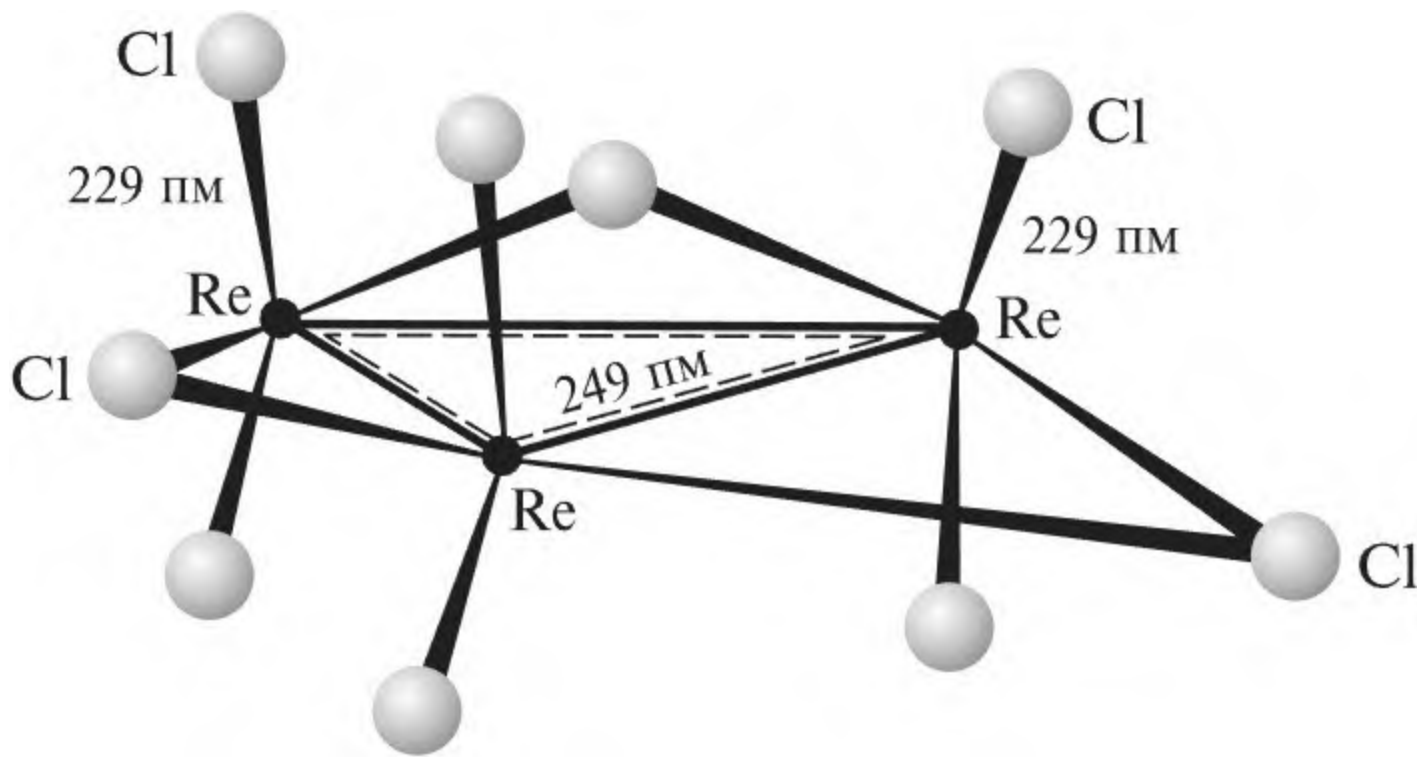


Рис. 14.3. Строение Re_3Cl_9

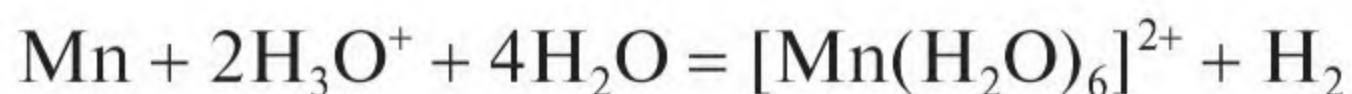
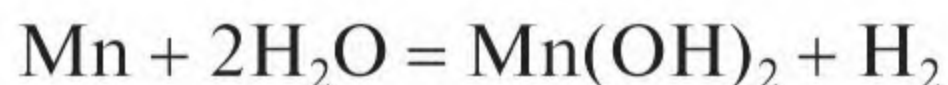
В электрохимическом ряду напряжений марганец находится значительно левее водорода, среди активных металлов; его свойства во многом похожи на свойства магния. Технеций и рений гораздо менее активны (табл. 14.3).

Таблица 14.3

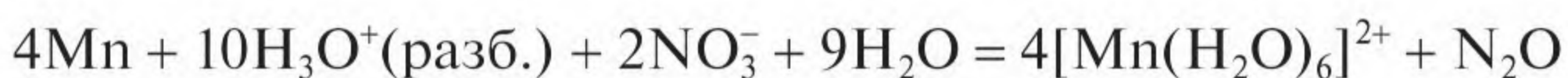
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для марганца, технеция и рения

Элемент	Mn	Tc	Re
$\varphi^\circ, В$	-1,192 (для Mn^{2+}/Mn)	0,369 (для ReO_4^-/Re)	0,472 (для TcO_4^-/Tc)

Марганец взаимодействует с водой (при нагревании), а также с кислотами-неокислителями с выделением водорода:



Исключение составляет ортофосфорная кислота, которая пассивирует марганец (так как на поверхности металла появляется пленка мало-растворимого ортофосфата марганца(II)). Кислоты-окислители также переводят марганец в раствор в виде $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; рений, расположенный в ряду напряжений правее водорода, в аналогичных условиях превращается в рениевую кислоту HReO_4 :

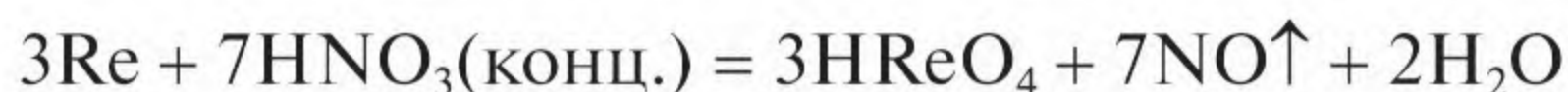


Рений — единственный металл, который способен при обычных условиях реагировать с пероксидом водорода, образуя при этом HReO_4 :

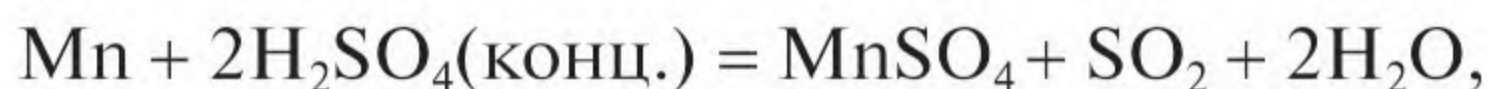


Эта реакция протекает необратимо благодаря тому, что рений катализирует процесс разложения пероксида водорода с выделением атомарного кислорода, который и окисляет металлический рений до перренат-иона.

Холодная концентрированная азотная кислота пассивирует все три металла; при нагревании металлы вступают с ней в реакцию, например:

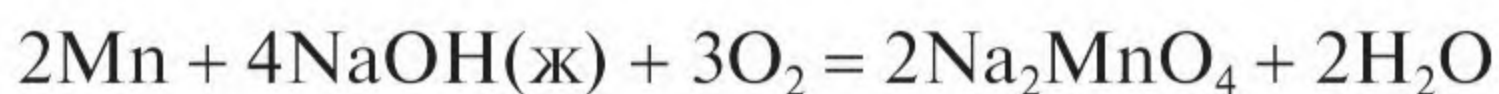


С концентрированной серной кислотой марганец также взаимодействует только при нагревании:



при этом в качестве примеси образуется H_2S .

В отсутствие окислителей марганец и рений не взаимодействуют ни с растворами, ни с расплавами щелочей. В присутствии кислорода реакции протекают с образованием, соответственно, манганатов и перренатов:



14.3. Соединения

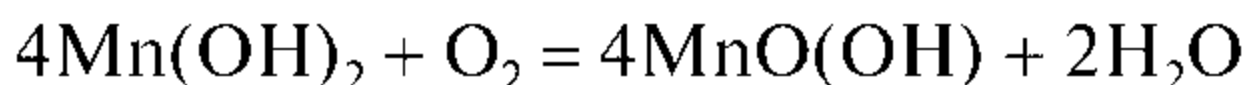
14.3.1. Кислородные соединения

Кислородные соединения в низких степенях окисления (+II и +III) образует только марганец. Известны оксид и гидроксид марганца(II), а также оксид и метагидроксид марганца(III) (табл. 14.4). При кипячении ReCl_3 в воде в отсутствие кислорода образуется черный $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; он неустойчив и быстро окисляется до ReO_2 . Низшие оксиды технеция не получены.

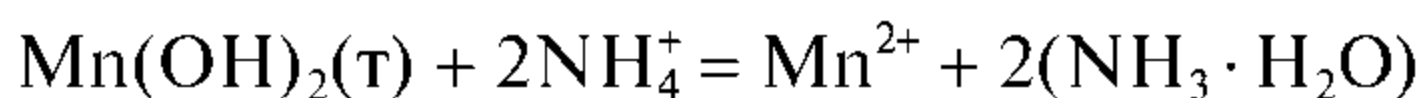
Зеленовато-черный монооксид марганца ($\text{MnO}_{1,00-1,045}$) имеет основной характер и проявляет свойства полупроводника. Его получают восстановлением других оксидов марганца водородом, а также при термическом разложении оксалата марганца:



Оксиду марганца(II) соответствует основной гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Этот малорастворимый гидроксид выделяется при взаимодействии растворимых солей марганца(II) со щелочами и на воздухе мгновенно окисляется до бурого $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который часто представляют в виде метагидроксида марганца(III) $\text{MnO}(\text{OH})$:



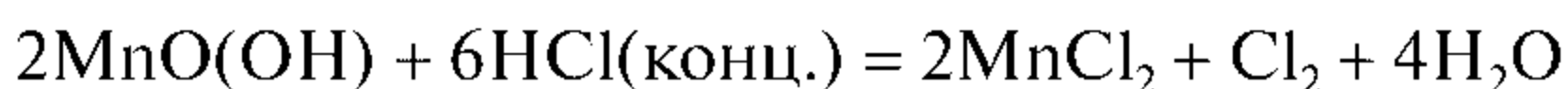
Чистый (т. е. не содержащий продуктов окисления) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ можно получить только в инертной атмосфере. Он переходит в раствор в присутствии солей аммония:



Для марганца(III) известны оксид и метагидроксид. Оксид марганца(III), как правило, образуется в виде гидрата $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при осторожном обезвоживании которого можно получить метагидроксид марганца $\text{MnO}(\text{OH})$, а затем Mn_2O_3 . Эти вещества можно перевести в раствор действием концентрированной кислоты, например:



Производные марганца(III) — достаточно сильные окислители. Примером может служить реакция



При нагревании любого оксида марганца на воздухе при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ образуется двойной оксид Mn_3O_4 (точнее, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) со структурой шпинели. Атомы Mn^{II} и Mn^{III} занимают, соответственно, тетраэдрические и октаэдрические пустоты в решетке из атомов кислорода. При этом для ближнего окружения Mn^{III} наблю-

дается заметное тетрагональное искажение, вызванное эффектом Яна–Теллера.

Диоксиды известны для всех трех элементов; соответствующий стехиометрический гидроксид марганца(IV) не получен, а для технеция и рения известны гидроксиды $\text{Tc}(\text{OH})_4$ и $\text{Re}(\text{OH})_4$ (см. табл. 14.4). Они образуются при восстановлении пертехнетатов и перренатов

Таблица 14.4

Кислородные соединения марганца, технеция и рения

Степень окисления	Mn^{155}	Tc	Re
+II	$\text{MnO}_{1,0-1,13}$ (черно-зеленый; основный оксид; т. пл. 1780 °C) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (бело-розовый; основный гидроксид; т. разл. 220 °C)	—	—
+III	Mn_2O_3 (бурый; т. разл. 940 °C) $\text{MnO}(\text{OH})$ (бурый; т. разл. 250 °C)	—	—
+IV	MnO_2 (черный; амфотерный оксид; т. разл. 530 °C) —	TcO_2 (черно-коричневый; т. разл. 1100 °C) $\text{Tc}(\text{OH})_4$ (черно-коричневый; разлагается при нагревании)	ReO_2 (серо-черный; т. разл. 850 °C) $\text{Re}(\text{OH})_4$ (черно-коричневый; т. разл. 400 °C)
+VI	— MnO_4^{2-} (зеленый; малоустойчив)	TcO_3 (красный; малоустойчив)	ReO_3 (темно-красный; т. пл. 160 °C; т. разл. 300 °C, в вакууме)

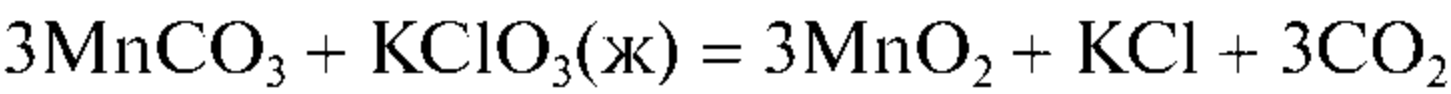
¹⁵⁵ К весьма распространенным оксидам марганца относится также черно-коричневый $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ с температурой плавления 1567 °C.

Окончание табл. 14.4

Степень окисления	Mn	Tc	Re
+VII	<div>Mn₂O₇ (зелено-красный¹⁵⁶ (ж) либо черный (т); кислотный оксид; т. пл. 6 °С; при комнатной температуре взрывоопасен; т. разл. 55 °С)</div> <div>HMnO₄ (фиолетовый раствор (до 20% по массе); сильная кислота; разлагается при комнатной температуре)</div>	<div>Tc₂O₇ (светло-желтый; кислотный оксид; т. пл. 119,5 °С; т. разл. 260 °С)</div> <div>HTcO₄ (красные кристаллы; сильная кислота; т. разл. 160 °С)</div>	<div>Re₂O₇ (светло-желтый; кислотный оксид; т. пл. 302 °С; т. кип. 359 °С; т. разл. 600 °С)</div> <div>HReO₄ (H₄Re₂O₉) (бесцветные кристаллы; сильная кислота; т. разл. 160 °С)</div>

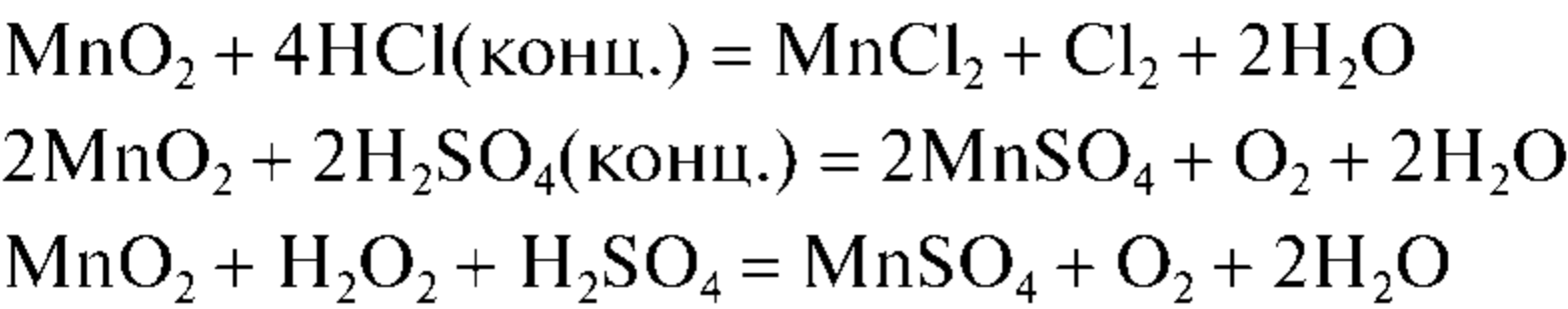
цинком в солянокислом растворе. Оба соединения легко теряют воду, превращаясь в соответствующие диоксиды.

Высокоустойчивый оксид марганца(IV) MnO₂ образуется в результате многих химических реакций. В лаборатории его получают разнообразными способами, например взаимодействием карбоната марганца(II) с расплавом хлората калия:



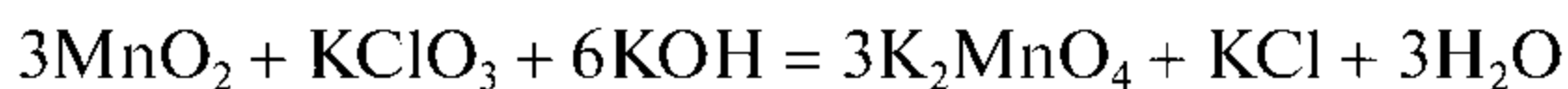
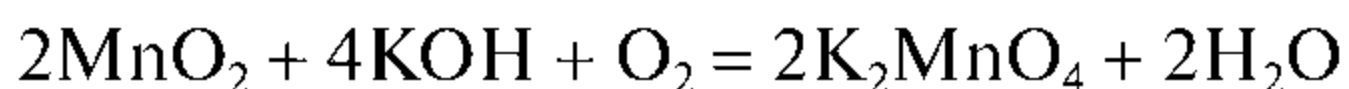
Очень удобен способ получения аморфного MnO₂ с повышенной реакционной способностью (и малыми размерами твердых частиц), основанный на фотолизе раствора высшего оксида марганца (Mn₂O₇) в четыреххлористом углероде.

Диоксид марганца не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами. В то же время Mn(IV) способен образовывать соединения катионного и анионного типа (например, MnF₄ и K₂[MnF₆]), поэтому этот оксид считается амфотерным. Он может служить как восстановителем, так и окислителем. Окислительные свойства MnO₂ проявляет наиболее активно в кислой среде, например:



¹⁵⁶ Гептаоксид димарганца — единственный оксид этого элемента, существующий при обычных условиях в жидком агрегатном состоянии. Он представляет собой маслянистую жидкость, зеленую в отраженном свете и красную в проходящем.

Восстановительные свойства MnO_2 выражены в меньшей степени и проявляются только в расплавах щелочей, например:



Оксид марганца(IV) обладает высокой каталитической активностью. Так, добавление MnO_2 ускоряет разложение пероксида водорода (с выделением O_2), термическое разложение хлората калия, окисление многих органических веществ.

Прокаливание MnO_2 приводит к его термическому разложению с образованием марганцевой шпинели ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) и выделением кислорода.

Диоксид технеция — конечный продукт прокаливания других оксидов этого элемента при высокой температуре.

Диоксид рения термически неустойчив и при 900°C диспропорционирует с образованием Re_2O_7 и металла.

Рений образует довольно устойчивый оксид ReO_3 . Этот оксид получают восстановлением Re_2O_7 , например с помощью CO . Он не реагирует с водой и разбавленными растворами кислот и щелочей, но при кипячении в концентрированных растворах щелочей диспропорционирует с образованием ReO_4^- и ReO_2 .

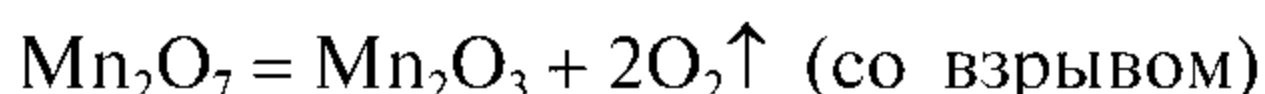
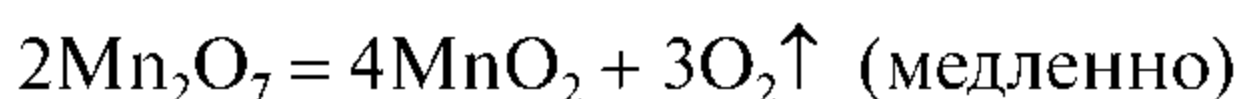
Оксид, который отвечал бы степени окисления +VI, в случае марганца отсутствует; известны только соответствующие соли — манганаты, которые устойчивы в сильнощелочной среде.

В степени окисления +VII все три рассматриваемых элемента образуют оксиды и соответствующие им сильные кислоты, однако свойства этих соединений заметно различаются. Оксид марганца(VII) и соответственно HMnO_4 — очень сильные окислители. Аналогичные оксиды технеция и рения и отвечающие им кислоты вполне устойчивы и не проявляют заметных окислительных свойств.

Оксид марганца(VII) можно получить взаимодействием перманганата калия с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре:

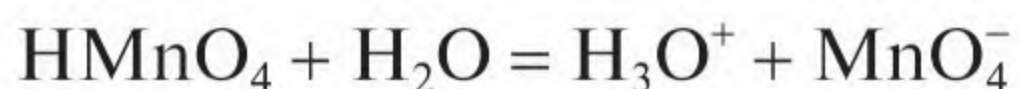


Соединения марганца(VII) весьма чувствительны к детонации (даже при попадании одной капли серной кислоты на твердый перманганат калия происходит взрыв). Оксид марганца(VII) при температуре выше 55°C начинает разлагаться с выделением кислорода, а при 95°C взрывается:

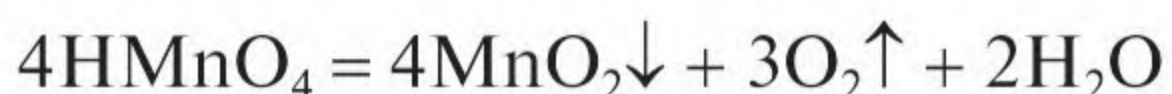


Растворы Mn_2O_7 наиболее устойчивы в неводных средах (например, в CCl_4 этот оксид безопасен).

При взаимодействии Mn_2O_7 с водой образуется неустойчивая сильная марганцовая кислота HMnO_4 , которая подвергается необратимому протолизу:



В концентрированных (более 20%) растворах HMnO_4 разлагается с выделением кислорода и образованием диоксида марганца:



Перманганат-ионы проявляют сильные окислительные свойства в водном растворе при любых значениях pH, однако в наибольшей степени их окислительные свойства выражены в кислой среде.

На примере оксидов и гидроксидов марганца подтверждается известная закономерность изменения свойств соединений при увеличении степени окисления центрального атома. Так, оксид и гидроксид марганца(II) имеют основной характер, а оксид и метгидроксид марганца(III) амфотерны; диоксид марганца MnO_2 также относят к амфотерным. В степени окисления +VI марганец образует манганаты (соли неизвестной в свободном состоянии марганцовистой кислоты), а в степени окисления +VII марганец входит в состав сильной кислоты HMnO_4 . Таким образом, свойства соединений марганца по мере возрастания степени окисления от +II до +VII изменяются от основных и восстановительных (для MnO , $\text{Mn}(\text{OH})_2$) до амфотерных (MnO_2), а затем кислотных и окислительных (для манганатов и особенно производных марганца(VII) — Mn_2O_7 , HMnO_4 , KMnO_4).

14.3.2. Сульфиды

С серой марганец, технеций и рений образуют существенно меньше соединений, чем с кислородом. Они существуют только для элементов в наиболее устойчивых степенях окисления (более низких для марганца, более высоких для технеция и рения).

Для марганца наиболее устойчив сульфид MnS , который существует в нескольких формах разных цветов (из них наиболее стабильная модификация — зеленая). Бледно-розовый (телесный) труднорастворимый сульфид марганца MnS осаждается под действием сульфида натрия. После осаждения MnS быстро окисляется до бурого $\text{MnO}(\text{OH})$.

Соединение MnS_2 имеет структуру пирита и состоит из катионов Mn^{2+} и анионов S_2^{2-} . При нагревании оно разлагается на MnS и серу.

Соединения технеция и рения того же состава содержат четырехзарядные катионы Re^{4+} и анионы S^{2-} . Эти сульфиды получают при термическом разложении M_2S_7 — наиболее устойчивых сульфидов технеция и рения при комнатной температуре.

14.3.3. Комплексные соединения

Марганец, технеций и рений образуют большое количество комплексных соединений, в том числе карбонилы и ацидокомплексы.

Золотисто-желтые карбонильные комплексы марганца получают восстановлением MnI_2 (например, с помощью LiAlH_4) в присутствии CO при повышенном давлении. Аналогичные бесцветные соединения технеция и рения образуются при нагревании их высших оксидов с CO (также под давлением). Соотношение металл:лиганд в этих комплексах составляет 1:5. Мономерные соединения должны быть парамагнитны (поскольку содержат 17 валентных электронов), но экспериментально было показано наличие у комплекса диамагнитных свойств; это указывает на димерную структуру $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$. Действительно, методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что два фрагмента $\text{M}(\text{CO})_5$ соединены связью металл—металл (рис. 14.4). Все три карбонила — летучие твердые вещества; они плавятся при температуре 154, 160 и 177 °С для $\text{M} = \text{Mn}$, Tc и Re соответственно. Существует большое количество производных карбониллов марганца, технеция и рения, например уникальные частицы $[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$, в которых формальная степень окисления металла равна –III.

Соединения технеция и рения в степени окисления +II очень немногочисленны и представлены в основном комплексами с арсинами и фосфинами. Для комплексов марганца, напротив, эта степень окисления наиболее типична, что обусловлено устойчивостью d^5 -конфигурации в слабом октаэдрическом поле. С лигандами сильного поля марганец(II) образует низкоспиновые комплексные соединения (также имеющие геометрию октаэдра), например синий циа-

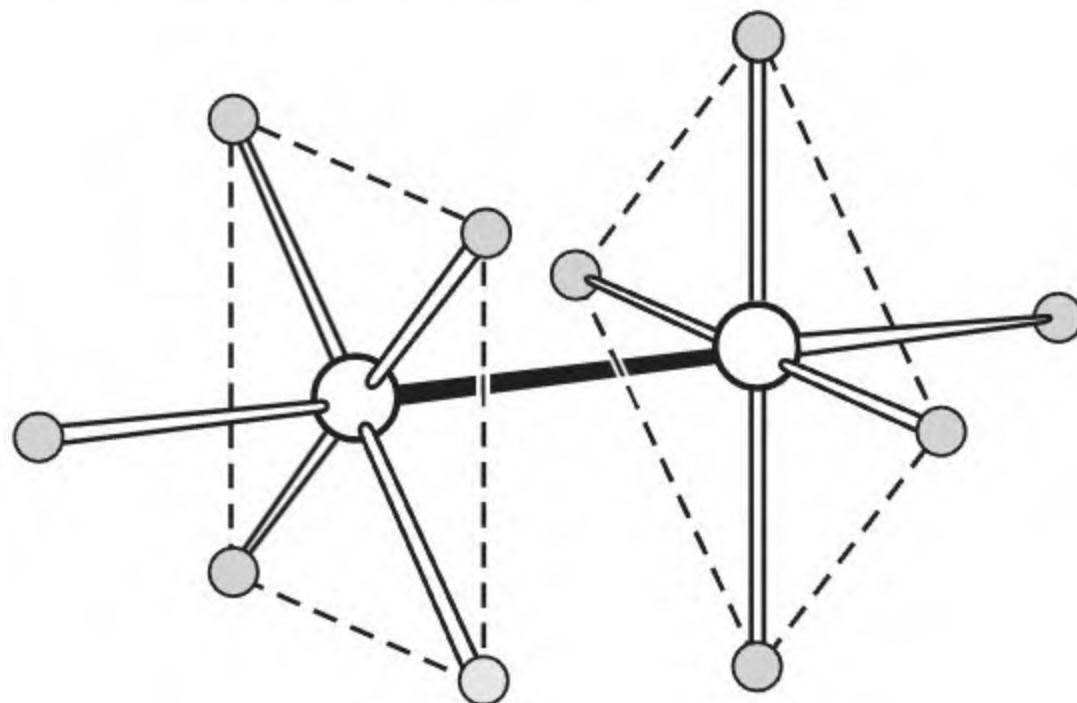
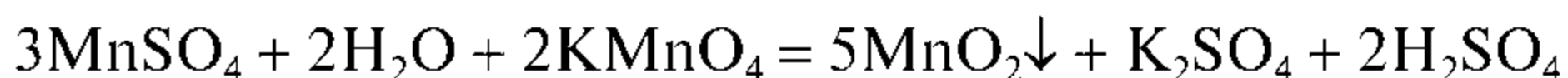


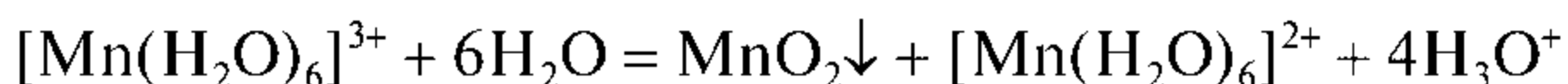
Рис. 14.4. Строение кластеров $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$; $\text{M} = \text{Mn}$, Tc , Re
(длина связи Mn—Mn равна 293 пм, Tc—Tc — 304 пм, Re—Re — 302 пм)

нидный комплекс $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Остальные комплексы марганца(II) — парамагнитные и высокоспиновые (например, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(NCS)_6]^{4-}$). Галогенидные комплексные соединения марганца(II) состава $[MnHal_4]^{2-}$ имеют более интенсивную окраску по сравнению с октаэдрическими комплексами. Известен также структурный аналог ферроцена — бис(циклопентадиенил)марганец.

В растворах солей марганца(II) присутствует аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, который подвергается протолизу в незначительной степени ($K_a = 2,57 \cdot 10^{-11}$). Этот катион очень устойчив и проявляет восстановительные свойства только в присутствии сильных окислителей, например:



Почти все комплексы марганца(III) — октаэдрические и высокоспиновые. Аквакатион марганца(III) в водном растворе неустойчив и подвергается дисмутации с образованием диоксида марганца и аквакатиона марганца(II):



Степень окисления +III стабилизируется в присутствии О-донорных лигандов, таких как сульфат-, фосфат-, оксалат-ионы. Соответствующие комплексы получают окислением соединений марганца(II) или восстановлением перманганата калия. При окислении ацетата марганца(II) перманганатом калия в ледяной уксусной кислоте образуется красно-коричневый основной ацетат марганца(III), содержащий катионы $[Mn_3O(CH_3COO)_6]^+$ — такие же, как в аналогичном соединении алюминия.

Наиболее важный низкоспиновый комплекс марганца(III) — темно-красный $[Mn(CN)_6]^{3-}$, который образуется при пропускании воздуха через водный раствор, содержащий катионы марганца(II) и цианид-ионы.

Мономерные комплексные соединения технеция и рения в степени окисления(III) немногочисленны (известен, например, $[Re(NCS)_6]^{3-}$); все они легко окисляются. Однако при наличии связей металл—металл, кратность которой часто превышает единицу, степень окисления +III оказывается достаточно стабильной. Например, вполне устойчивы галогениды технеция(III) и рения(III), которые представляют собой трехмерные кластеры (см. рис. 14.3). Галогенидные комплексы рения(III) содержат анионы двух типов — $[Re_3X_{12}]^{3-}$ и $[Re_2X_8]^{2-}$. В обоих анионах имеются кратные связи металл—металл. В октахлородиренатном(III) анионе (рис. 14.5) содержится четверная ($\sigma + \pi + \pi + \delta$)-связь Re—Re. Технеций образует устойчивый ион $[Tc_2X_8]^{3-}$, в котором

атом технеция формально имеет дробную степень окисления.

Высшая степень окисления марганца в комплексных соединениях равна +IV. Мономерные комплексы, такие как $K_2[MnX_6]$ (где $X = F^-$, Cl^- , IO_3^- или CN^-), немногочисленны. Более известны ди- и полимерные соединения с мостиковыми атомами кислорода. Для аналогичных соединений технеция и рения образование связей металл—металл не характерно; их комплексы обычно представляют собой момеры, например $[MHal_6]^{2-}$ ($M = Tc, Re$).

Марганец в степени окисления +V встречается крайне редко, однако эта степень окисления вполне устойчива для технеция и рения. Примерами могут служить анионы состава $[MF_6]^-$, $[MOCl_5]^{2-}$ и $[MOHal_4]^-$ ($Hal = Cl, Br, I$).

Для рения(VI) наиболее устойчивы фторо- и оксосоединения, например $K_2[ReF_8]$ (координационный полиэдр — квадратная антипризма) или $K[ReOF_5]$.

И технеций, и рений в своей наиболее устойчивой степени окисления (+VII) образуют очень мало комплексов. Наиболее известны бесцветные гидридные соединения K_2MnH_9 , которые образуются при восстановлении пертехнетатов и перренатов калием в водном растворе этилендиамина и содержат ионы $[MnH_9]^{2-}$, имеющие форму трехшапочной тригональной призмы.

14.3.4. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

Наиболее устойчивая степень окисления марганца в кислой среде равна +II. Соединения марганца(VII) — сильные окислители (рис. 14.6). В то же время в щелочной среде наиболее устойчив оксид марганца(III), а окислительные свойства перманганат-ионов выражены в меньшей степени.

Перманганаты можно получить в водных растворах окислением солей марганца(II) с помощью таких сильных окислителей, как PbO_2 или $NaBiO_3$, а также электролитическим окислением манганатов.

Одно из характерных свойств перманганатов — сильная зависимость состава продуктов их восстановления от среды раствора. Так, в кислой среде образуется катион Mn^{2+} , в сильнощелочной среде — MnO_4^{2-} , а в нейтральной, слабокислотной и слабощелочной среде — MnO_2 .

Манганат(VI)-ионы устойчивы только в сильнощелочной среде. При сильном разбавлении (или при подкислении) раствора манга-

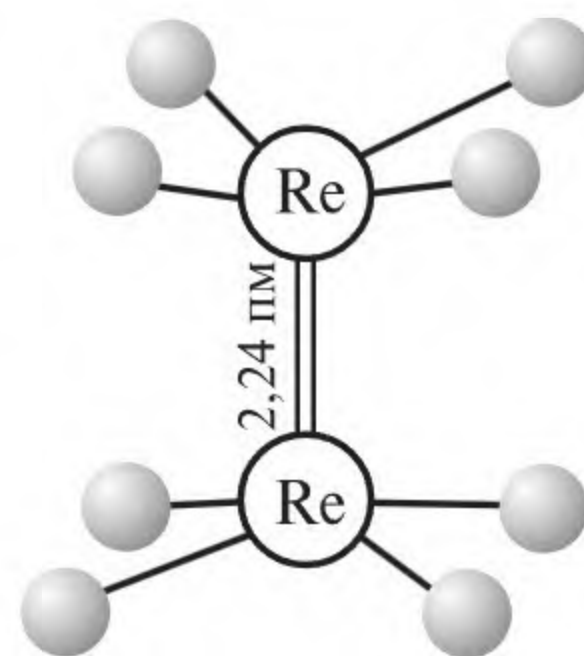


Рис. 14.5. Строение $[Re_2Cl_8]^{2+}$

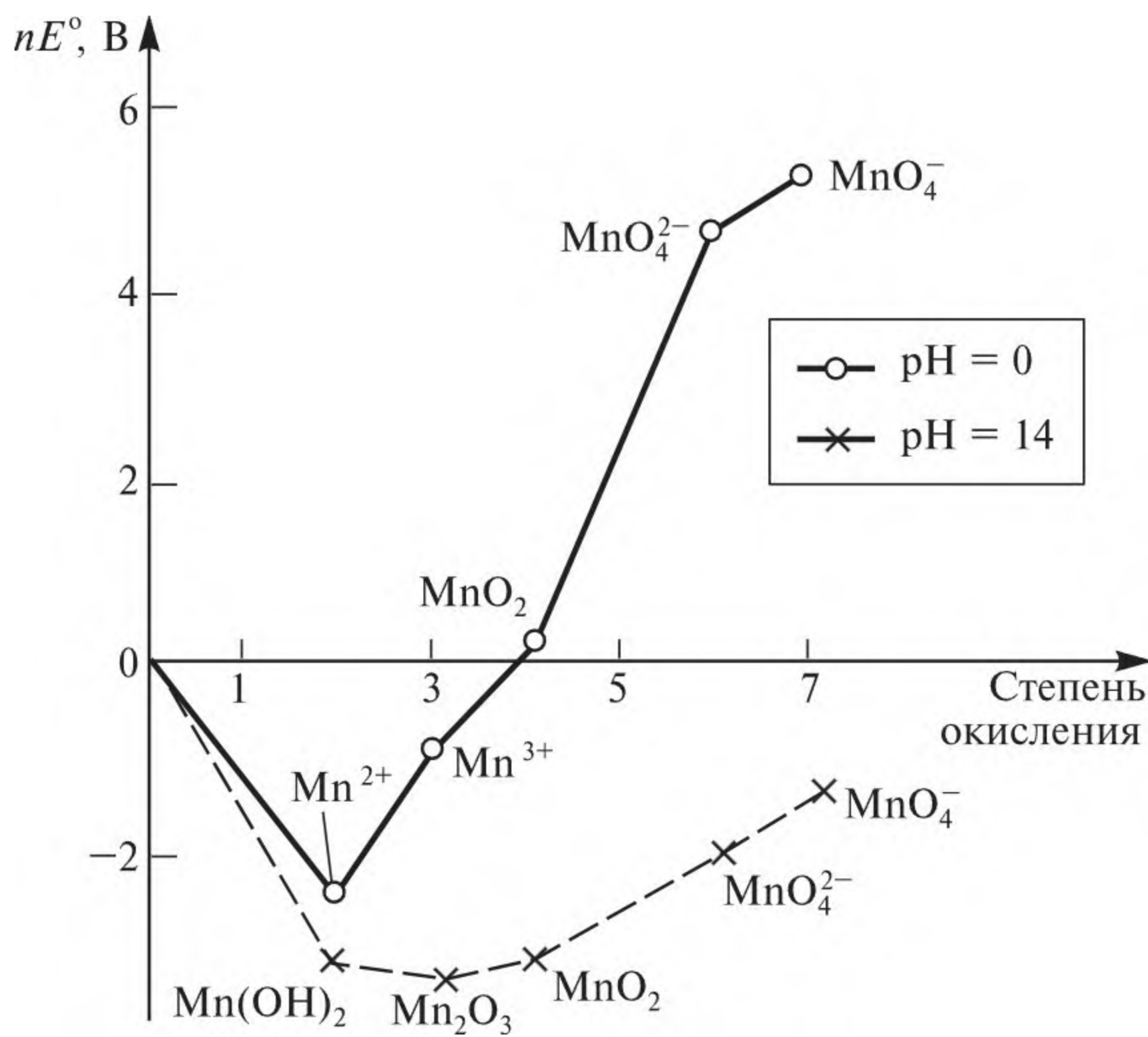


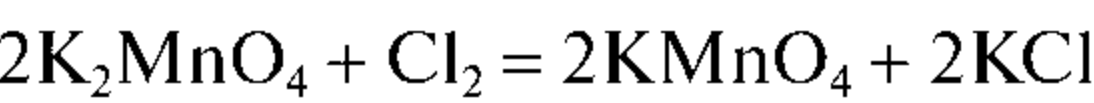
Рис. 14.6. Диаграмма Фроста для марганца

наты диспропорционируют с образованием MnO_2 и перманганат-ионов MnO_4^- :



Поэтому манганаты получают сплавлением диоксида марганца с окислителями (например, с KNO_3 или с Na_2O_2) в присутствии щелочи.

Манганат-ион проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, например, они окисляют сероводород и восстанавливают хлор:



При восстановлении перманганат-ионов водным раствором сульфита натрия на холоду можно получить ярко-синий тетраоксоманганат(V) (так называемый гипоманганат). Этот анион крайне неустойчив и легко диспропорционирует.

Используя диаграмму Фроста (см. рис. 14.6), можно обнаружить, что к диспропорционированию склонен также катион марганца(III).

14.4. Элементы группы VIIБ в природе и технике

14.4.1. Природные формы

По распространенности на Земле марганец занимает 14-е место среди всех элементов, а среди всех *d*-элементов — третье, уступая только железу и титану (общее содержание Mn в земной коре составляет около 0,085%).

Важнейшие минералы марганца — пиролюзит MnO_2 , гаусманит $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4$, манганит $\text{MnO}(\text{OH})$, родохрозит MnCO_3 , гюбнерит MnWO_4 , вольфрамит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, псиломелан $\text{BaMn}^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{IV}}\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ и литиофилит LiMnPO_4 .

Рений по распространенности на Земле занимает 81-е место среди всех элементов. Это редкий и рассеянный элемент. Его единственный собственный минерал джезказганит $\text{Cu}^{\text{I}}\text{ReS}_4$ не имеет промышленного значения. Для добычи рения используют те запасы, которые содержатся в качестве примеси в молибдените MoS_2 .

Технеций в природе встречается в ничтожных количествах в урановых рудах. Это радиоактивный элемент, не имеющий стабильных изотопов.

14.4.2. История открытия

Соединения марганца еще в Средние века применяли в ремесленной практике, например в стеклоделии. Крайне редкие элементы технеций и рений, предсказанные Д. И. Менделеевым (под названиями «экамарганец» и «двимарганец» соответственно) были обнаружены только в XX в. Технеций — первый элемент, который сначала был получен в ядерном реакторе, а уже потом найден в природе. Несмотря на это, в настоящее время технеций производится и применяется в значительных количествах.

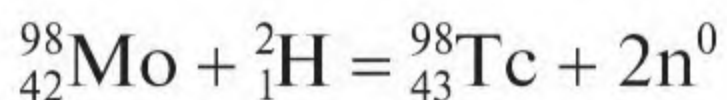
Марганец был открыт Шееле³¹ и выделен в чистом виде Ганом³² в 1774 г. Название элемента происходит *от греч.* «манганес» — очищающий, что связано с осветляющим действием пиролюзита в процессе варки стекла.

Рений открыли немецкие химики Ноддак¹⁵⁷ и Такке¹⁵⁸ в 1925 г. Название элемента происходит *от лат.* Rhenus — Рейн (в честь крупнейшей реки в Германии).

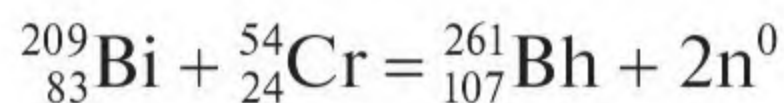
¹⁵⁷ НОДДАК Вальтер Карл Фридрих (1893–1960) — немецкий физико-химик. Известен работами в области геохимии редких и рассеянных элементов.

¹⁵⁸ ТАККЕ Ида (1896–1978) — немецкий физико-химик. Основные исследования посвящены геохимии редких и рассеянных элементов. Совместно с мужем Вальтером Ноддаком открыла (1925–1928) новый химический элемент — рений.

Технеций (*от греч.* «текнетос» — искусственный) был впервые получен в 1937 г. Сегре¹⁰⁶ и Перье¹⁵⁹ в результате ядерной реакции



Борий был получен (1976) группой академика Флёрова¹⁵⁰ при бомбардировке мишени из висмута ядрами атома хрома:



Этот элемент назван в честь датского физика Нильса Бора¹⁶⁰.

14.4.3. Применение

Марганец широко применяется в черной металлургии. Присутствие марганца придает сталям твердость. Этот металл связывает избыток серы, придающей стали хрупкость, а также кислород, что способствует уменьшению пустот и пор.

Диоксид марганца — основной компонент сухих батарей, а также катализатор многих реакций, как органических, так и неорганических. Перманганат калия применяется в качестве антисептика в медицине, окислителя в неорганических и органических синтезах, а также реагента в аналитической химии (при использовании метода перманганатометрии).

Большая часть добываемого рения используется как основной компонент катализаторов. Технеций применяют для диагностики в медицине.

14.4.4. Биологическое значение

Марганец — важный в биохимическом отношении элемент, который способствует эффективному усвоению витамина В₁, железа и меди, а также входит в состав многих ферментов и регулирует деятельность поджелудочной железы. В органах и тканях взрослого человека содержится ~0,02 г марганца.

Перманганат калия широко используют в лечебных целях. Это соединение оказывает на белки окислительное и коагулирующее действие, что обуславливает его бактерицидные и ранозаживляющие свойства. Сульфат и хлорид марганца(II) используют для лечения

¹⁵⁹ ПЕРЬЕ Карло (1886–1948) — итальянский минералог.

¹⁶⁰ БОР Нильс Хенрик Давид (1885–1962) — датский физик. Впервые предложил квантово-химические модели атома водорода и других элементов, ввел понятия главного и побочного квантовых чисел. Лауреат Нобелевской премии по физике (1922).

анемии. При больших кровопотерях применяют соединения Mn(II) в сочетании с солями Cu(II) и Co(II) .

Сведения о биологической роли технеция и рения отсутствуют.

Вопросы

14.1. В чем проявляется некоторое сходство химических свойств марганца и хрома? Ответ проиллюстрируйте примерами соединений обоих элементов в низшей, промежуточных и высшей степенях окисления.

14.2. Приведите примеры веществ и реакций, в которых проявляется сходство свойств соединений марганца(II) с соединениями железа(II), кобальта(II) и никеля(II).

14.3. Пользуясь справочной и учебной литературой, покажите наличие вторичной периодичности свойств у элементов VIIБ-группы.

14.4. В одну пробирку поместили опилки марганца, а в другую — рения; затем в обе пробирки добавили концентрированный раствор пероксида водорода. Запишите уравнения всех реакций.

14.5. Как изменяются кислотно-основные свойства соединений марганца, прежде всего оксидов, при возрастании его степени окисления? Какие продукты могут образоваться при взаимодействии различных оксидов марганца с хлороводородной кислотой? Приведите примеры соединений марганца, проявляющих основные и кислотные свойства.

14.6. Предложите способы химического растворения (вскрытия) любых пяти распространенных минералов марганца (например, пиролюзита, гаусманита, родохрозита и др.).

14.7. Опишите способы получения гидроксида марганца(II) в условиях, препятствующих его окислению. Какова протолитическая функция этого соединения? Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

14.8. Используя метод валентных связей и теорию кристаллического поля, определите геометрическое и электронное строение ионов MnO_4^- , MnO_4^{2-} и MnO_4^{3-} . Укажите окраску этих ионов. Обладают ли они магнитным моментом? Объясните, почему перманганат-ион (Mn^{VII} , электронная конфигурация d^0) имеет окраску, а гексагидроксоскандат(III)-ион (Sc^{III} , d^0) бесцветен.

14.9. Составьте уравнения реакций дисмутации ионов MnO_4^{2-} и Mn^{3+} в кислой среде и подтвердите расчетом возможность самопроизвольного протекания обеих реакций в стандартных условиях.

14.10. В промышленности перманганат калия получают двухстадийным способом. Вначале проводят окислительное сплавление смеси пиролюзита и поташа на воздухе. Образующийся манганат калия выщелачивают из плава концентрированным раствором гидроксида калия. Затем раствор подвергают электролизу, в ходе которого на аноде образуется перманганат-ион, на катоде — водород. Составьте уравнения реакций, протекающих на обеих стадиях описанного процесса. Предложите способ выделения необходимого продукта (KMnO_4) из конечного раствора анодного пространства электролизера.

14.11. При введении сероводорода в раствор перрената калия (при $\text{pH} < 7$) выпадает черный осадок, который растворяется при действии азотной кислоты. Почему возможность образования этого осадка и его перехода в раствор нельзя оценивать по значению ПР?

15

Элементы групп VIIIБ (8–10):
Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os,
Ir, Pt, Hs, Mt, Ds

15.1. Общая характеристика

15.1.1. Строение атомов. Изотопы

В VIIIБ-группу Периодической системы Д. И. Менделеева входят три триады элементов: в четвертом периоде — железо, кобальт и никель (семейство железа), в пятом периоде — рутений, родий и палладий (легкие металлы семейства платины) и в шестом периоде — осмий, иридий и платина (тяжелые металлы семейства платины). К этой же группе следует отнести искусственно полученные методами ядерного синтеза элементы 108, 109 и 110 — хассий, мейтнерий и дармштадтий. Однако сведения об их химических свойствах пока отсутствуют. Д. И. Менделеев поместил по три элемента из каждого периода в VIIIБ-группу, подчеркнув их сходство друг с другом. С учетом электронного строения этих элементов группа была разделена на три подгруппы, которые получили номера VIIIБ0, VIIIБ1 и VIIIБ2 или 8, 9 и 10 соответственно.

Таблица 15.1

Свойства атомов элементов семейства железа

	Fe	Co	Ni
Электронная формула	[Ar]4s ² 3d ⁶	[Ar]4s ² 3d ⁷	[Ar]4s ² 3d ⁸
Атомный радиус, пм	126	125	124
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	762	759	737
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1563	1647	1753
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	2961	3231	3397
Электроотрицательность по Полингу	1,8	1,9	1,8
Электроотрицательность по Оллреду—Рохову	1,64	1,70	1,75

Таблица 15.2

Свойства атомов элементов семейства платины

Элемент	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Электронная формула	[Kr]4 <i>d</i> ⁷ 5 <i>s</i> ¹	[Kr]3 <i>d</i> ⁸ 4 <i>s</i> ¹	[Kr]3 <i>d</i> ¹⁰	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ⁶ 6 <i>s</i> ²	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ⁷ 6 <i>s</i> ²	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ⁹ 6 <i>s</i> ¹
Атомный радиус, пм	134	134	137	135	135	138
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	714	721	806	821	879	860
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1619	1747	1877	1642	1642	1744
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	2750	3000	3183	2415	—	—
Электроотрицательность по Полингу	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2	2,3
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,42	1,45	1,35	1,52	1,55	1,44

В VIIIБ-группе прослеживается монотонное изменение химических свойств элементов как внутри периода (вдоль триад), так и внутри вертикальных последовательностей (в рядах Fe—Ru—Os, Co—Rh—Ir, Ni—Pd—Pt). Для рассмотрения общей характеристики указанных элементов VIIIБ-группы наиболее удачным представляется их разделение на семейства железа (табл. 15.1) и платины (табл. 15.2).

На верхних энергетических уровнях атомов рассматриваемых элементов содержится от 8 до 10 электронов.

Элементы с нечетными атомными номерами (кобальт, родий и иридий) имеют по 1–2 природных стабильных изотопа, а элементы с четными номерами — от 4 до 7. Изотоп ^{195}Pt с ненулевым ядерным спином используется в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

15.1.2. Свойства атомов

Как видно из приведенных в таблицах 15.1, 15.2 данных, значения атомного радиуса, энергии ионизации и электроотрицательности железа, кобальта и никеля близки между собой и отличаются от средних значений этих величин для платиновых металлов. Именно эти закономерности обосновывают разделение элементов VIIIБ-группы на два семейства (семейство железа и семейство платиновых металлов — платиноидов).

Для всех рассматриваемых элементов возможно проявление нескольких степеней окисления — от +II до +VIII. Для железа, кобальта и никеля наиболее характерны степени окисления +II и +III. При переходе от железа к никелю увеличивается устойчивость низшей степени окисления и уменьшается устойчивость более высоких степеней окисления. Так, степени окисления +VI и +VIII проявляет только железо, а для кобальта и никеля максимальная степень окисления равна +IV.

Для платиновых металлов характерно большое разнообразие степеней окисления: +II, +III, +IV, +V, +VI, +VII, +VIII. Степени окисления этих элементов, для которых были получены соединения в водных растворах (при 20 °C и 1 атм), перечислены в таблице 15.3.

Максимальная степень окисления для рутения и осмия равна восьми, для родия, иридия и платины — шести, а для палладия — четырем. Низшая степень окисления (в карбонильных комплексах) равна –II для железа, рутения и осмия, –III для кобальта, родия и иридия, –I для никеля, а для палладия и платины она равна нулю. Значение наиболее устойчивой степени окисления увеличивается сверху вниз по группе (например, +III для Fe, +IV для Ru и +VIII для Os). Слева направо в каждой триаде значение устойчивой степени окисления, наоборот, уменьшается (например, +III для Fe, +II и +III для Co, +II для Ni).

Таблица 15.3

Характерные степени окисления атомов платиновых металлов
(число знаков «+» соответствует устойчивости
соответствующей степени окисления)

Степень окисления	Платиновый металл (M)						
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Типичные соединения
+II	+	++	+++	+++	++	+++	[MCl ₄] ²⁻ , [ML ₃] ²⁺
+III	++	+++		++	+++		[MCl ₆] ³⁻ , [M(H ₂ O) ₆] ³⁺
+IV	+++	+	++	+++	+++	+++	[MCl ₆] ²⁻ , [M(OH) ₆] ²⁻
+V	+	++		+	++	++	[MF ₆] ⁻
+VI	+	+		++	+	+	[MO ₄] ²⁻ , [MO ₂ (OH) ₄] ²⁻
+VII	+			+			[MO ₄] ⁻
+VIII	+			++			MO ₄ , [OsO ₄ (OH) ₂] ²⁻

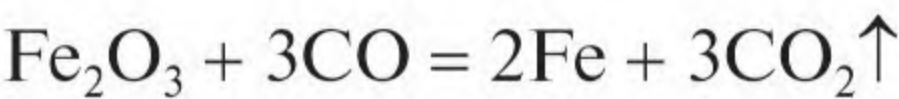
Координационное число атомов элементов VIIIБ-группы чаще всего равно четырем (тетраэдрическая или плоско-квадратная геометрическая конфигурация) или шести (октаэдрическая конфигурация).

15.2. Простые вещества

15.2.1. Получение

Из всех веществ, производимых в химической промышленности, железо и его сплавы занимают (по тоннажу) первое место.

Железо получают в промышленном масштабе в виде сплавов с углеродом — чугуна (содержание углерода 2—4%) и стали (менее 2% углерода). Чугун получают в вертикальных печах — домнах (рис. 15.1). Его выплавляют из шихты, содержащей куски обогащенной руды, в присутствии топлива (кокса) и флюсов (чаще всего — карбонатов кальция и магния). Снизу в доменную печь вдувают воздух, обогащенный кислородом. Содержащийся в коксе углерод сгорает. Полученный при этом диоксид углерода восстанавливается избытком углерода до соответствующего монооксида, который последовательно восстанавливает содержащийся в руде оксид железа(III) до металлического железа:



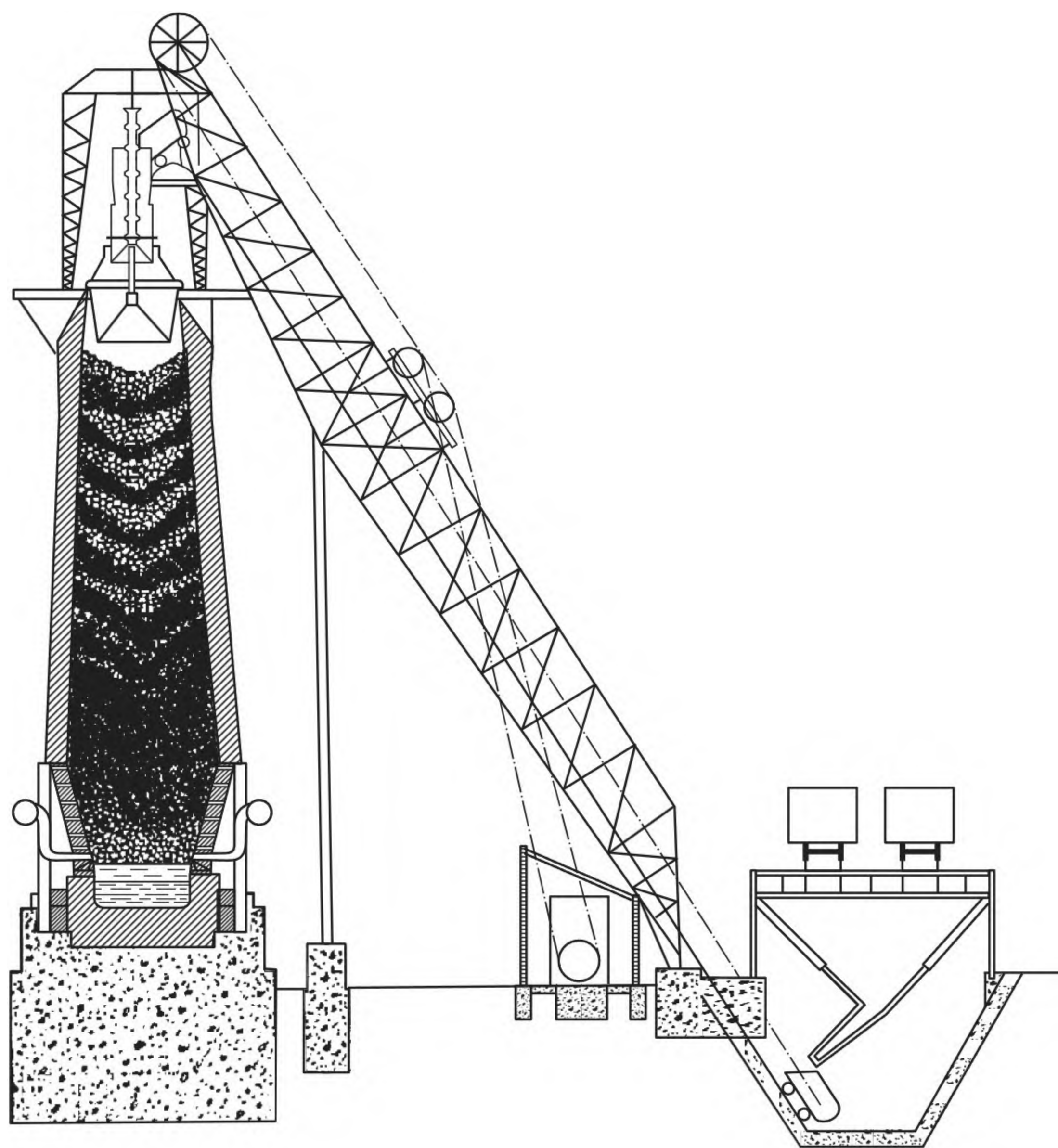


Рис. 15.1. Схематическое изображение доменной печи

Температура в горне (нижней части) печи, где скапливается жидкий чугун, превышает 1500 °С. В условиях доменной печи происходит интенсивное насыщение железа углеродом (так называемое науглероживание). Именно поэтому доменный чугун обычно содержит 2–5% углерода. Флюсы взаимодействуют с компонентами руды, образуя шлак, в который уходят вредные примеси (сера, фосфор), пустая порода, излишки марганца и некоторые цветные металлы. Доменные газы выпускаются в верхней части печи. Позже чугун переводят в сталь продуванием кислорода — либо через расплавленный чугун (при использовании кислородно-конвертерного способа), либо над его поверхностью (мартеновский процесс). В обоих случаях происходит уменьшение содержания углерода (до 1,5–2%) и серы благодаря их окислению до монооксида углерода и диоксида серы соответственно. В роли окислителя выступает образующийся при продувании кислорода оксид железа(II), который восстанавливается до металлического железа.

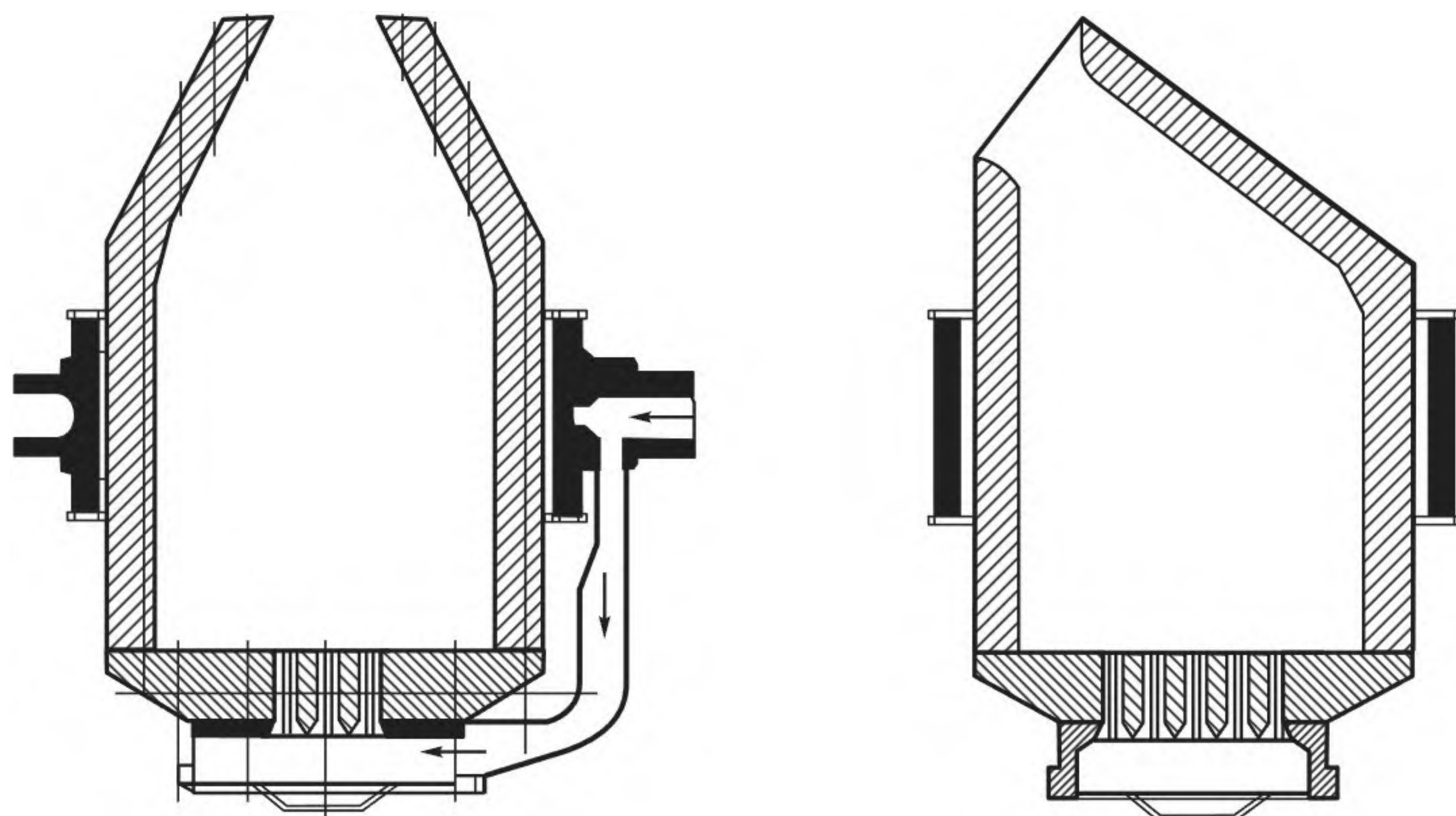
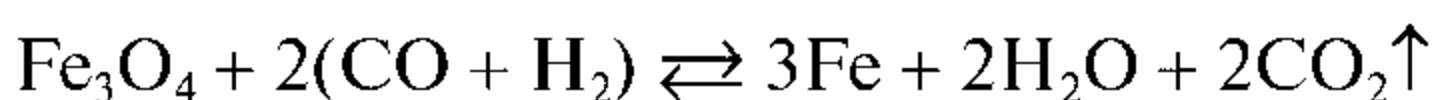


Рис. 15.2. Взаимно перпендикулярные разрезы конвертера для выплавки стали

В **кислородно-конверторном способе** используют специальную емкость для выплавки стали — конвертер, представляющий собой ретортообразный резервуар (рис. 15.2). В конвертер заливают жидкий чугун, который продувается смесью кислорода с воздухом и углеводородами, а также шихту, содержащую чугун, руду, стальной лом и флюсы; затем подается чистый кислород. **Мартеновскую плавку** проводят в специальных (мартеновских) печах. При плавлении шихты происходит окисление железа и примесей. Аналогичные процессы протекают и при выплавке стали электросталеплавильным методом. Этот способ удобен тем, что позволяет более точно регулировать условия процесса, а также проводить плавку в вакууме или под высоким давлением.

Все большее распространение получает способ получения железа, обходящий стадию получения чугуна. Он основан на восстановлении так называемых окатышей, которые образуются при спекании железной руды с небольшим количеством кокса. Железная руда измельчается, подвергается магнитной сепарации, а затем спеканию с относительно небольшим количеством кокса в громадных вращающихся печах. При этом достигается бóльшая экономия кокса по сравнению с доменным производством. Затем железорудные окатыши подвергают действию газообразных восстановителей — водорода, природного газа (главным образом, CH_4) или водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$):

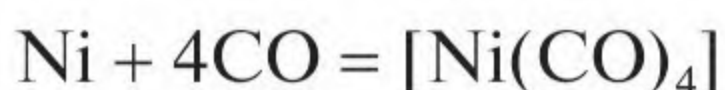
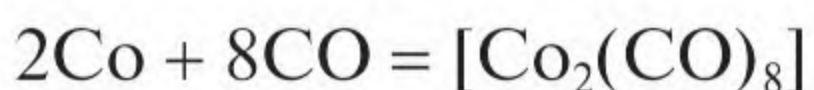
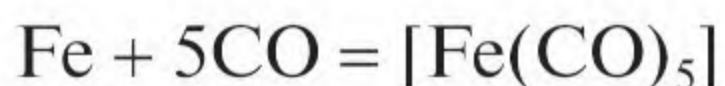


После восстановления окатыши переплавляют в электропечах.

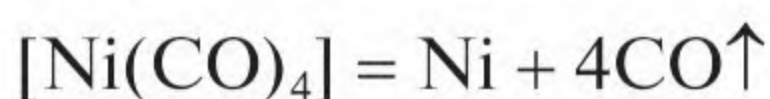
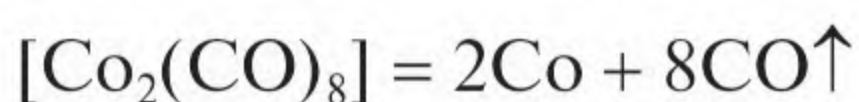
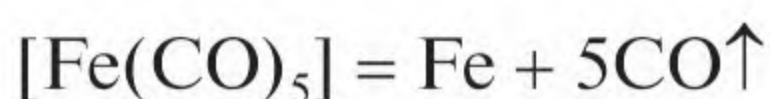
Процесс получения кобальта и никеля из руд сложный и многоступенчатый.

Железо, кобальт и никель особой степени чистоты (менее 0,01% примесей) получают разложением их карбониллов. Для этого исход-

ные технические (неочищенные) металлы обрабатывают монооксидом углерода при температуре 150–200 °С и повышенном давлении:



Образующиеся карбонилы очищают перегонкой, после чего подвергают высокотемпературной обработке для получения соответствующих металлов:



На долю платины приходится ~75% от общего количества добываемых платиновых металлов (несколько десятков тонн в год). Методы извлечения и очистки платиновых металлов достаточно сложны, и они зависят прежде всего от типа руды. Технология получения чистых платиновых металлов нередко держится в тайне, поэтому описания многих методов очистки не опубликованы.

Платиновые концентраты плавят в присутствии оксида свинца(II), флюсов и древесного угля для удаления соединений кремния и примесных металлов. Благородные металлы образуют сплав со свинцом, который затем подвергается окислению. В результате получают сплав с высокой концентрацией платиновых металлов. При обработке этого сплава концентрированной серной кислотой практически все содержащееся в нем серебро, а также ~30% палладия переходят в раствор в виде сульфатов, в осадке же остаются платиновые металлы и золото. Этот осадок обрабатывают царской водкой, в которой растворяется большая часть золота, палладия и платины, а рутений, родий и хлорид серебра по-прежнему остаются в осадке. Затем из раствора и осадка последовательно выделяют все металлы.

15.2.2. Физические свойства

В свободном состоянии элементы VIIIБ-группы — тугоплавкие, блестящие, белые металлы с сероватым (Fe, Co) или голубоватым (Os) отливом (табл. 15.4, 15.5). Даже ничтожные количества примесей заметно влияют на твердость, прочность и электрическое сопротивление этих металлов. Физические константы, определенные различными исследователями, нередко плохо согласуются друг с другом именно потому, что использованные образцы в ряде случаев были недостаточно

чистыми. Кроме того, следует отметить, что на воздухе при обычных условиях масса металлического осмия уменьшается, так как он частично превращается в легколетучий ядовитый тетраоксид осмия.

Таблица 15.4

Физические свойства металлов семейства железа

	Железо	Кобальт	Никель
Т. пл., °С	1535	1494	1455
Т. кип., °С	2750	2960	2900
ρ, г/см ³	7,87	8,90	8,90

Таблица 15.5

Физические свойства металлов семейства платины

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Т. пл., °С	2334	1963	1554	3027	2447	1769
Т. кип., °С	4077	3727	2937	5027	4380	3800
ρ, г/см ³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45

Температуры плавления простых веществ сверху вниз по группе возрастают. Наибольшая температура среди платиновых металлов наблюдается у осмия, а наименьшая — у палладия.

Иридий и осмий имеют максимальную плотность из всех известных металлов.

По механическим свойствам платиновые металлы заметно различаются. Металлы групп VIIIБ0 и VIIIБ1 (8-й и 9-й) — твердые и обладают высокой плотностью. Платина — мягкий, пластичный металл, легко вытягивающийся в тончайшую проволоку; палладий почти так же пластичен.

Железо при атмосферном давлении существует в виде четырех кристаллических модификаций. При низких температурах устойчиво α-Fe с объемно-центрированной кубической решеткой, которое обладает ферромагнитными свойствами. При температуре 769 °С железо переходит в парамагнитное состояние (строение и другие свойства при этом не изменяются); Δ*H*° перехода составляет 1,72 кДж/моль. Парамагнитное железо (β-Fe) устойчиво в интервале от 759 до 917 °С. При 917–1394 °С устойчиво γ-Fe с гранецентрированной кубической решеткой; значение Δ*H*° перехода β → γ равно 0,91 кДж/моль. При температуре выше 1394 °С существует δ-Fe с объемно-центрированной кубической решеткой; Δ*H*° перехода γ → δ равно 0,63 кДж/моль. При быстром охлаждении высокотемпературные модификации железа

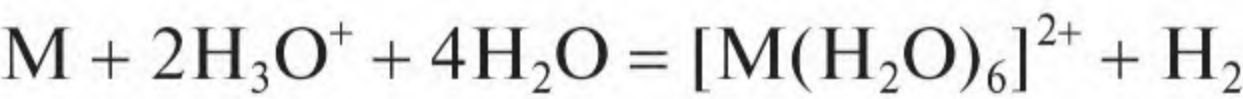
не успевают полностью перейти в α-модификацию. На этом явлении основаны методы закалки стали.

Многие металлы VIIIБ-группы поглощают (абсорбируют) водород, палладий — особенно. В форме губки или порошка палладий способен абсорбировать объем водорода, в 900 раз превышающий собственный объем металла. При этом объем металла может увеличиться всего на несколько процентов. Поглощенный водород можно легко удалить при нагревании. Поглощение водорода палладием и платиной позволяет применять эти металлы или их сплавы в качестве катализаторов в процессах гидрирования и других органических реакциях.

15.2.3. Химические свойства

При сильном нагревании железо, кобальт и никель взаимодействуют с галогенами, серой, углеродом и азотом, образуя соответствующие бинарные соединения (часто нестехиометрические). Реакция с фтором протекает медленно из-за пассивации — образования на поверхности металла (особенно никеля и, в меньшей степени, железа) фторидной пленки, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Благодаря этому никель — самый распространенный из тех немногих материалов, которые пригодны для работы с фтор-окислителями.

Металлы семейства железа располагаются в электрохимическом ряду напряжений левее водорода (табл. 15.6) и, соответственно, переходят в раствор под действием кислот-неокислителей:



Отметим, что в восстановительной среде (в присутствии выделяющегося водорода) для всех рассматриваемых элементов реализуется низшая степень окисления. Под действием кислот-окислителей металлическое железо пассивируется.

Малореакционноспособные платиновые металлы часто называют благородными металлами (к ним относят также серебро и золото). Они находятся в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (табл. 15.7) и переходят в раствор при совместном действии

Таблица 15.6

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для металлов семейства железа

	Fe	Co	Ni
$\varphi^{\circ}(M^{2+}/M), \text{ В}$	−0,441	−0,277	−0,234
$\varphi^{\circ}(MO(OH)/M(OH)_2), \text{ В}$	−0,666	+0,189	+0,784

Таблица 15.7

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для платиновых металлов

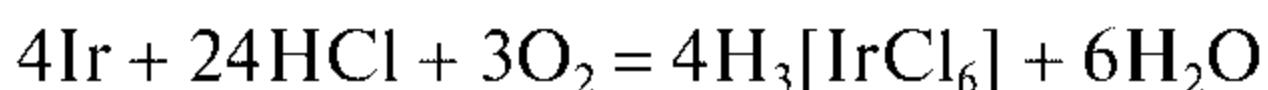
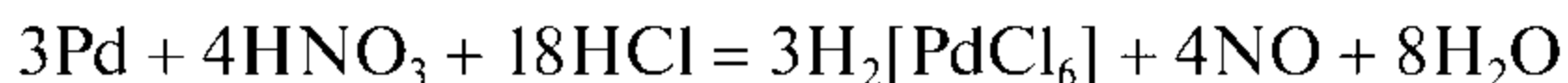
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
φ° , В	0,450 (для Ru^{2+}/Ru)	0,800 (для Rh^{3+}/Rh)	0,915 (для Pd^{2+}/Pd)	0,838 (для OsO_4/Os)	1,000 (для Ir^{3+}/Ir)	0,963 (для $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}$)

Таблица 15.8

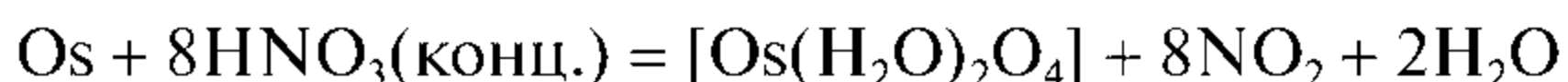
Примеры кислородных соединений элементов VIIIБ-группы

Степень окисления	Оксиды								
+II	FeO	CoO	NiO			PdO			
+II, +III	Fe ₃ O ₄	Co ₃ O ₄							
+III	Fe ₂ O ₃				Rh ₂ O ₃			Ir ₂ O ₃	
+IV				RuO ₂	RhO ₂		OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂
+VIII				RuO ₄			OsO ₄		
	Гидроксиды								
+II	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Pd(OH) ₂			Pt(OH) ₂		
+III	FeO(OH)	CoO(OH)	NiO(OH)	Rh(OH) ₃					
+IV				RuO ₂ · nH ₂ O			Ir(OH) ₄ ; PtO ₂ · nH ₂ O		
+VIII							[Os(H ₂ O) ₂ O ₄]		

сильных окислителей и комплексообразующих реагентов (содержащихся, например, в царской водке):



В отсутствие комплексообразующих реагентов с окислителями (например, с азотной кислотой) реагируют только палладий и осмий; при этом образуются растворимые производные:



В водном растворе элементы семейства железа существуют в виде аквакатионов; для платиновых элементов образование катионов нехарактерно. Они образуют различные комплексные (часто разнолигандные) анионы сложного состава.

15.3. Соединения

15.3.1. Кислородные соединения

Оксиды и гидроксиды всех металлов VIIIБ-группы (табл. 15.8) амфотерны; у соединений элементов в низких степенях окисления преобладают основные свойства, а в более высоких — кислотные. Поэтому атомы элементов VIIIБ-группы в соответствующих степенях окисления могут входить в состав как катионов, так и анионов, например: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2]^{2+}$ и $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$. У осмия высшая степень окисления (+VIII) реализуется, например, в таких соединениях, как тетраоксид осмия OsO_4 , а также тетраоксодиакваосмий $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4]$, который в водном растворе проявляет кислотные свойства:



Оксиды и гидроксиды платиновых элементов неустойчивы и уже при умеренном нагревании (400–500 °C) переходят в соответствующие металлы, отщепляя кислород и воду.

Для большинства элементов семейства платины оксиды, гидроксиды и гидраты оксидов получают, как правило, косвенными методами.

Гидроксиды железа, кобальта и никеля в степени окисления +II выпадают в осадок при добавлении щелочи к растворам соответствующих солей; при этом белая окраска осадка гидроксида железа(II) практически мгновенно становится зеленой, а затем буреет из-за

окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха до $\text{FeO}(\text{OH})$. Аналогичное соединение кобальта(III) — метагидроксид $\text{CoO}(\text{OH})$ — образуется из $\text{Co}(\text{OH})_2$ при взаимодействии с окислителями умеренной силы или при длительном хранении на воздухе. Для получения $\text{NiO}(\text{OH})$ необходимо использовать сильные окислители.

15.3.2. Комплексные соединения

В большинстве комплексных соединений (табл. 15.9) элементы VIIIБ-группы имеют КЧ = 6 (октаэдрическая геометрическая конфигурация); железо, кобальт и никель образуют также комплексы с КЧ = 4 (тетраэдрическая форма).

Все четырехкоординированные соединения платины(II), палладия(II), родия(I) и иридия(I) (электронная конфигурация d^8) имеют плоско-квадратную форму. Если же число лигандов равно пяти, координационный полиэдр может быть как тригональной бипирамидой, так и квадратной пирамидой (например, в случае $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$).

Таблица 15.9

Примеры комплексных соединений элементов VIIIБ-группы

Центральный атом	КЧ	Тип гибридизации	Примеры комплексов
Железо(II)	6	sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Железо(III)	6	sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Кобальт(II)	4	sp^3	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
Кобальт(II)	6	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Кобальт(III)	6	d^2sp^3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Никель(II)	4	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
Никель(II)	6	sp^3d^2	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Рутений(IV)	6	sp^3d^2	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$
Родий(III)	6	d^2sp^3	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$
Палладий(II)	4	dsp^2	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Осмий(VIII)	6	d^2sp^3	$[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
Иридий(IV)	6	d^2sp^3	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
Платина(II)	4	dsp^2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
Платина(IV)	6	d^2sp^3	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

15.4. Семейство железа

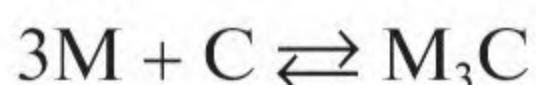
15.4.1. Простые вещества

Железо, кобальт и никель проявляют умеренную химическую активность. Все три металла горят в атмосфере кислорода, образуя оксиды $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$, $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ и NiO соответственно. В мелкораздробленном состоянии все металлы пиррофорны. Тонкодисперсный порошок железа можно получить при термическом разложении оксалата железа в атмосфере водорода:



Элементы семейства железа реагируют с расплавленной серой, образуя нестехиометрические сульфиды. Также эти металлы активно взаимодействуют с хлором, бромом и иодом. При этом образуются тригалогениды железа (за исключением продукта взаимодействия с иодом, имеющего состав FeI_2), а также дигалогениды кобальта и никеля. При высоких температурах металлы взаимодействуют с азотом и фосфором, образуя нитриды и фосфиды нестехиометрического состава. Мелкораздробленные металлы, особенно никель, в значительных количествах поглощают водород.

При температуре более 500°C металлы обратимо взаимодействуют с углеродом:



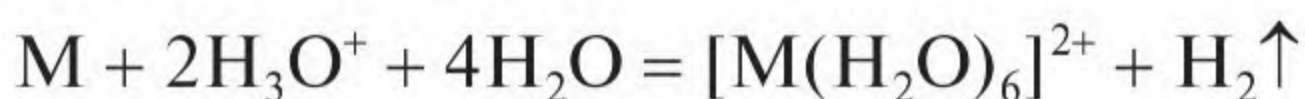
Карбид железа такого состава называют цементитом.

Восстановительная активность простых веществ слева направо по периоду уменьшается. Так, коррозии во влажном воздухе подвергается только железо:



Однако в отсутствие примесей активность железа значительно ниже¹⁶¹.

Металлическое железо активно реагирует с разбавленными кислотами-неокислителями даже на холоду, а кобальт и никель взаимодействуют с ними лишь при нагревании. Все три элемента образуют при этом аквакомплексы:



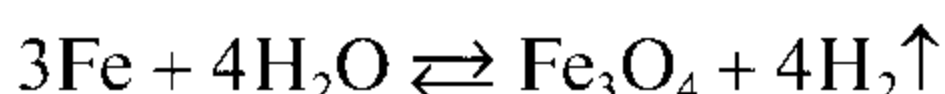
В холодных концентрированных серной и азотной кислотах металлы пассивируются — на их поверхности образуется оксидная пленка,

¹⁶¹ Известна, например, железная колонна, сооруженная в 415 г. в столице Индии Дели в честь индийского царя Чандрагупты II. Несмотря на стремление огромного числа паломников дотронуться до колонны и обнять ее двумя руками (считалось, что человек при этом становился счастливым), она не потеряла своего первозданного вида, что удивительно для влажного и жаркого климата Индии. Причина этого явления заключается в высокой чистоте металла.

нерастворимая в кислотах. Это позволяет, в частности, перевозить концентрированную серную кислоту в железных цистернах. В разбавленной азотной кислоте образуются нитраты металлов в наиболее устойчивых степенях окисления, например:



Относительно высокая активность железа проявляется также в его взаимодействии с водой. Оно окисляется газообразной водой при сравнительно низкой температуре (ниже 600 °С):



При более высокой температуре равновесие смещается влево.

Металлическое железо и кобальт взаимодействуют при нагревании с концентрированными растворами щелочей (с массой долей более 30%), образуя гидроксокомплексы:

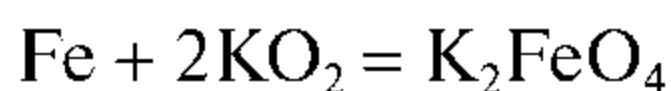


Эти металлы разрушаются также расплавами щелочей в присутствии кислорода:



Никель устойчив к действию растворов и расплавов щелочей.

При взаимодействии с сильными окислителями при нагревании железо может образовывать ферраты(VI), например:



Этот процесс обычно проводят в потоке кислорода, так как ферраты(VI) термически неустойчивы. Также эти соединения железа(VI) можно получить при анодном окислении металлического железа в растворах щелочей.

15.4.2. Оксиды и гидроксиды

Железо, кобальт и никель в степени окисления (+II) образуют нестехиометрические оксиды с общей формулой MO_{1-x} ($x \leq 0,1$) и гидроксиды состава $\text{M}(\text{OH})_2$ (табл. 15.10).

Монооксиды всех трех получают прокаливанием гидроксидов, карбонатов, нитратов или оксалатов (в случае железа и кобальта — в инертной атмосфере), например:

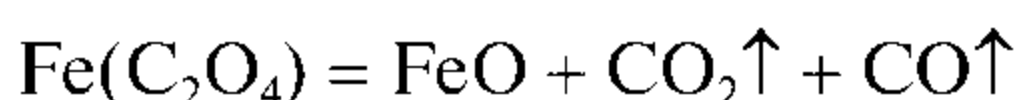


Таблица 15.10

Оксиды и гидроксиды железа, кобальта и никеля

Степень окисления	Fe	Co	Ni
+II	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ (черный; т. пл. 1368 °C) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (белый; амфотерный гидроксид с заметным преобладанием основных свойств; т. разл. 150 °C)	$\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$ (зелено-черный; т. пл. 1810 °C) $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый; амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств; т. разл. 168 °C)	$\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$ (черно-зеленый; т. пл. 1955 °C) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый; основной гидроксид; т. разл. 230 °C)
+III	Fe_2O_3 (красно-серый; т. пл. 1562 °C) $\text{FeO}(\text{OH})$ (светло-коричневый; амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств; т. разл. 500 °C)	$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (коричневый; т. разл. 250 °C) $\text{CoO}(\text{OH})$ (коричневый; т. разл. 600 °C)	$\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (коричневый; т. разл. 200 °C) $\text{NiO}(\text{OH})$ (черный; т. разл. 250 °C)
+IV	—	$\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (черный; малоустойчив)	$\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (черный; малоустойчив)

Монооксид никеля можно получить прокаливанием $\text{NiO}(\text{OH})$:



Метагидроксид никеля, в свою очередь, образуется при термическом разложении ряда солей, например кристаллогидрата нитрата никеля:

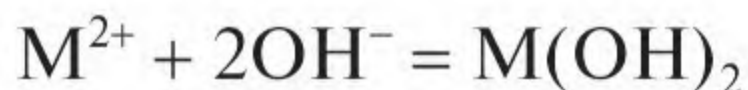


Монооксиды железа, кобальта и никеля — твердые тугоплавкие вещества с темной окраской. При нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода монооксиды кобальта и никеля превращаются в соответствующие оксиды M_3O_4 .

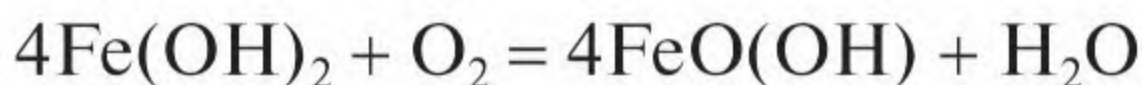
С водой монооксиды железа, кобальта и никеля не взаимодействуют, однако все они легко реагируют с кислотами:



Гидроксиды железа(II), кобальта(II) и никеля(II) образуются при взаимодействии водных растворов соответствующих солей со щелочами:



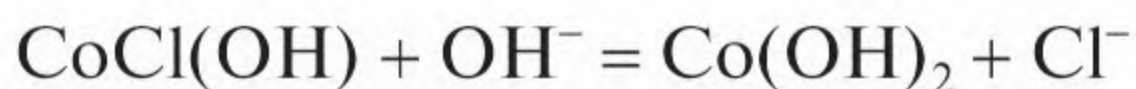
Белый гидроксид железа(II) на воздухе быстро окисляется и темнеет:



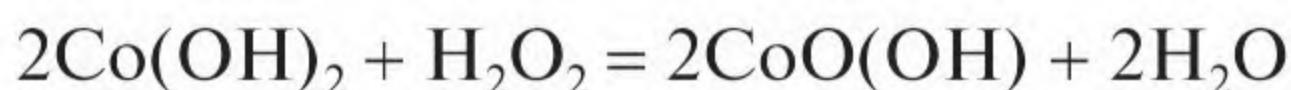
В процессе получения гидроксида кобальта(II) при недостатке гидроксид-ионов сначала образуется синий осадок основной соли:



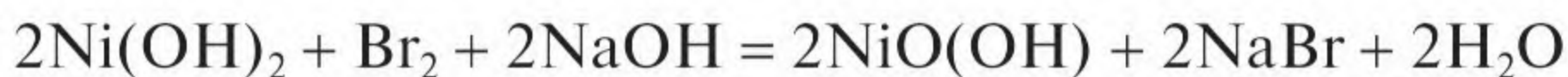
В присутствии избытка гидроксид-ионов наблюдается переход в розовый $Co(OH)_2$:



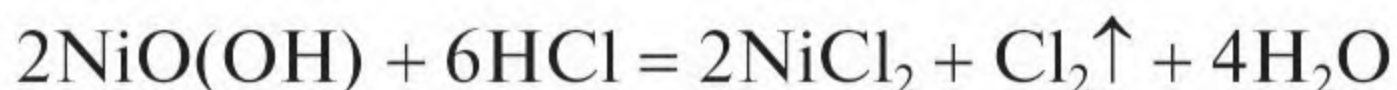
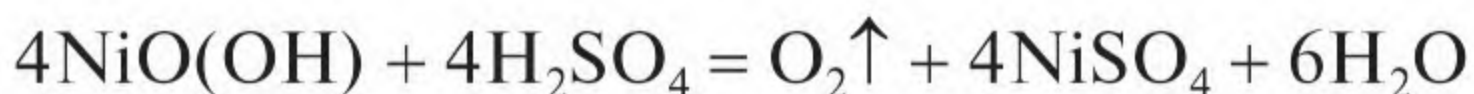
Этот гидроксид более устойчив на воздухе, чем $Fe(OH)_2$, однако он легко окисляется окислителями (например, пероксидом водорода) до метагидроксида кобальта(III):



Светло-зеленый гидроксид никеля(II) более устойчив по сравнению с аналогичными гидроксидами железа и кобальта. Он окисляется до $NiO(OH)$ лишь такими сильными окислителями, как молекулярный бром:

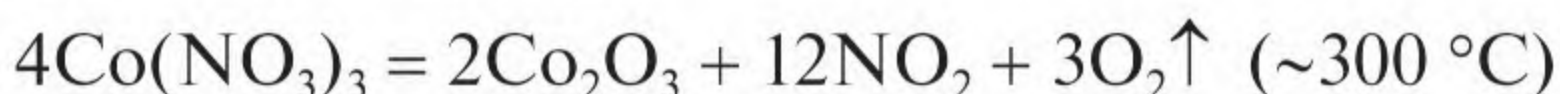


Метагидроксиды кобальта и никеля, особенно $NiO(OH)$, проявляют сильные окислительные свойства:



На примере этих окислительно-восстановительных реакций хорошо заметно усиление устойчивости степени окисления +II слева направо по периоду при переходе от железа к кобальту, а затем к никелю. Кроме того, увеличение устойчивости к окислению гидроксидов $M(OH)_2$ в ряду Fe—Co—Ni можно проиллюстрировать стандартными потенциалами соответствующих сопряженных пар $MO(OH)/M(OH)_2$ (см. табл. 15.6).

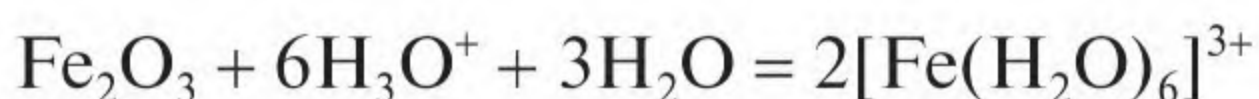
Буро-красный оксид железа(III) Fe_2O_3 , а также оксид кобальта(III) Co_2O_3 (имеющий серый, темно-коричневый или черный цвет) получают термическим разложением соответствующих гидроксидов или нитратов, например:



Оксид железа(III) образуется также при низкотемпературном окислении Fe_3O_4 и металлического железа. Этот оксид разлагается при плавлении (при температуре 1565°C) на оксид железа(II) и кислород. Оксид кобальта(III) при температуре выше 300°C превращается в Co_3O_4 .

Оксиды M_2O_3 не взаимодействует с водой и водными растворами щелочей.

Оксид железа(III) реагирует с кислотами с образованием акваактиона железа(III):



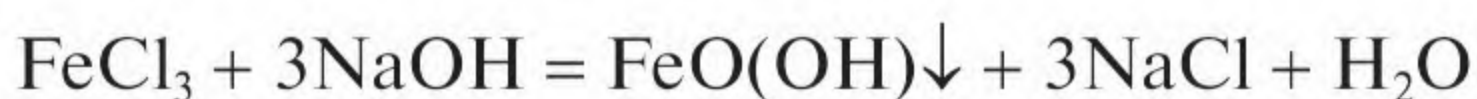
Однако после длительного прокаливания оксид железа(III) становится инертным и не вступает в реакции с кислотами.

Оксид кобальта(III) реагирует с кислотами с трудом.

Двойной оксид железа Fe_3O_4 образуется при действии водяного пара на раскаленное железо, при восстановлении оксида железа(III), а также при окислении оксида железа(II). Он растворяется в кислотах с образованием солей железа(II) и железа(III), а при нагревании на воздухе окисляется до оксида железа(III).

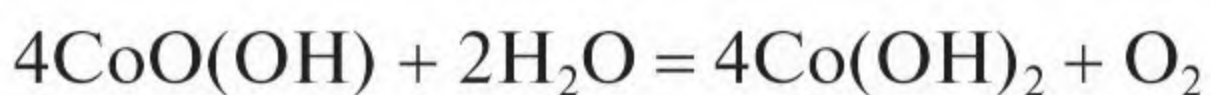
Двойной оксид кобальта образуется при нагревании гидроксида или нитрата кобальта(III) на воздухе при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$. При температуре выше 900°C он превращается в CoO .

Гидроксид железа(III) образуется при подщелачивании водных растворов солей, например:

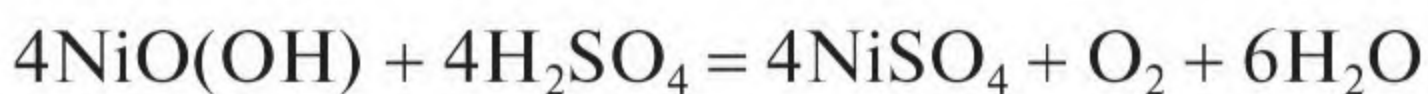
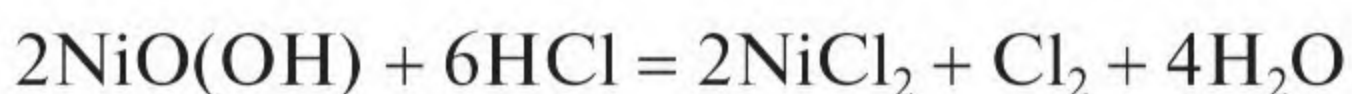


Для получения $\text{MO}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) используют окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

В то время как $\text{FeO}(\text{OH})$ достаточно устойчив и не проявляет заметных окислительных свойств, $\text{CoO}(\text{OH})$ и особенно $\text{NiO}(\text{OH})$ относятся к сильным окислителям. Так, они постепенно окисляют воду с выделением кислорода:



При взаимодействии с кислотами $\text{FeO}(\text{OH})$ образует соли железа(III), а аналогичные метагидроксиды кобальта и никеля восстанавливаются до соединений $\text{M}(\text{II})$, например:



При сплавлении со щелочами или с основными оксидами гидроксид железа(III) образует ферраты(III) (или ферриты), например NaFeO_2 . Соответствующие соединения кобальта и никеля со щелочами не взаимодействуют.

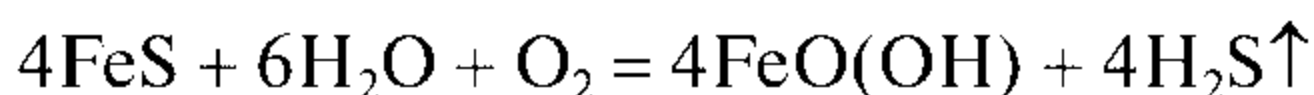
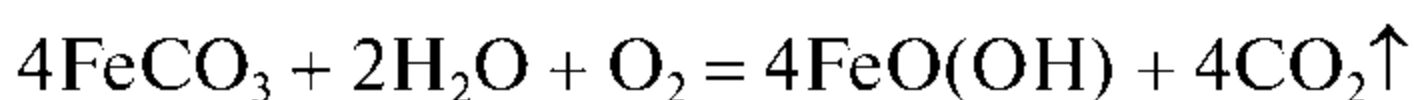
Оксид Co_3O_4 , или $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, имеет структуру нормальной шпинели с ионами Co^{II} в тетраэдрических позициях решетки из атомов кислорода и Co^{III} — в октаэдрических. Это обусловлено бóльшим значением энергии стабилизации кристаллическим полем при размещении в октаэдрических позициях ионов с конфигурацией d^6 (по сравнению с аналогичным размещением ионов с конфигурацией d^7).

Однако двойной оксид Fe_3O_4 , или $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, имеет структуру обращенной шпинели, в которой ионы Fe^{II} занимают октаэдрические позиции, а ионы Fe^{III} распределены поровну между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. В обращенных шпинелях все катионы в октаэдрических позициях (т. е. все M^{II} и половина M^{III}) образуют одну ферромагнитную подрешетку, а катионы, расположенные в тетраэдрических позициях (остальные M^{III}), — вторую ферромагнитную подрешетку. Если катионы в октаэдрических позициях имеют такое же число неспаренных электронов, что и катионы в тетраэдрических позициях, эти решетки взаимно компенсируют друг друга, вызывая эффект антиферромагнетизма. Однако если эти числа различаются, возникает особый тип ферромагнетизма, впервые описанный в 1948 г. Неелем¹⁶².

15.4.3. Соли

В степени окисления +II железо, кобальт и никель образуют простые соли почти со всеми анионами. Хорошо растворяются в воде нитраты, сульфаты, галогениды (кроме фторидов), ацетаты и многие другие соли. Соли $\text{M}(\text{II})$ при растворении в воде образуют аквакатионы, которые придают раствору бледно-зеленую ($\text{M}=\text{Fe}$), розовую ($\text{M}=\text{Co}$) или зеленую окраску ($\text{M}=\text{Ni}$).

Благодаря наличию нескольких степеней окисления у элементов VIIIБ-группы их соединения активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Так, соединения железа(II) — достаточно сильные восстановители. Соли железа(II) при хранении на воздухе (как в твердом виде, так и в составе раствора) постепенно окисляются кислородом воздуха, например:

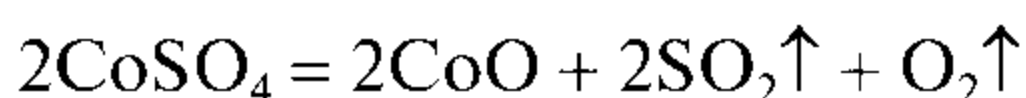


Наиболее устойчивая твердая соль железа(II) — гексагидрат сульфата железа(II)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора¹⁶³).

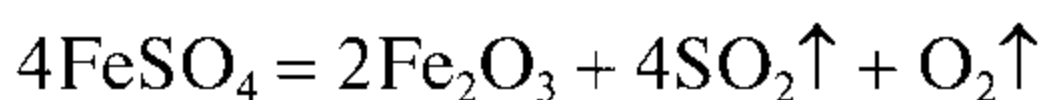
¹⁶² НЕЕЛЬ Луи Эжен Феликс (1904–2000) — французский физик, известный работами в области физики твердого тела. В частности, исследования Нееля позволили заметно улучшить качество компьютерной памяти. Лауреат Нобелевской премии по физике (1970).

¹⁶³ МОРА Карл Фридрих (1806–1879) — немецкий химик и фармацевт.

При нагревании сульфаты, нитраты и карбонаты железа(II), кобальта(II) и никеля(II) разлагаются с образованием соответствующих оксидов, например:



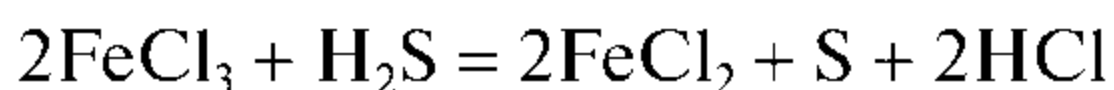
При этом железо(II) обычно окисляется до железа(III), например:



Оксалаты железа и кобальта при нагревании разлагаются с образованием низших оксидов, а при термолизе оксалата никеля выделяется металлический никель.

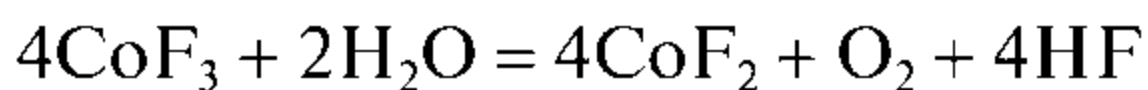
Среди элементов семейства железа в степени окисления +III большое число солей образует только железо. При растворении в воде соли железа(III) в заметной степени подвергаются гидролизу.

Катион Fe^{3+} проявляет умеренные окислительные свойства; под действием сильных восстановителей (например, SO_3^{2-} , $[\text{SnCl}_3]^-$, H_2S) происходит переход Fe(III) в Fe(II) . Поэтому из водных растворов нельзя выделить соли железа(III) с анионами, обладающими восстановительными свойствами, такие как сульфид и иодид железа(III); вместо них образуются соединения железа(II), а также, соответственно, сера или иод, например:



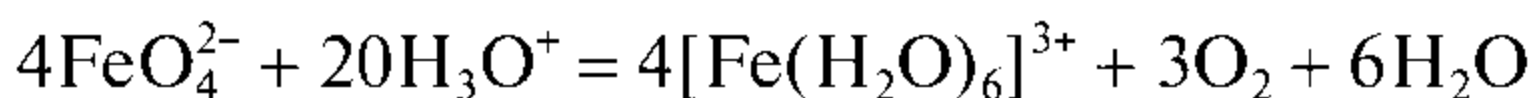
Хлорид железа(III) имеет сравнительно низкие значения температуры плавления и кипения (309 и 320 °C соответственно). В парах при температуре ниже 440 °C он существует в виде димера Fe_2Cl_6 .

Немногочисленные простые соли кобальта(III) очень сильные окислители. При взаимодействии с водой они разлагаются с образованием солей кобальта(II) и выделением газообразного кислорода (продукта окисления воды):

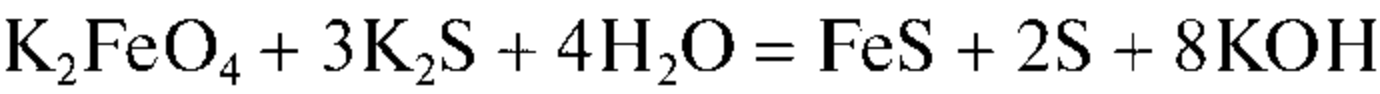
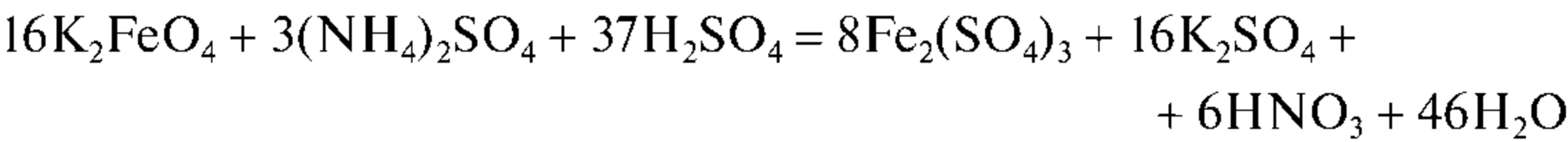


Простые соли никеля(III) не получены.

Железо в степени окисления +VI образует феррат-ион FeO_4^{2-} , для которого известны соли с катионами многих металлов. По строению и растворимости в воде ферраты подобны сульфатам и хроматам. Так, ферраты бария и стронция малорастворимы в воде, а ферраты щелочных элементов легко переходят в раствор, окрашивая его в малиново-красный цвет. Феррат-ион достаточно устойчив только при $\text{pH} > 10$, а при подкислении раствора он разрушается:



Феррат-ион вступает также во многие другие окислительно-восстановительные реакции, например:



В щелочной среде окислительные свойства ферратов выражены слабо:

$$\varphi^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{FeO}(\text{OH})) = 0,720 \text{ В}$$

Поэтому этот анион получают только в щелочной среде, например:

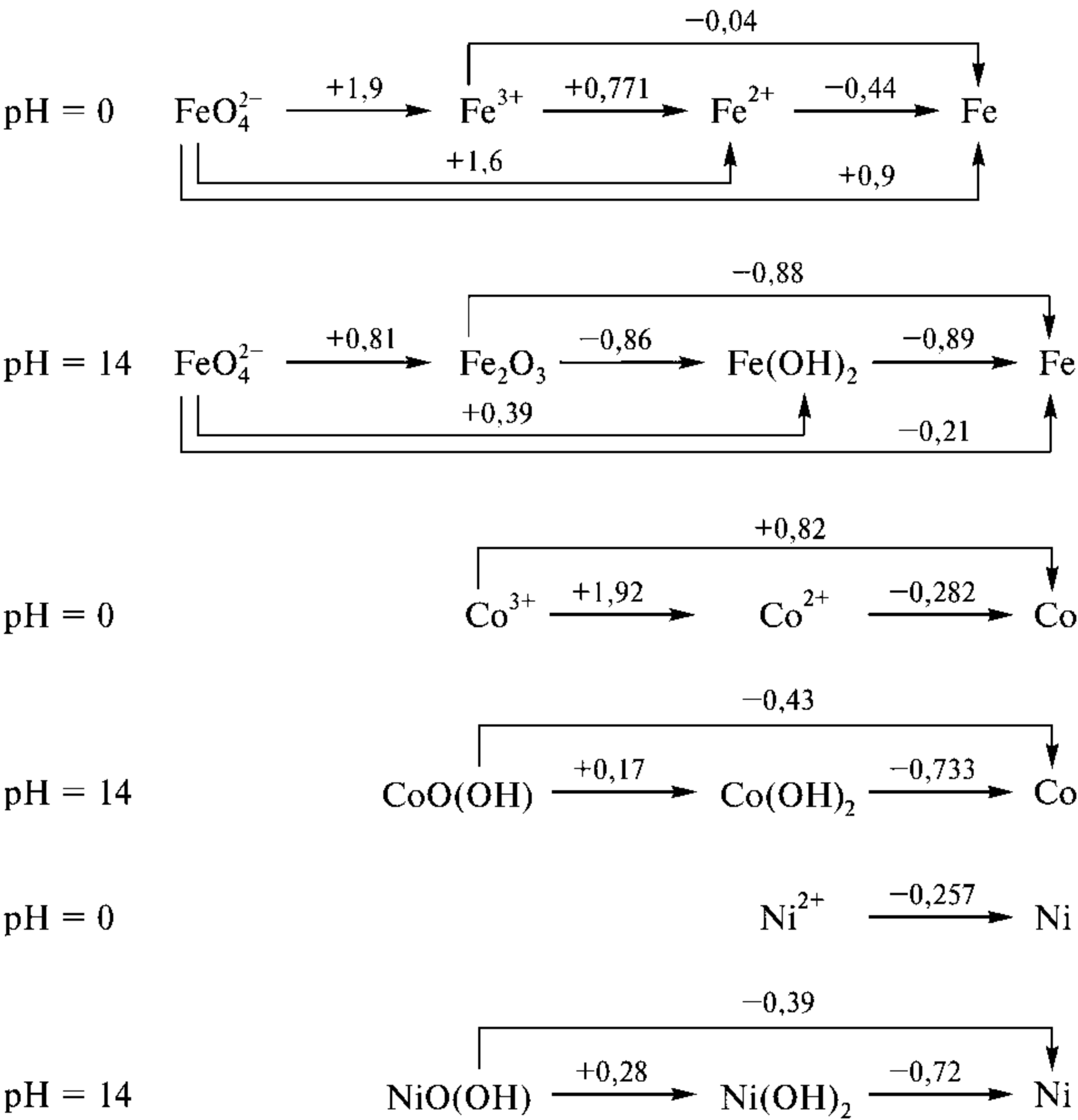
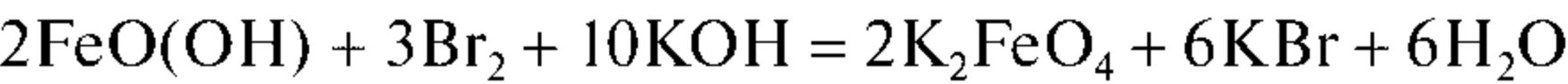
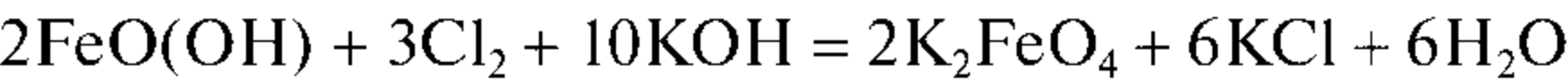


Рис. 15.3. Диаграммы Латимера для железа, кобальта и никеля

Окислительно-восстановительные свойства ионов железа, кобальта и никеля в водном растворе (в кислой среде) можно проиллюстрировать диаграммами Латимера (рис. 15.3). Видно, что в ряду Fe—Co—Ni восстановительные свойства элементов в степени окисления +II ослабевают, а их окислительные свойства в степени окисления +III усиливаются.

15.4.4. **Комплексные соединения**

Элементы семейства железа — активные комплексообразователи. Комплексообразование стабилизирует степени окисления, малоустойчивые в отсутствие лигандов (в наибольшей степени это проявляется в случае соединений кобальта(III)). Возрастание степени окисления способствует увеличению параметра расщепления *d*-подуровня лигандами и, соответственно, энергии стабилизации кристаллическим полем. В водном растворе кобальт(III) неустойчив и восстанавливается водой до кобальта(II). Однако если в растворе присутствуют лиганды среднего или сильного поля, степень окисления(III) стабилизируется. Более того, в этих условиях комплексы кобальта(II) часто самопроизвольно окисляются до комплексов кобальта(III). Окисление кобальта(II) до кобальта(III) в присутствии лигандов приводит к переходу высокоспинового состояния центрального атома в низкоспиновое. При этом энергия, затраченная на удаление 7-го электрона с *d*-подуровня атома кобальта, компенсируется энергией стабилизации кобальта(III) кристаллическим полем.

Таблица 15.11

Свойства простейших карбонильных комплексов железа, кобальта и никеля

	[Fe(CO) ₅]	[Co ₂ (CO) ₈]	[Ni(CO) ₄]
Т. пл., °С	–20	51	–19
Т. кип., °С	103	Разлагается при температуре выше 60 °С	42
Окраска	Светло-желтая	Оранжевая	Отсутствует

В присутствии некоторых лигандов стабилизируются также аномально низкие степени окисления железа, кобальта и никеля (например, степень окисления, равная нулю).

Железо, кобальт и никель образуют диамагнитные **карбонильные комплексы** [Fe(CO)₅], [Co₂(CO)₈] и [Ni(CO)₄] (табл. 15.11), а также со-

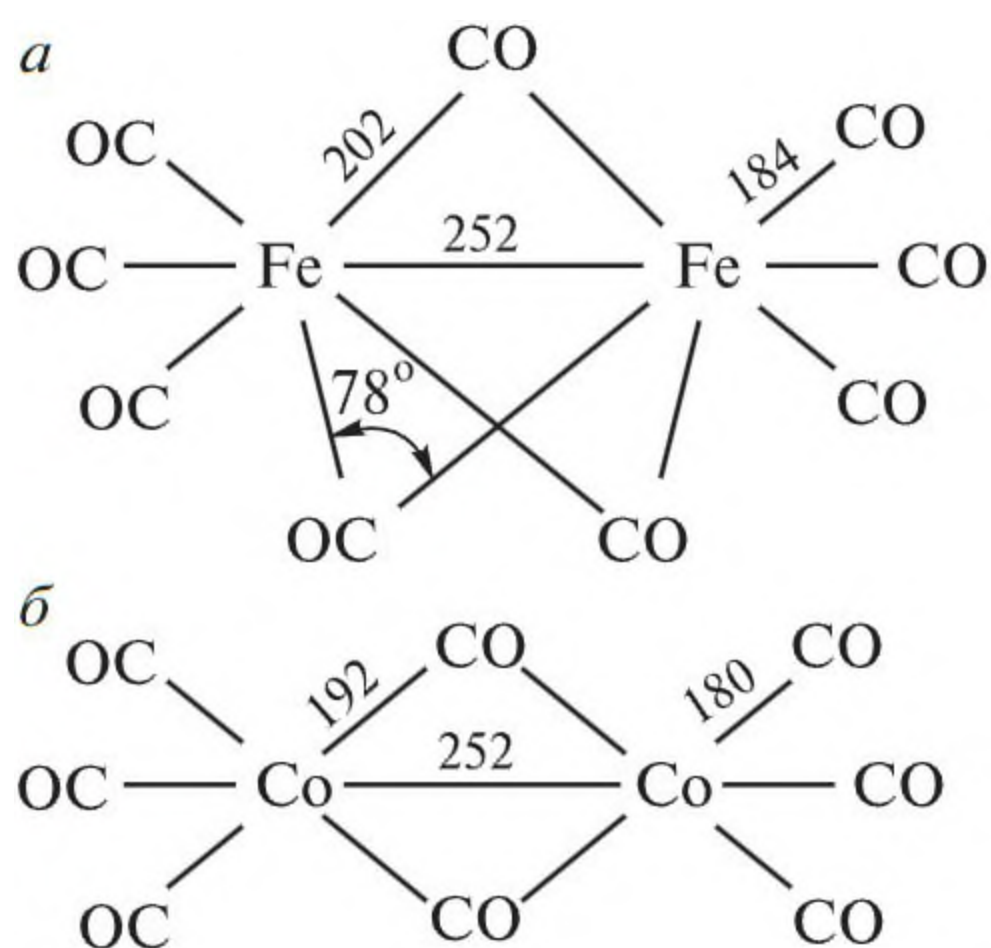


Рис. 15.4. Строение $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (а) и $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (б); длина связи приведена в пм

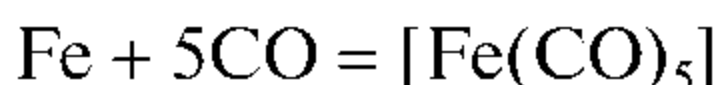
рацию $ns^2(n-1)d^{10}np^6$. Таким образом, число лигандов n рассчитывается по формуле

$$n = (18 - x)/2,$$

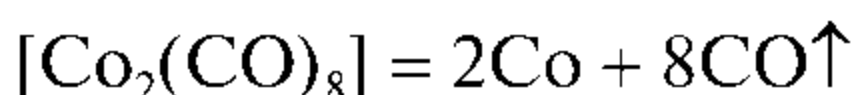
где x — число валентных электронов центрального атома.

Диамагнитные свойства карбонилы связаны с отсутствием у центрального атома неспаренных электронов. Геометрия молекул $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (тригональная бипирамида) и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (тетраэдр) определяется sp^3d - и sp^3 -гибридизацией орбиталей центрального атома соответственно. В кристаллах карбонила кобальта молекулы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ состоят из двух фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_3$, соединенных связью $\text{Co}-\text{Co}$ и двумя мостиковыми группами CO . В растворах эта форма находится в равновесии с другой формой $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$, которая не содержит мостиковых групп CO .

Карбонилы железа, кобальта и никеля получают взаимодействием монооксида углерода с металлами либо с их солями (или другими соединениями) в присутствии восстановителей, например:



При нагревании все карбонилы легко разрушаются с образованием мелкодисперсных металлов, например кобальта:



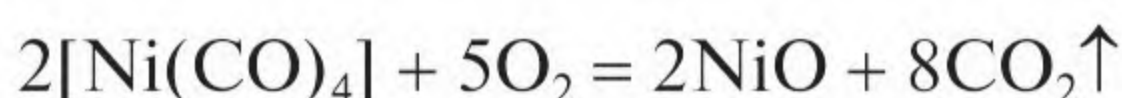
Карбонилы активно участвуют в обменных реакциях. Группы CO могут замещаться на многие другие лиганды, прежде всего амины и непредельные органические соединения (например, бутадиен C_4H_6):



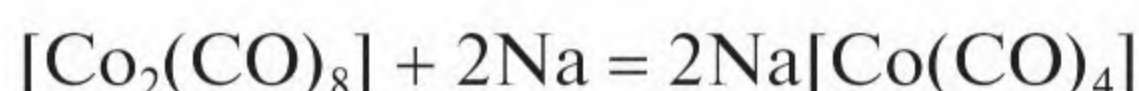
единения более сложного состава. Стадии получения этих комплексов входят в процессы получения чистых металлов. Существуют также разнообразные многоядерные комплексы, включающие связи металл—металл (рис. 15.4, а, б). Все карбонилы образуют молекулярные кристаллы.

Для определения состава карбонилы часто используют модифицированное правило Сиджвика («правило 18 электронов»), согласно которому валентная оболочка центрального атома должна иметь электронную конфигу-

Карбонилы металлов окисляются галогенами, кислородом, пероксидом водорода и различными кислотами. При этом окислению подвергаются как лиганды, так и комплексообразователь, например:



Эти комплексы реагируют со щелочными металлами или их гидроксидами с образованием карбонилметаллат-ионов, например:



Известны разнообразные комплексы элементов семейства железа, содержащие в качестве лиганда нитрозильную группу NO, например $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$. В этих соединениях лиганды NO заряжены отрицательно. Так, в тетранитрозильном комплексе железа $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$, который образуется при взаимодействии железа с монооксидом азота при повышенном давлении, степень окисления железа равна +IV.

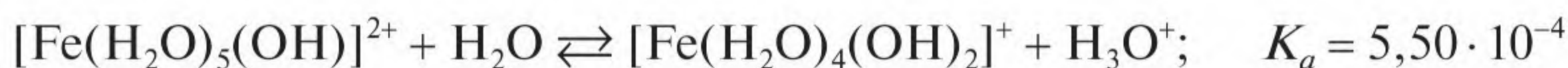
Смешанные карбонилнитрозильные соединения легко образуются в ходе реакций замещения, например:



Образование нитрозильного комплекса железа, хорошо заметное благодаря появлению бурой окраски, используется для обнаружения монооксида азота:



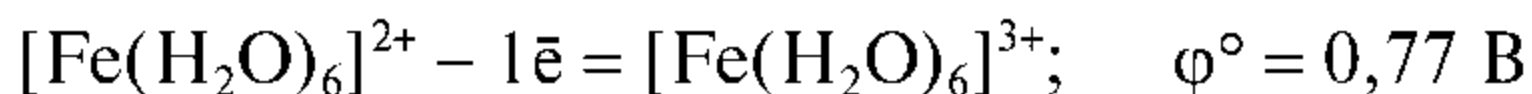
Аквакатионы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе проявляют слабые кислотные свойства:



Как видно из приведенных значений K_a , кислотные свойства аквакатионов $\text{M}(\text{II})$ уменьшаются при переходе от железа к никелю. Кроме того, заметно, что аквакатион железа(III) более сильная кислота, чем $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При протолизе аквакатиона железа(III) образуются многоядерные комплексы, такие как $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{O})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и более сложные частицы, которые придают раствору желтую окраску. При $\text{pH} > 3$ из раствора осаждается гидрок-

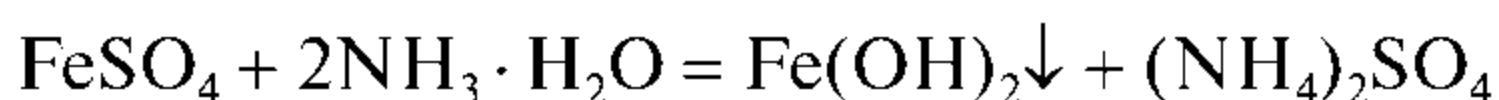
сид железа(III). Поэтому аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ существует только в сильноокислой среде ($\text{pH} \sim 0$).

Аквакатион железа(II) может быть окислен многими окислителями до аквакатиона железа(III):



Кобальт(III) и никель(III) аквакомплексов не образуют.

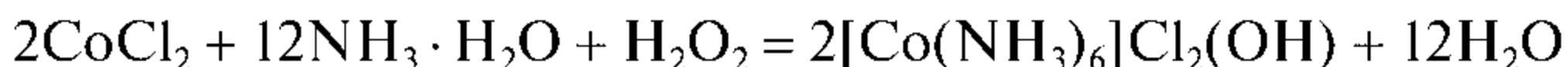
Железо(II) и железо(III) обладают низким сродством к атому азота молекулы аммиака. Поэтому при добавлении водного раствора аммиака к солям железа происходит осаждение соответствующих гидроксидов, например:



Кобальт(II) и никель(II) при взаимодействии с раствором аммиака образуют относительно устойчивые аммиакаты (логарифмы констант образования $\lg\beta_6$ равны 4,39 и 8,31 соответственно). Оба аммиаката получают в присутствии избытка катионов аммония и аммиака, так как эти комплексы частично разлагаются водой:



Наиболее устойчив аммиачный комплекс кобальта(III): для него логарифм константы устойчивости $\lg\beta_6$ равен 35,21. Переход Co(II) в Co(III) в присутствии лигандов, стабилизирующих степень окисления +III, протекает легко под действием окислителей средней силы, например кислорода воздуха. Катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ получают, добавляя окислитель к растворам солей кобальта(II), содержащим гидрат аммиака, в присутствии катализатора (активированного угля):



Помимо катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, придающего раствору желтую окраску, в этой реакции могут образоваться комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (красные), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (фиолетовый), $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ (коричневый) и другие.

Железо, кобальт и никель образуют многочисленные комплексы с ацидолигандами.

Галогенидные комплексы железа, кобальта и никеля заметно различаются по устойчивости. Устойчивость галогенидных комплексов железа резко уменьшается в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$: октаэдрические комплексы $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$ очень устойчивы, $[\text{FeCl}_4]^-$ намного менее устойчив, а соответствующие бромидные и иодидные комплексы крайне легко восстанавливаются до соединений железа(II). Интерес-

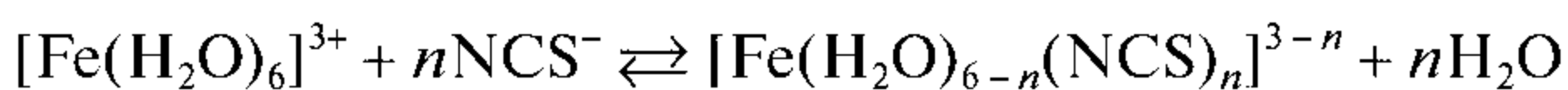
но, что комплексы $[\text{FeHal}_4]^-$ и $[\text{FeHal}_4]^{2-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют тетраэдрическое строение, нехарактерное для соединений железа.

Галогенидные комплексы кобальта более устойчивы. Так, в розовых кристаллах $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеются комплексные катионы *транс*- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$.

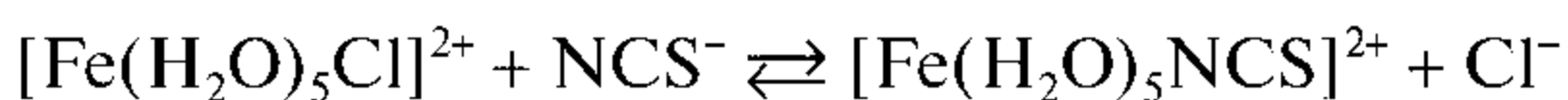
Нагревание гексагидрата хлорида кобальта(II) приводит к удалению воды и последовательному образованию *цис*- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, полимерного $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]_n$ (все атомы хлора являются мостиковыми) фиолетового цвета и синего безводного CoCl_2 , построенного из сочлененных октаэдров CoCl_6 .

Гексафторокобальтат(III)-анион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ является высокоспиновым комплексом (фторид-ион относится к лигандам слабого поля). Следует отметить, что практически все остальные комплексы кобальта(III) — низкоспиновые.

При взаимодействии катиона железа(III) с тиоцианат-ионом образуется смесь тиоцианатных комплексов ($n = 1-6$), имеющих ярко-красный цвет. Это качественная реакция, позволяющая обнаружить катионы железа(II):



Тиоцианатные комплексы малоустойчивы; среди их констант образования наибольшее значение имеет третья ($\lg\beta_3 = 4,63$). Соответственно, в присутствии конкурирующих лигандов красная окраска раствора ослабевает. Так, в растворе FeCl_3 , который содержит желтый комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ ($\lg\beta_1 = 1,48$), в присутствии тиоцианат-ионов устанавливается равновесие:



Введение дополнительного количества хлорид-ионов приводит к смещению равновесия и заметному уменьшению интенсивности окраски раствора. В присутствии лигандов, образующих более прочные комплексы (например, фторид-ионов — $\lg\beta_4 = 15,74$), малоустойчивые тиоцианатные комплексы железа(III) легко разрушаются.

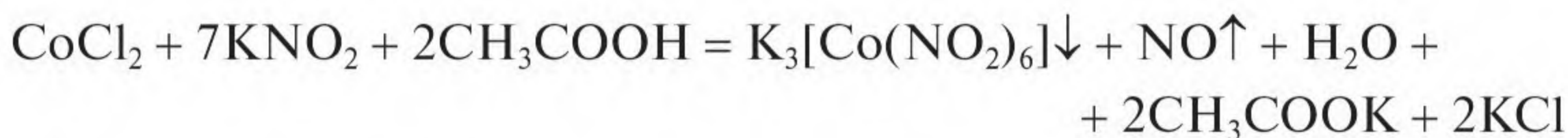
Тиоцианатные комплексы кобальта(II) еще менее устойчивы, чем соответствующие комплексы железа. Поэтому, в частности, синий комплекс $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ($\lg\beta_4 = 2,30$) можно получить только в органическом растворителе.

Большое практическое значение имеют комплексы железа с анионами ортофосфорной кислоты. Благодаря образованию этих комплексов происходит растворение ржавчины при обработке поверхности металлического железа водным раствором H_3PO_4 . Аквакатионы железа(III), которые образуются в кислой среде, вступают во взаимодействие с содержащимися в растворе анионами H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

В результате образуется ряд комплексов, среди которых преобладает $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^-$. В его состав входят четыре лиганда H_2PO_4^- (два биден- татных и два монодентатных). Также образуются (хотя в меньшей степени) анионы $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$.

Кобальт(III) образует многочисленные октаэдрические комплексы, которые более устойчивы, чем соединения кобальта(II). Это обуслов- лено возрастанием параметра расщепления в октаэдрическом поле лигандов по мере увеличения степени окисления центрального атома.

В ряде случаев анион кислоты при взаимодействии с катионом металла может выступать одновременно в роли и лиганда, и окисли- теля. Это происходит, например, в ходе реакции нитрит-иона с ка- тионом кобальта(II) в уксуснокислой среде:



Нитрит калия служит окислителем и источником лигандов. Он пе- реводит соли кобальта(II) в желтую малорастворимую комплексную соль — гексанитрокобальтат(III) калия состава $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Анало- гичная соль натрия хорошо растворима в воде и может быть исполь- зована как реагент для обнаружения катионов калия.

Особой устойчивостью отличаются цианокомплексы железа, ко- бальта и никеля. Комплексы железа состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ известны под названиями **желтая кровяная соль** и **красная кровяная соль** соответственно. Поскольку ковалентная связь $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}^-$ прочнее и короче, чем связь $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{NC}^-$, ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в водной среде не вступают в обменные реакции с образованием ак- вакомплексов (говорят также, что они не склонны к акватации) и поэтому не токсичны. Комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ легче подвер- гаются акватации с образованием ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$ и ядовитых цианид-ионов:



При взаимодействии раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с солями железа(III) (или, наоборот, раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с солями железа(II)) наблюда- ется появление синей окраски. Состав образующихся веществ (так называемые **берлинская лазурь** и **турнбулева синь** соответственно), несмотря на некоторое непостоянство, практически одинаков. Дол- гое время считали, что они различаются степенями окисления железа во внешней и внутренней сфере образующихся комплексных соеди- нений. Однако впоследствии было установлено, что в обоих случа- ях образуется одно и то же вещество, в котором невозможно одно- значно выделить внешнюю и внутреннюю сферу. В этом соединении катионы железа(II) окружены шестью атомами углерода, а катионы железа(III) — шестью атомами азота; все вместе они образуют трех-

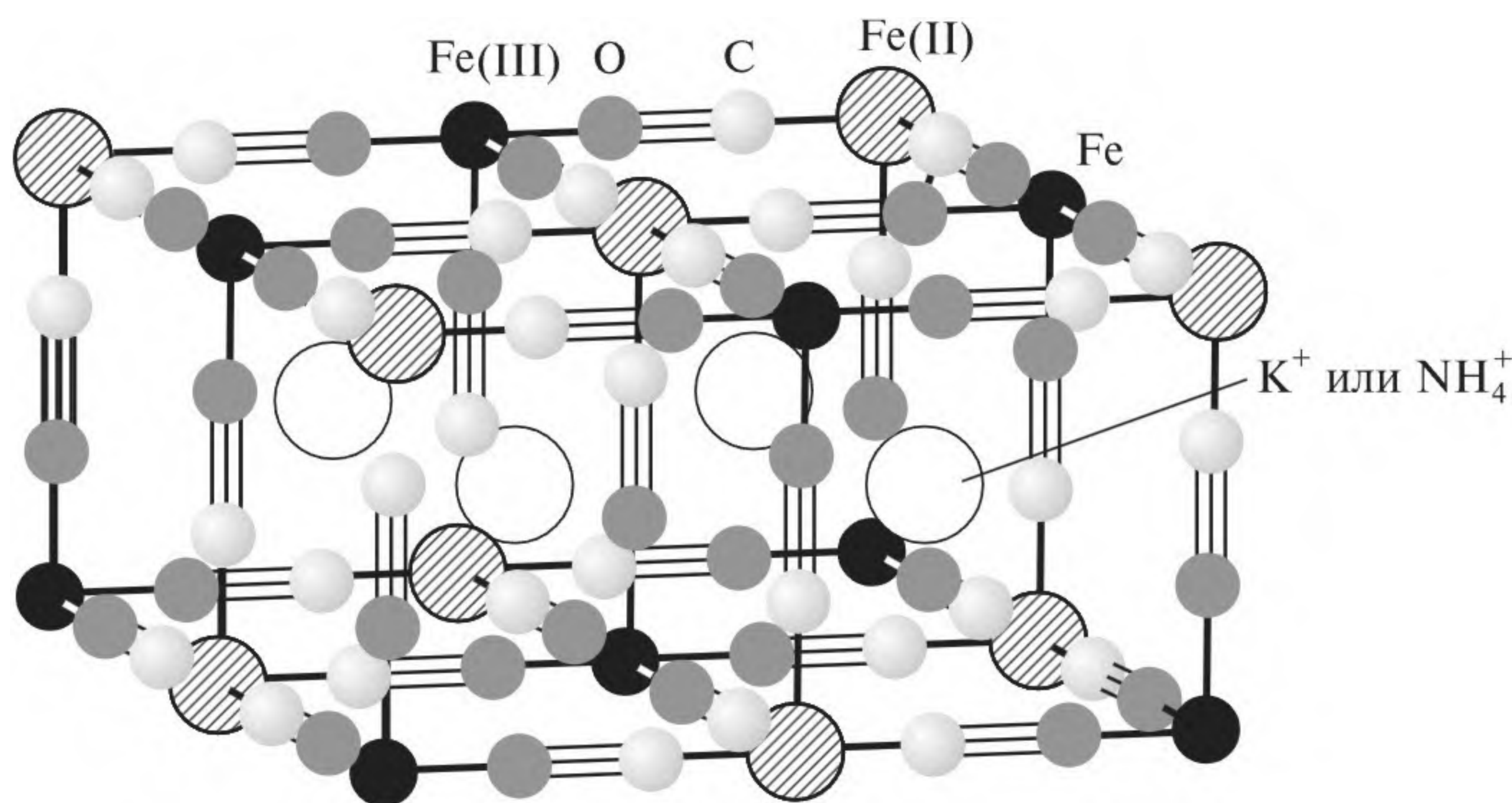


Рис. 15.5. Строение $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (серые кружочки — атомы C(IV), синие — атомы O(II), зеленые — атомы Fe(II), красные — атомы Fe(III), голубые — катионы K^+ или NH_4^+)

мерный каркас (рис. 15.5). Формулу соединения $(\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6])$ — гексацианоферрат(II) железа(III)-калия) составляют с учетом того, что атомы железа(II) в большей степени, чем атомы Fe(II), склонны к образованию комплексов с цианид-ионами.

Особый тип комплексов элементов VIIIB-группы — так называемые **π -комплексы**, которые не содержат σ -связей между центральным атомом и лигандами (различными ароматическими и ненасыщенными органическими соединениями). Между π -электронной системой лиганда и атомом-комплексобразователем формируются многоцентровые π -связи. Наиболее известны π -комплексы с лигандом C_5H_5^- — **металлоцены**, например ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (нейтральный комплекс *бис*(циклопентадиенил)железо, изображенный на рисунке 15.6). В состав металлоценов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ входит циклопентадиенил-ион (анион циклопентадиена C_5H_6^- — очень слабой кислоты с константой кислотности $K_a \sim 10^{-20}$). Металлоцены образуются в среде тетрагидрофурана в результате реакции

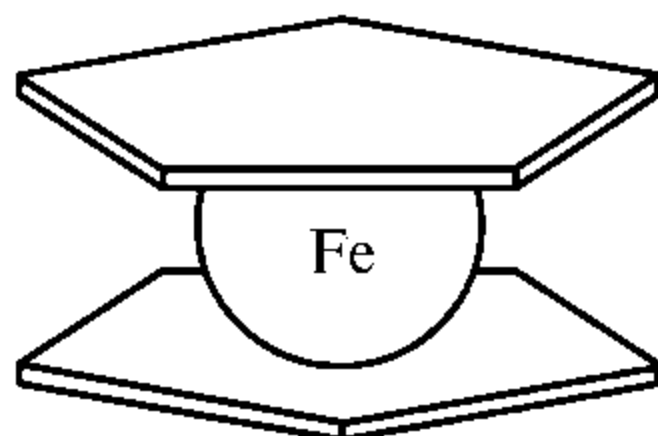
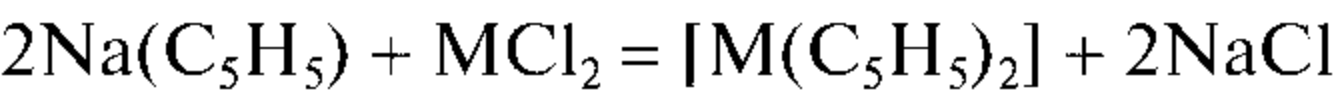


Рис. 15.6. Молекула ферроцена

Циклопентадиенильные комплексы железа, кобальта и никеля — яркоокрашенные кристаллические вещества (табл. 15.12).

Таблица 15.12

Физические свойства металлоценов

	[Fe(C ₅ H ₅) ₂]	[Co(C ₅ H ₅) ₂]	[Ni(C ₅ H ₅) ₂]
Т. пл., °С	174	174	173 (разл.)
Окраска	Оранжевая	Темно-красная	Зеленая

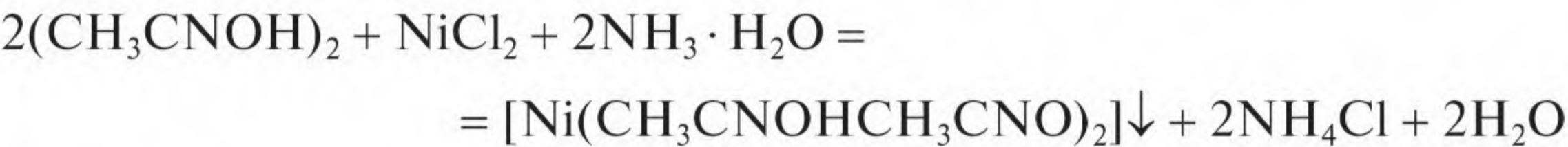
Состав ферроцен [Fe(C₅H₅)₂] определяется правилом Сиджвика: сумма валентных электронов железа и π-электронов двух циклопентадиенильных радикалов C₅H₅ равна 18 (8 + 2 · 5). Поэтому ферроцен отличается высокой устойчивостью (не разлагается до 470 °С).

В молекуле кобальтоцена на валентных орбиталях атома кобальта содержится в общей сложности 19 электронов, что нарушает правило Сиджвика. Поэтому [Co(C₅H₅)₂] легко отдает электрон, превращаясь в более устойчивый катион. В случае никеля правилу Сиджвика не подчиняются ни нейтральный комплекс, ни однозарядный катион, поэтому обе частицы неустойчивы.

Атом металла в металлоценах расположен между плоскими циклопентадиенильными циклами. За сходство с бутербродом такие комплексы называют «сэндвичевыми». В кристаллическом состоянии молекула ферроцена находится в заторможенной антипризматической конформации (см. рис. 15.6). В газовой фазе ферроцен может существовать в заслоненной конформации.

Железо, кобальт и никель образуют многочисленные хелатные комплексы.

Качественная реакция для обнаружения никеля(II) — взаимодействие с диметилглиоксимом (CH₃)₂C₂(NOH)₂ (диоксимом бутандиона-2,3), который также известен как реактив Чугаева. Этот реактив — слабая двухосновная кислота. В аммиачной среде отщепляется один из атомов водорода группы —NOH и образуется диметилглиоксимат-ион (рис. 15.7, а. Эти анионы присоединяются к катиону никеля(II), образуя прочный малорастворимый комплекс ярко-розового цвета — бис(диметилглиоксимато)никель (рис. 15.7, б):



Данная реакция используется также для количественного определения никеля гравиметрическим методом. В образующемся соединении атом никеля имеет плоско-квадратное окружение из четырех атомов азота. Комплекс содержит два пятичленных хелатных цикла; кроме того,

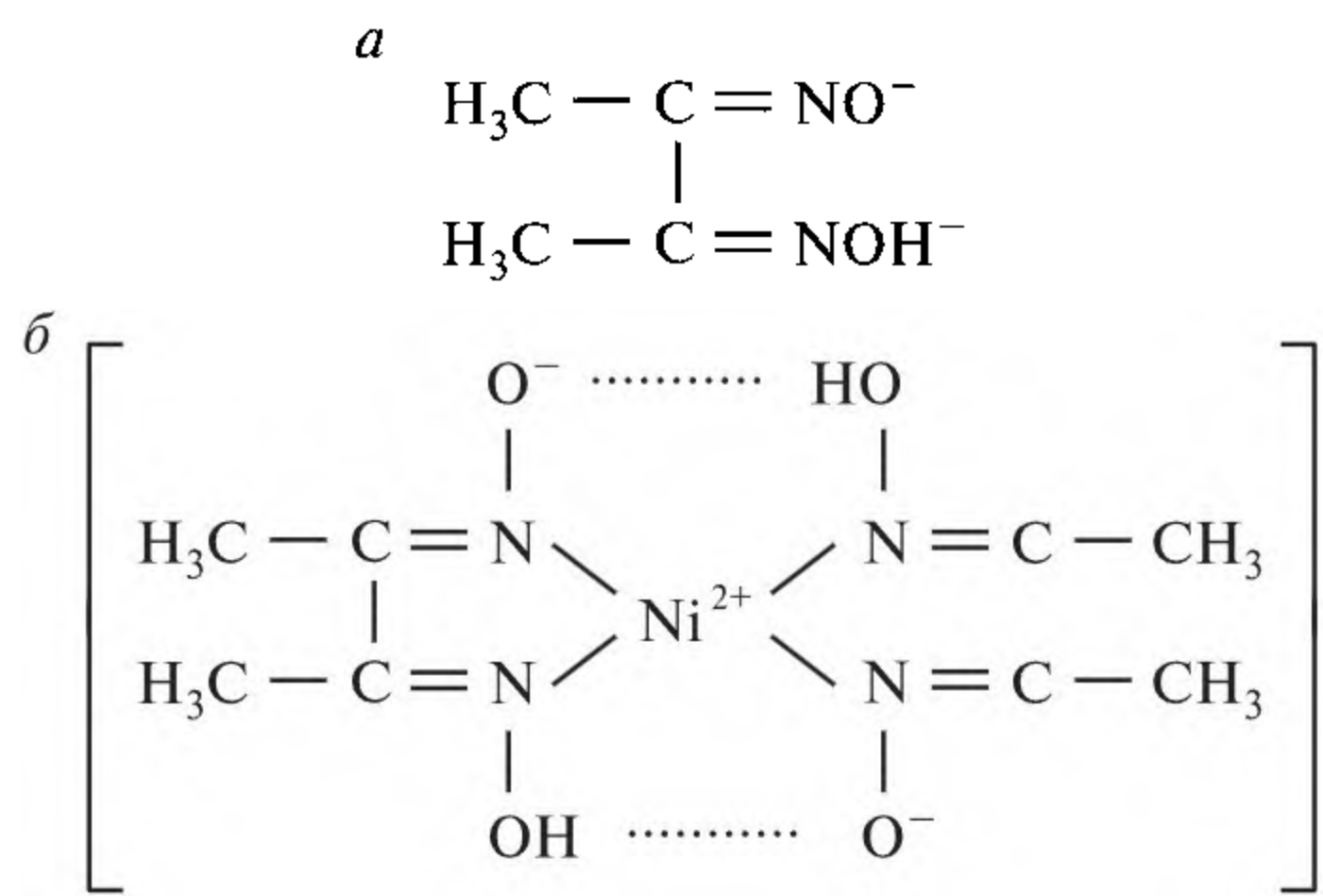


Рис. 15.7. Структурные формулы диметилглиоксимат-иона (а) и его комплекса с катионом никеля(II) (б)

он дополнительно стабилизирован двумя шестичленными циклами, образованными с участием водородных связей между двумя лигандами.

Хелатные циклы содержатся во многих природных соединениях железа и кобальта, например в геме — порфириновом комплексе железа(II) (рис. 15.8).

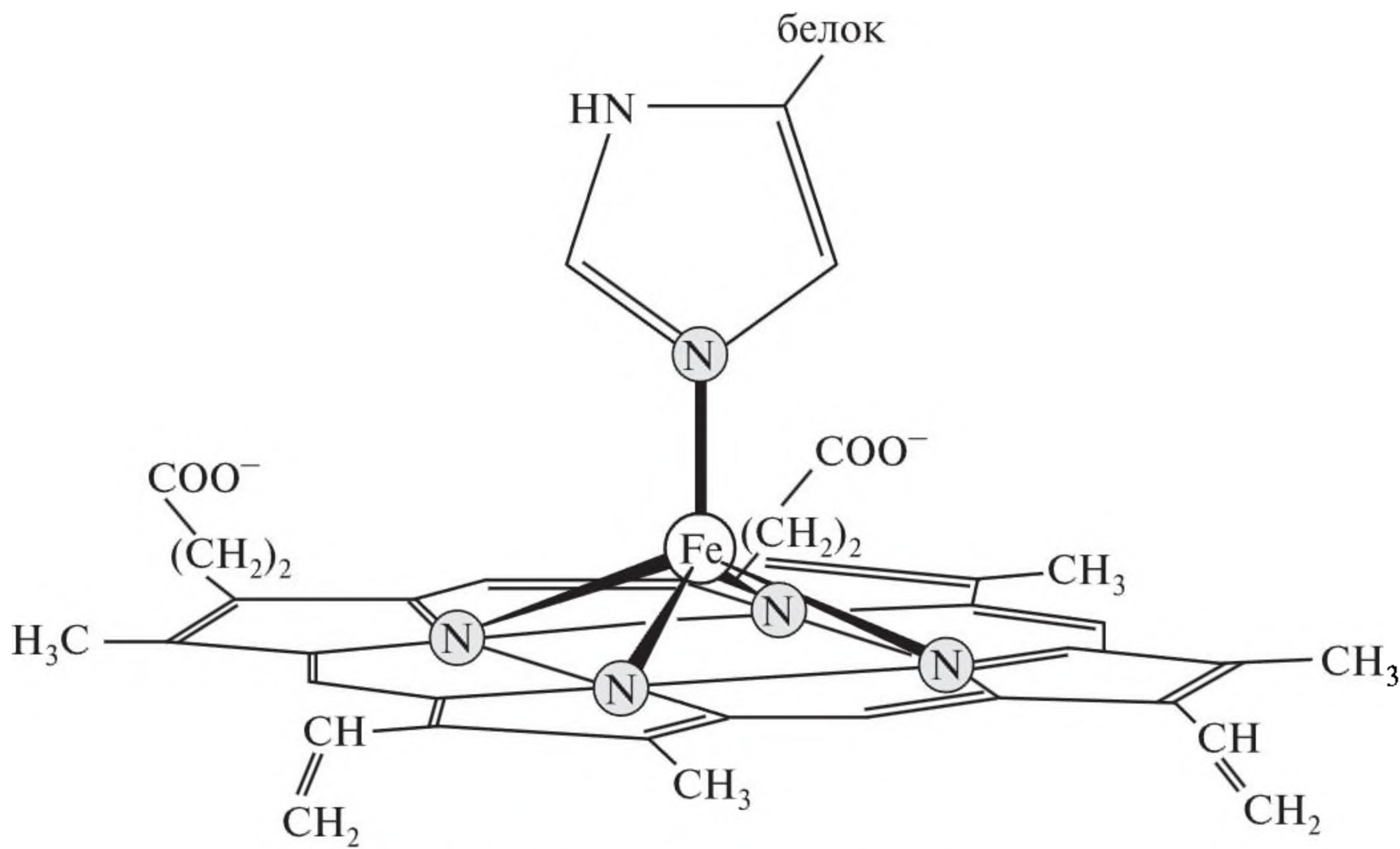


Рис. 15.8. Структурная формула гема

15.5. Платиновые металлы

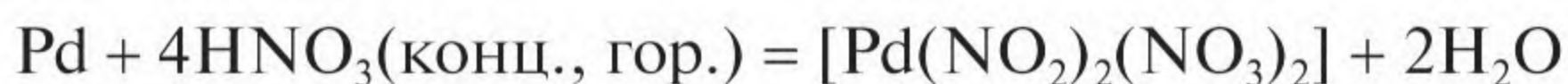
15.5.1. Простые вещества

Платиновые металлы (особенно сама платина) отличаются химической инертностью. При контакте с кислородом воздуха на поверхности этих металлов образуются тонкие оксидные пленки. Осмий

может сгорать на воздухе, превращаясь в OsO_4 . Порошкообразный иридий вступает в реакцию с кислородом при температуре красного каления ($\sim 600^\circ\text{C}$), образуя IrO_2 .

При температуре выше 100°C осмий реагирует с фтором и хлором. Иридий и палладий взаимодействуют с хлором при температуре красного каления.

Палладий (наиболее реакционноспособный платиновый металл) растворяется в горячих концентрированных серной и азотной кислотах, например:



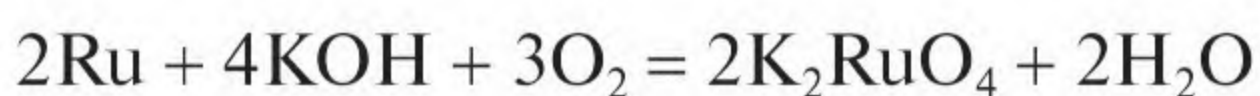
Остальные платиновые металлы реагируют с кислотами в присутствии окислителей. Рутений взаимодействует с серной и хлорной кислотами. Родий медленно реагирует с концентрированной серной и бромоводородной кислотами. Платина медленно растворяется в кипящей серной и горячей азотной кислотах, а также в концентрированных бромоводородной и иодоводородной кислотах.

Все платиновые металлы растворяются в царской водке, образуя хлоридные комплексы, например:



При сплавлении металлов с гидросульфатом калия (а также при спекании с неорганическими пероксидами) образуются соединения, растворимые в воде. Так, рутений можно перевести в раствор в виде Na_2RuO_4 сплавлением с пероксидом натрия.

Платиновые металлы взаимодействуют со щелочами при нагревании в присутствии кислорода, например:



15.5.2. Оксиды и гидроксиды

Из всех оксидов рутения наиболее устойчивы RuO_4 и RuO_2 . Тетраоксид рутения — токсичное летучее вещество. Желтые кристаллы RuO_4 плавятся при 25°C ; температура кипения этого оксида составляет 40°C .

Тетраоксид рутения образуется при нагревании раствора, содержащего рутений, в присутствии сильных окислителей, например перманганата калия. Его можно получить также путем нагревания металлического рутения с пероксидом натрия или расплавленной смесью гидроксида и нитрата натрия с последующим растворением полученного плава в кислоте и обработкой раствора хлором или перманганатом калия.

При температуре выше 180°C тетраоксид рутения со взрывом разлагается на диоксид рутения и кислород. Это вещество — сильный окис-

литель. Так, при взаимодействии с хлороводородом RuO_4 восстанавливается до соединений Ru(IV) . В щелочной среде оксид рутения(VIII) переходит в рутенат-ион $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$.

Темно-синий диоксид рутения можно получить нагреванием металла или RuCl_3 в атмосфере кислорода при 1000°C . Обычно этот оксид содержит примесь Ru_2O_3 . Моногидрат диоксида рутения $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или RuO(OH)_2) получают восстановлением тетраоксида рутения с помощью водорода.

При комнатной температуре RuO_2 малореакционноспособен и, в частности, не взаимодействует с кислотами.

Было показано, что триоксид рутения RuO_3 существует в газообразном состоянии при 1200°C , однако в твердом виде он не выделен. Не получены в чистом виде и другие оксиды рутения (хотя имеются отдельные сообщения о синтезе оксидов Ru_2O_5 , Ru_2O_3 и RuO , а также гидроксида Ru(OH)_3).

Единственный устойчивый оксид родия — Rh_2O_3 . Его коричневые кристаллы можно получить нагреванием металлического родия или его трихлорида в потоке кислорода при 600°C . Гидратированный оксид $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осаждается щелочами из растворов, содержащих родий(III). Зеленый осадок $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить, добавляя щелочь к раствору какого-либо соединения родия(III), подвергнутого анодному окислению.

Темно-красный гидратированный оксид палладия(IV) $\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок при добавлении щелочи к раствору $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$. Это вещество проявляет сильные окислительные свойства. При комнатной температуре $\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ медленно теряет кислород, а при 200°C превращается в черный монооксид PdO . Оксид рутения(II) получают также при сплавлении PdCl_2 и Na_2CO_3 .

Наиболее важное соединение осмия — тетраоксид OsO_4 . Этот оксид представляет собой светло-желтое твердое высокотоксичное вещество с сильным неприятным запахом, имеющее низкие температуры плавления (40°C) и кипения (131°C).

Тетраоксид осмия образуется при нагревании металла на воздухе, а также при окислении соединений осмия в растворах азотной кислотой. Этот оксид растворим в воде (в 100 г воды при 25°C растворяется 7,24 г OsO_4). В водном растворе образуется слабая кислота $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ ($K_1 = 8 \cdot 10^{-13}$). При растворении тетраоксида осмия в холодном щелочном растворе образуется ион $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, для которого выделены соли с катионами щелочных элементов и аммония. При взаимодействии с концентрированной соляной кислотой OsO_4 восстанавливается, при этом образуется $\text{H}_2[\text{OsO}_6]$ и выделяется Cl_2 . Однако с разбавленной HCl этот оксид не реагирует.

Диоксид осмия можно получить, нагревая осмий при 650°C в потоке оксида азота или — при 600°C — в потоке тетраоксида ос-

мия. При нагревании на воздухе диоксид осмия легко окисляется до тетраоксида, а при растворении в соляной кислоте переходит в $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Черный гидратированный диоксид осмия $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить восстановлением тетраоксида в растворе, а также взаимодействием $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ с углекислым газом. Имеются сообщения об образовании OsO_3 , Os_2O_3 и OsO , однако в чистом виде эти соединения не выделены.

Из оксидов иридия надежно подтверждено существование только IrO_2 и Ir_2O_3 (однако имеются также сообщения о получении IrO_3).

Диоксид иридия можно получить нагреванием порошкообразного иридия на воздухе или в атмосфере кислорода. При добавлении щелочи к раствору, содержащему $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, образуется синий осадок, который при высушивании в вакууме превращается в черный порошок с синим отливом состава $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Ir}(\text{OH})_4$. При 350°C в атмосфере азота этот гидрат полностью обезвоживается, и образуется черный диоксид иридия. С растворами щелочей гидроксид $\text{Ir}(\text{OH})_4$ не реагирует; в то же время он растворяется в галогеноводородных кислотах с образованием $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{IrBr}_6]$.

Коричневый оксид состава Ir_2O_3 выделяют в безводном состоянии при нагревании $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с карбонатом натрия. Этот оксид менее устойчив, чем IrO_2 . При температуре выше 400°C Ir_2O_3 разлагается с выделением кислорода и образованием смеси IrO_2 и металлического иридия. Гидроксид иридия(III) $\text{Ir}(\text{OH})_3$ осаждается при добавлении гидроксида калия к раствору $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ в атмосфере углекислого газа. Цвет осадка изменяется от желтовато-зеленого до синевато-черного. Этот гидроксид малорастворим при $\text{pH} > 7$, однако под действием минеральных (неорганических) кислот $\text{Ir}(\text{OH})_3$ полностью переходит в раствор. Азотная кислота окисляет $\text{Ir}(\text{OH})_3$ до IrO_2 .

При анодном окислении платины в растворе щелочи на поверхности анода образуется коричневатокрасная пленка неопределенного состава (есть предположение, что состав отвечает формуле PtO_3).

Диоксид PtO_2 можно получить в виде коричневаточерного порошка при небольшом нагревании $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании до $380\text{--}400^\circ\text{C}$ этот оксид разлагается с выделением кислорода. Описаны также гидраты состава $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\text{--}4$). Желтый тригидрат $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется при кипячении PtCl_4 с избытком раствора гидроксида натрия с последующим добавлением уксусной кислоты и нагреванием реагирующей системы. При взаимодействии $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с раствором гидроксида калия образуется $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. При выдерживании над серной кислотой $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ переходит в коричневый дигидрат; нагревание до 100°C переводит его в почти черный моногидрат. Три- и дигидраты диоксида платины легко растворяются в соляной кислоте, а моногидрат нерастворим ни в соляной кислоте, ни в царской водке.

В результате длительного окисления платиновой проволоки был получен оксид состава Pt_3O_4 , но его свойства изучены недостаточно.

При взаимодействии гидроксида калия с раствором $PtCl_2$ образуется гидратированный оксид платины(III), однако в безводном состоянии он не выделен.

Оксид платины(II) в виде темно-серого порошка образуется при нагревании $Pt(OH)_2$. Гидроксид платины(II) осаждается при добавлении гидроксида калия в раствор, содержащий $[PtCl_4]^{2-}$. Этот гидроксид проявляет восстановительные свойства и легко окисляется на воздухе.

15.5.3. Галогениды

Гептафторид осмия OsF_7 был получен при действии фтора на металлический осмий при температуре 600 °С и давлении 400 атм. Он имеет структуру пентагональной бипирамиды.

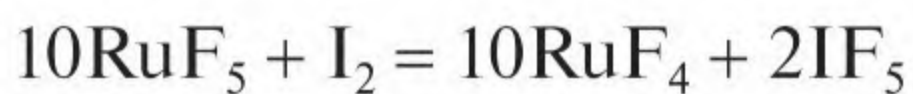
Устойчивость гексафторидов платиновых металлов уменьшается в ряду $Os-Ir-Pt$ и от Ru к Rh . Для палладия гексагалогениды неизвестны. Гексафториды можно получить действием фтора (и других мощных фторокислителей) на металл.

Гексафторид осмия — наиболее устойчивое соединение среди гексафторидов платиновых металлов — в растворе легко гидролизуется.

Гексафторид родия — наименее устойчивый из гексафторидов платиновых металлов; он реагирует со стеклом даже в сухом состоянии.

Пентафториды известны для всех платиновых металлов, кроме палладия. В твердом состоянии они образуют тетрамеры $[MF_5]_4$, в которых каждая пара атомов металла связана линейным мостиком из атомов фтора.

Тетрафторид рутения можно получить взаимодействием соответствующего пентафторида с иодом:



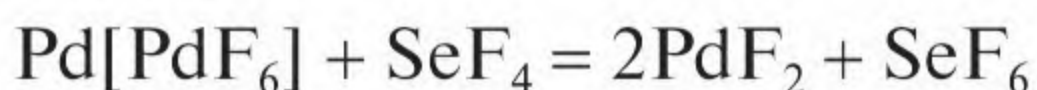
Тетрафторид родия RhF_4 образуется при взаимодействии BrF_3 с $RhCl_3$ или с $RhBr_3$. Единственный галогенид палладия(IV) PdF_4 был получен прямым фторированием (при повышенном давлении) «трифторида» палладия (точнее, $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$). Тетрафторид иридия удалось получить восстановлением IrF_5 мелкодисперсным иридием при 400 °С. При взаимодействии металлической платины с BrF_3 образуется $PtF_4 \cdot BrF_3$, из которого после удаления BrF_3 получают чистый тетрафторид платины. Соединения PdF_4 и PtF_4 имеют сходное строение: атом металла находится в центре двух уплощенных тетраэдров и имеет КЧ = 8. В растворе оба эти соединения полностью гидролизуются.

Известны тетрахлориды рутения и осмия, а также тетрабромид осмия. Платина образует тетрагалогениды с хлором, бромом и иодом. Все эти галогениды получаются при взаимодействии простых веществ.

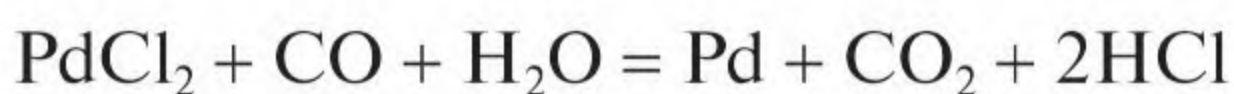
Тригалогениды были получены для рутения, родия и иридия; в случае осмия(III) известны все галогениды, кроме фторида. При обработке PdBr_2 трифторидом брома образуется соединение палладия с фтором, в котором соотношение $\text{Pd}:\text{F}$ равно 1:3. Однако это соединение содержит не Pd(III) , а Pd(II) и Pd(IV) . Его формулу следует записывать как $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$. То же самое можно сказать о «тригалогенидах» платины.

Среди дигалогенидов рутения надежно установлено существование только RuBr_2 . Имеются также данные о существовании RhCl_2 , IrBr_2 , IrI_2 . Единственный дигалогенид осмия — OsI_2 . Были получены все галогениды палладия(II), а также все галогениды платины(II), кроме фторида.

Дифторид палладия образуется при кипячении $\text{Pd}[\text{PdF}_6]$ с тетрафторидом селена:



Красные кристаллы PdCl_2 можно получить взаимодействием простых веществ при температуре красного каления, а также при нагревании комплексной кислоты $\text{H}_2[\text{PCl}_4]$ (образующейся при растворении металлического палладия в царской водке). Дихлорид палладия легко восстанавливается до металла. При этом многие вещества, например водород и монооксид углерода, PdCl_2 окисляет даже при низкой температуре:



Этиловый спирт, этилен и другие органические соединения восстанавливают PdCl_2 в теплом растворе.

15.5.4. Комплексные соединения

Комплексные соединения платиновых металлов весьма разнообразны.

В растворах существуют комплексы металлов во всех известных степенях окисления. По мере повышения степени окисления рассматриваемых металлов устойчивость их комплексов существенно уменьшается (а реакционная способность, соответственно, возрастает). Как правило, наиболее стабильны комплексные соединения с электронными конфигурациями центральных ионов d^5 и d^6 .

Катионы платиновых металлов (особенно в низких степенях окисления) — «мягкие» кислоты Льюиса. Устойчивость соответствующих комплексов изменяется в зависимости от природы донорных атомов

лигандов, находящихся в ближней координационной сфере. Она увеличивается в ряду $O < N \ll S < C$, а также в ряду $F < Cl < Br < I$.

Иллюстрацией могут служить значения констант устойчивости комплексов палладия состава $[PdX_4]^{2-}$ (25 °C): $lg\beta_4 = 11,5, 14,9, 24,5$ и 62 для $X = Cl, Br, I$ и CN соответственно. Кроме того, комплексы платиновых металлов с ароматическими азотсодержащими соединениями более устойчивы, чем соединения с алифатическими лигандами.

Среди однотипных комплексов платиновых металлов наиболее устойчивы соединения палладия и платины.

При относительно низких значениях рН катионы платиновых металлов гидратируются и подвергаются гидролизу. При этом образуются полиядерные комплексы с различными мостиковыми группами, а также с характерными для платиновых металлов связями металл—металл.

Однако главная отличительная черта комплексов платиновых металлов, во многом определяющая их химические свойства, — устойчивость (инертность) по отношению к процессам замещения лигандов. Эта инертность обычно усиливается в рядах $Pd-Pt-Ru$ и $Os-Ir$. Она зависит также от степени окисления металла и от природы донорного атома лиганда. Наиболее инертны соединения $Ir(III)$ и $Ir(IV)$. Благодаря этой особенности в растворах могут сосуществовать различные комплексы, включая термодинамически нестабильные (что маловероятно для большинства других элементов).

Так, константы скорости k (табл. 15.13) для реакции замещения первого порядка



где L — «мягкий» лиганд (например, ион CN^{-}), заметно уменьшаются в ряду $Pd(II)-Pt(II)-Ru(III)-Rh(III)-Ir(III)-Os(III)-Pt(IV)$.

Таблица 15.13

Константы скорости реакции замещения хлоридного лиганда в комплексах платиновых металлов

Центральный атом	Pd(II)	Pt(II)	Ru(III)	Rh(III)	Ir(III)	Os(III)	Pt(IV)
k, c^{-1}	10^3	10	1	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-6}$	10^{-10}

Из-за инертности комплексов платиновых металлов их поведение в растворах существенно зависит от способа получения. Трудности при выделении (реэкстракции и десорбции) платиновых металлов также связаны с устойчивостью их комплексов. В частности, способы, пригодные для работы с соединениями платиновых металлов в растворах HCl , как правило, не применимы в случае серноокислотных растворов.

Образование аквакомплексов для большинства платиновых металлов нехарактерно. Аквакатионы, существующие в растворе, известны для Ru(II), Rh(III) и Pd(II), однако они устойчивы только в отсутствие анионов, способных к комплексообразованию. Осмий, иридий и платина аквакатионов не образуют.

Образование карбонильных комплексов стабилизирует низкие степени окисления атомов платиновых металлов. Так, для рутения и осмия известны анионы состава $[M(CO)_4]^{2-}$. Эти комплексы относительно устойчивы, так как электронная конфигурация Ru(–II) и Os(–II) соответствует электронной конфигурации благородного газа.

В нулевой степени окисления рутений и осмий образуют карбонилы состава $[M(CO)_5]$ и $[M_3(CO)_{12}]$. В трехъядерном комплексе атомы металла расположены в вершинах равностороннего треугольника, при этом каждый атом связан с четырьмя лигандами CO; мостиковые группы CO отсутствуют. Устойчивость кластера из атомов металла в соединениях $[M_3(CO)_{12}]$ уменьшается в ряду Os–Ru–Fe. По отношению к галогенам комплексы рутения и осмия ведут себя неодинаково. Кластер $[Ru_3(CO)_{12}]$ разрушается с образованием мономерного комплекса *цис*- $[Ru(CO)_4Hal_2]$, а затем происходит тримеризация одноядерного комплекса с образованием $[Ru_3(CO)_{12}X_6]$. В комплексе осмия разрыва связей металл–металл не происходит; из него образуется кластерное соединение $[Os_3(CO)_{12}Hal_2]$.

Были получены три карбонила родия(0): оранжевый $[Rh_2(CO)_8]$, красный $[Rh_4(CO)_{12}]$ и черный $[Rh_6(CO)_{16}]$. Для иридия(0) описаны два карбонила — $[Ir(CO)_4]_n$ и $[Ir_4(CO)_{12}]$. Аналогичные комплексы палладия(0) и платины(0) неизвестны.

Группа Ru–NO встречается и в катионных, и в анионных, и в нейтральных комплексах, имеющих октаэдрическую геометрию. Она устойчива к действию многих реагентов, прежде всего кислот. Предполагают, что нейтральная молекула NO отдает электрон атому рутения(III), в результате чего образуется комплекс Ru(II), содержащий катион NO^+ . Известно более 100 нитрозильных комплексов Ru(II), имеющих разнообразную окраску (от желтой, оранжевой и красной до коричневой и даже черной). Во всех этих комплексах содержится только одна группа NO, а остальные вершины координационного полиэдра заняты другими лигандами.

Осмий также образует нитрозильные комплексы, однако их известно значительно меньше, чем для рутения. Для остальных платиновых металлов получено лишь несколько нитрозильных комплексов.

Рутений образует устойчивые аммиачные комплексы $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$. Гексааммины осмия(III) состава $[Os(NH_3)_6]Hal_3$ (Hal = Cl, Br) можно получить взаимодействием $(NH_4)_2[OsHal_6]$ с аммиаком при температуре 290 °C и повышенном давлении. Имеются данные о существовании $[Os(NH_3)_6]^{2+}$ в растворе $[Os(NH_3)_6]^{3+}$, вос-

становленного калием. Амминные комплексы Rh(III) и Ir(III) более многочисленны. Координационное число центрального атома во всех этих комплексах равно шести; соответственно, они могут содержать во внутренней сфере от одной до шести молекул аммиака.

Для палладия(II) и платины(II) известно большое количество аммиачных комплексов, что обусловлено высокой прочностью связи металл—азот, особенно в случае платины(II). Соответственно, палладиевые комплексы значительно менее устойчивы, чем платиновые. Так, при добавлении к раствору $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ соляной кислоты исходный комплекс легко превращается в $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, а в случае платины(II) такой переход осуществляется только в жестких условиях. Для плоско-квадратного $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ известны желто-коричневый *цис*-изомер и оранжевый *транс*-изомер. Кроме того, у этого комплекса существует координационный изомер $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$. Изомеры аналогичного комплекса платины(II) еще более многочисленны.

Для палладия(IV) известно всего несколько комплексов; они содержат две или четыре молекулы аммиака во внутренней сфере. В то же время получены разнообразные амминные комплексы Pt(IV), содержащие во внутренней сфере от одной до шести молекул аммиака.

Платиновые металлы образуют разнообразные комплексы с ацидо-лигандами.

Комплексы рутения(III) более разнообразны и устойчивы, чем комплексы осмия(III) или железа(III); они во многом напоминают соединения Rh(III) и Ir(III). Так, в состав комплексов рутения(III) могут входить галогенид-, карбоксилат-, сульфит-ионы.

Известны также комплексы рутения(II) и осмия(II), содержащие в качестве лигандов хлорид- или цианид-ионы. Их обычно получают восстановлением соответствующих комплексов рутения(III) или осмия(III).

Было получено несколько галогенидных комплексов рутения(IV) и большое число гексагалогеноосматов(IV) (со всеми четырьмя галогенами). Единственные надежно установленные комплексные соединения рутения(V) и осмия(V) — соли анионов $[\text{MF}_6]^-$.

Комплексы осмия(VIII), например $\text{M}[\text{OsO}_3\text{F}_3]$ и $\text{M}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$, не имеют аналогов среди комплексов с другими металлами-комплексобразователями.

Поскольку для родия наиболее характерна степень окисления +III, известно лишь очень небольшое число комплексных соединений Rh в других степенях окисления. Комплексы родия(III) напоминают комплексы кобальта(III), но отличаются тем, что, за редким исключением, не поддаются восстановлению. То же самое относится к комплексам иридия.

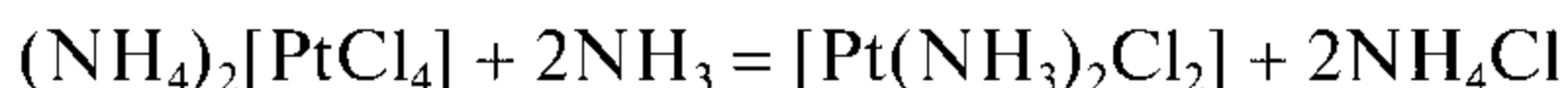
Синтез комплексов $[\text{PdX}_4]^{2-}$, где X — ацидолиганд, осуществляется достаточно легко. Однако комплексы палладия в других степенях окисления немногочисленны.

В случае платины наиболее устойчивы ацидокомплексы Pt(II) и Pt(IV). Для синтеза многих соединений платины используют кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эту кислоту получают в виде желтых гигроскопичных кристаллов растворением платины в царской водке с последующим упариванием полученного раствора. Это соединение — сильная кислота. Получено много ее солей; соли калия, рубидия, цезия и аммония малорастворимы в воде.

Комплексы платины(IV) можно восстановить до комплексов платины(II), например:



Тетрахлороплатинат(II)-ион придает раствору красную окраску. При взаимодействии с аммиаком происходит частичное замещение хлоролигандов на молекулы NH_3 :



В чистом виде выделена комплексная кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, имеющая красную окраску, а также многие ее соли.

15.6. Элементы группы VIIIБ в природе и технике

15.6.1. Природные формы

Элементы семейства железа значительно более распространены в земной коре, чем платиновые металлы. Железо — четвертый по распространенности элемент на Земле (после O, Si и Al), его содержание в земной коре составляет 4,70% по массе. Никель занимает 22-е место, а кобальт — 30-е (содержание в земной коре равно соответственно $3,7 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ по массе). Рутений, осмий, палладий, платина, иридий и родий находятся на 71, 72, 73, 76, 79 и 80-м местах соответственно, они относятся к редким элементам.

Предполагают, что твердое ядро Земли, начиная с глубины 2900 км (экваториальный радиус Земли равен 6377 км), состоит из сплава железа (91–92%) и никеля (8–9%). Самородные железо, кобальт и никель часто имеют метеоритное происхождение.

Известны и широко используются следующие рудные минералы железа: гематит Fe_2O_3 , магнетит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$, гетит $\text{FeO}(\text{OH})$, сидерит FeCO_3 , лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пирротин $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$, пирит $\text{Fe}(\text{S}_2)$. Для кобальта и никеля наиболее распространены сульфидно-арсенидные минералы: смальтин $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$, кобальтин CoAsS , арсенопирит

(никелевый блеск) NiAsS , никелин NiAs , хлоантит $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$, пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$. Основные источники кобальта и никеля — арсенатный минерал эритрин $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и силикатный минерал гарниерит $(\text{Mg}, \text{Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$.

Элементы платинового семейства встречаются в самородном виде; они также обнаружены в некоторых метеоритах.

Все шесть платиновых металлов обычно сопутствуют друг другу, образуя сплавы различного состава. Самородная платина обычно входит в состав сплавов с одним или несколькими другими платиновыми металлами, а также с золотом, железом, медью и хромом. Встречающиеся в россыпных месторождениях сплавы осмия и иридия называют осмистым иридием (содержание иридия менее 60%) и иридистым осмием (свыше 60% иридия). Эти сплавы содержат также небольшие количества других платиновых металлов. Кроме того, платина образует минералы сперрилит PtAs_2 , куперит PtS и браггит $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$.

Для производства железа обычно используют оксидные минералы. Кобальт и никель добывают из полиметаллических сульфидных руд, а платиновые металлы — из руд других металлов, в которых элементы семейства платины присутствуют как спутники.

15.6.2. История открытия

Еще в середине II тыс. до н. э. на смену бронзовому веку пришел железный (название элемента происходит *от санскр.* «джальджа» — металл, руда).

Кобальт был открыт в 1735 г. Брандтом¹⁶⁴. Считалось, что злые проделки гномов препятствуют выплавке этого металла, что нашло отражение в его названии (*от нем.* *cobold* — гном).

Название элемента «никель» происходит *от нем.* *kufernicksel*, что приблизительно означает «медный упрямец» или «медный озорник»¹⁶⁵. Металлический никель был впервые получен в 1751 г. химиком Кронстедтом¹⁶⁶.

Элемент рутений, открытый в 1844 г. русским ученым Клаусом¹⁶⁷ получил свое название в честь России (*от лат.* *Ruthenia* — Россия).

¹⁶⁴ БРАНДТ Георг (1694–1768) — шведский химик и минералог, первооткрыватель кобальта.

¹⁶⁵ Руду под названием «купферникель» (красный никелевый колчедан NiAs) рудокопы очень часто принимали за минерал куприт Cu_2O , имеющий похожую красноватую окраску.

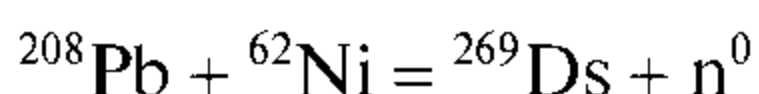
¹⁶⁶ КРОНСТЕДТ Аксель Фредерик (1722–1765) — шведский химик и минералог. Основные исследования посвящены изучению состава природных неорганических веществ.

¹⁶⁷ КЛАУС Карл-Эрнст Карлович (1796–1864) — русский химик, фармацевт и ботаник, первооткрыватель химического элемента рутения. Известен работами по химии металлов платиновой группы.

Родий (*от греч.* «родон» — розовый, по окраске большинства соединений), а также платина (*от исп.* platina — серебрец¹⁶⁸) были открыты Волластоном¹⁶⁹ в 1804 г. Этот же ученый в 1803 г. впервые получил палладий (от названия астероида «Паллада», обнаруженного незадолго до открытия элемента).

Осмий (*от греч.* «осме» — запах; название связано с сильным запахом летучего высшего оксида OsO₄) и иридий (*от др.-греч.* ирис — радуга) открыты Теннантом⁶² в 1804 г.

Элемент 108 был открыт в 1984 г. в Центре исследования тяжелых ионов, Дармштадт, Германия. Его называли хассием Hs (в честь немецкой земли Гессен: Hassia — латинское название средневекового княжества Гессен, центром которого был Дармштадт). Там же в 1982 г. был впервые получен мейтнерий Mt, названный в честь австрийского физика Лизы Мейтнер¹⁷⁰, а 12 годами позже, в 1994 г., — дармштадтий Ds, который был назван по месту открытия:



15.6.3. Применение

Железо находит крайне широкое применение в виде чугуна и стали, а также входит в состав различных сплавов с другими металлами. Несмотря на то что в некоторых областях техники сплавы на основе железа несколько потеснены цветными металлами, полимерами и керамикой, они до сих пор остаются важнейшими конструкционными материалами. На долю железа и его сплавов приходится около 95% всех выплавляемых в мире металлов. Благодаря наличию ферромагнитных свойств железо остается основным металлом для производства сердечников электромагнитов и якорей электромашин.

Никель и кобальт придают сталям твердость, коррозионную стойкость, жаропрочность, вязкость. Их широко применяют для защиты поверхности других металлов от коррозии.

Платину и ее сплавы с родием используют для изготовления термомпар, а также в ювелирном деле. Платиновая посуда широко применяется для проведения химических реакций с участием агрессивных веществ, например для получения чистых фторидов различных металлов.

¹⁶⁸ Серебрецом пренебрежительно называли металл, похожий на серебро, но не обладающий, в отличие от Ag, хорошей плавкостью и ковкостью.

¹⁶⁹ ВОЛЛАСТОН Уильям Хайд (1766–1828) — английский химик. Открыл палладий (1803) и родий (1804), а также впервые получил (1803) в чистом виде платину.

¹⁷⁰ МЕЙТНЕР Лиза (1878–1968) — австрийский физик и радиохимик.

Оксид железа(III) применяется в качестве материала для изготовления магнитных лент.

Элементы группы VIIIБ (особенно элементы семейства платины) — активные катализаторы, применяемые как в неорганических, так и в органических синтезах. В промышленности платиновые катализаторы находят широкое применение прежде всего в производстве азотной кислоты (они катализируют окисление аммиака до монооксида азота) и в процессе получения серной кислоты контактным способом (для окисления диоксида серы до триоксида серы). Палладий применяется как катализатор в процессах гидрирования и дегидрирования. Железо в сочетании с различными активаторами используют в синтезе аммиака, а никель — при гидрировании жиров.

Многие соединения железа, кобальта и никеля используются в качестве пигментов. Наиболее известны желто-коричневая охра (смесь гидроксидов железа и глины) и ее разновидности — светло-коричневая сиена и коричневая умбра, а также красно-коричневый железный сурик (Fe_2O_3) и желтый железооксидный пигмент (метагидроксид железа).

Ферроцен используют в качестве термостойкого теплоносителя и присадки к минеральным маслам и топливу.

Железо и его соединения — антианемические лекарственные средства.

15.6.4. Биологическое значение

Все элементы семейства железа имеют важное биологическое значение. Железо относится к числу жизненно необходимых (незаменимых) элементов. В организме человека содержится ~5 г железа, главным образом в молекулах гемоглобина крови. Кроме того, железо входит в состав многих ферментов (например, каталазы и пероксидазы). При дефиците железа в организме развивается тяжелая болезнь — анемия. Суточная потребность человека в железе составляет ~15 мг. Усвоению железа из пищи помогают некоторые витамины, а мешают щавелевая кислота и ряд других реагентов (как правило, образующих хелатные комплексы).

Кобальт также относится к жизненно необходимым элементам. Этот металл входит в состав витамина B_{12} , участвует в процессе кроветворения, влияет на обмен веществ. Содержание кобальта в организме человека достаточно велико — до 0,01 г.

Никель выполняет функции, сходные с функциями кобальта, но в высоких концентрациях его соединения становятся токсичными.

Элементы семейства платины перспективны для лечения онкологических заболеваний.

Вопросы

15.1. Рассмотрите изменение химических свойств по периоду элементов семейства железа. Обоснуйте правильность размещения Менделеевым никеля и кобальта в Периодической системе (формально нарушающее физический принцип расположения элементов по возрастанию относительной атомной массы).

15.2. Составьте уравнения всех возможных реакций последовательного восстановления гематита Fe_2O_3 монооксидом углерода в доменной печи. Какой химической обработке подвергают неоксидные минералы железа, в частности пирит $\text{Fe}(\text{S}_2)$, перед загрузкой в доменную печь?

15.3. Объясните, почему питьевая вода не должна содержать избытка катионов железа(II). Считая, что железо(II) находится в жесткой воде в форме растворимого гидрокарбоната, предложите наиболее простой способ перевода катионов железа(II) в осадок $\text{FeO}(\text{OH})$. Как вы считаете, удастся ли таким способом удалить железо из раствора полностью? Дайте обоснованный ответ.

15.4. Объясните, по какой причине водный раствор хлорида железа(III) при длительном кипячении становится мутным.

15.5. Почему соединения FeI_3 и Fe_2S_3 нельзя получить обменными реакциями в водном растворе (т. е. взаимодействием Fe^{3+} и I^- или Fe^{3+} с H_2S)? Подтвердите это расчетом, используя справочные данные.

15.6. Укажите состав и название простейшего карбонильного комплекса железа. Каково его агрегатное состояние при 20°C ? Почему этот комплекс хорошо смешивается с бензолом и этанолом, но практически не смешивается с водой? Можно ли взаимодействие этого вещества с горячей водой назвать гидролизом?

15.7. Хлорид кобальта(II) в разбавленном водном растворе при комнатной температуре необратимо диссоциирует с образованием одного катиона и двух анионов (на одну формульную единицу соли). При добавлении достаточного количества хлорида кальция и последующем нагревании раствор изменяет окраску с розовой на синюю. Объясните наблюдаемое явление.

15.8. Почему в водном растворе комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ среда щелочная ($\text{pH} > 7$), а в растворе комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — почти нейтральная ($\text{pH} \approx 7$)?

15.9. В технике часто используется процесс гальванического никелирования. Какие продукты образуются на железном катоде и никелевом аноде при электролизе раствора сульфата никеля(II)? С какой целью железные изделия покрывают никелем?

15.10. Приведите химические формулы и систематические названия следующих веществ:

- а) железный купорос, турнбуллева синь, желтая кровяная соль;
- б) виолохлорид кобальта, красная кровяная соль, ферроцен;
- в) лутеохлорид кобальта, празеохлорид кобальта, соль Мора;
- г) соль Фишера, нитропруссид натрия, кобальтоцен;
- д) железоаммонийные квасцы, цементит, никелоцен;
- е) тенарова синь, никелевый купорос, берлинская лазурь.

15.11. Ферроцен и другие подобные ему π -комплексы ранее называли сэндвичевыми соединениями. Чем обусловлено это название? Изобразите схематически строение молекулы ферроцена и составьте уравнения реакций получения этого вещества.

15.12. Почему при взаимодействии оксида осмия(VIII) с водой не происходит заметного изменения pH? В составе каких частиц осмий(VIII) находится в полученном растворе? Какая реакция протекает в присутствии избытка щелочи?

15.13. Известно, что в твердом хлориде палладия(II), имеющем слоистую решетку (каждый слой состоит из непрерывных цепей), все атомы хлора — мостиковые (соединяют атомы Pd(II)), а координационное число атома палладия(II) равно четырем. Изобразите строение фрагмента цепи (с тремя-четырьмя атомами палладия) и покажите, как атомы хлора расположены в пространстве.

16 Элементы группы IB (11): Cu, Ag, Au, Rg

16.1. Общая характеристика

16.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы медь Cu, серебро Ag и золото Au, а также полученный несколько лет назад искусственным путем элемент рентгений¹⁷¹ Rg образуют IB-группу (11-ю группу) таблицы Д. И. Менделеева. Серебро и золото часто называют благородными металлами.

Верхний энергетический уровень атомов элементов IB-группы имеет электронную конфигурацию $(n - 2)f^{14}(n - 1)d^{10}ns^1np^0$ (табл. 16.1). Медь, серебро и золото — 9-е по счету *d*-элементы четвертого, пятого и шестого периодов соответственно. При этом на предпоследнем *d*-подуровне у них содержится 10 электронов (вместо ожидаемых 9), а на последнем *s*-подуровне — только один электрон. Именно такая электронная конфигурация (с полностью укомплектованным *d*-подуровнем) оказывается наиболее энергетически выгодной.

Таблица 16.1

Свойства атомов элементов группы IB

	Cu	Ag	Au
Электронная формула	[Ar]3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹	[Kr]4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ¹	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ¹
Атомный радиус, пм	128	145	144
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	747	732	892
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	1960	2076	1980
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	3558	3365	2946
Электроотрицательность по Полингу	1,9	1,93	2,4
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,75	1,42	1,42

¹⁷¹ Химические свойства рентгения пока практически не изучены.

Устойчивая степень окисления для рассматриваемых элементов должна быть равна +I — по аналогии со щелочными металлами, кото-
рые имеют сходные электронные конфигурации — $(n - 1)p^6ns^1$. Одна-
ко заполненный *d*-подуровень экранирует *s*-электроны от притяжения
ядра гораздо менее эффективно, чем *p*-оболочка, и первая энергия
ионизации для элементов IB-группы значительно выше, а их ионные
радиусы — меньше, чем у соответствующих щелочных элементов.
С другой стороны, электроны полностью заселенного *d*-подуровня
участвуют в образовании связей намного активнее, чем электроны
заселенного *p*-подуровня. Поэтому вторая и третья энергии иониза-
ции элементов IB-группы ниже, чем для щелочных металлов. Соот-
ветственно, атомы элементов IB-группы имеют в соединениях сте-
пень окисления не только +I, но и более высокие (+II и +III).

Степень окисления +I устойчива только для серебра. У меди чаще
всего реализуется степень окисления +II, а у золота — степень окис-
ления +III (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Примеры соединений элементов IB-группы
в различных степенях окисления

Степень окисления	Cu	Ag	Au ¹⁷²
+I ($d^{10}ns^0$)	Cu ₂ S, CuCl	AgNO ₃ , AgCl, [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (устойчивая степень окисления)	Au ₂ S, AuBr
+II (d^9ns^0)	CuSO ₄ , CuCl ₂ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ (устойчивая степень окисления)	AgF ₂	—
+III (d^8ns^0)	NaCuO ₂	K[AgF ₄]	Au ₂ (SeO ₄) ₃ , [AuCl ₄] [−] (устойчивая степень окисления)

В степени окисления +I медь, серебро и золото образуют линейные
комплексы (*sp*-гибридизация, КЧ = 2), например [Ag(NH₃)₂]⁺, [CuCl₂][−],
[Au(CN)₂][−]. Комплексы меди(II) (КЧ = 4) имеют тетраэдрическую или

¹⁷² Существуют также соединения, которые содержат атомы Au(V) и Au(VII).

плоско-квадратную форму. Медь, серебро и золото в степени окисления +III входят в состав плоско-квадратных комплексов, таких как $[\text{AuCl}_4]^-$ (dsp^2 -гибридизация, КЧ = 4), а в степени окисления +V — в состав октаэдрических комплексов.

Медь и серебро имеют по два стабильных изотопа — ^{63}Cu , ^{65}Cu и ^{107}Ag , ^{109}Ag . У золота есть только один стабильный изотоп ^{197}Au , благодаря чему атомная масса этого элемента определена с большой точностью. Для меди, серебра и золота известны также радиоактивные изотопы. Некоторые из них — с периодом полураспада несколько часов или суток — применяются в качестве радиоактивных меток (^{64}Cu , ^{198}Au). Все изотопы рентгения радиоактивны.

16.1.2. Свойства атомов

Золото — наиболее электроотрицательный из всех металлов. Его значение электроотрицательности такое же, как у неметалла селена (2,4 по шкале Полинга) и близко к значениям электроотрицательности серы и иода — 2,5.

Несмотря на то что значения энергии сродства к электрону не всегда определяются достоверно, они помогают сопоставить свойства рассматриваемых элементов (–119 кДж/моль для меди, –126 кДж/моль для серебра и –223 кДж/моль для золота). Можно также сравнить эти значения с соответствующими значениями для водорода (–72 кДж/моль), кислорода (–141 кДж/моль) и иода (–195,2 кДж/моль). Согласно этим данным, соединение CsAu проявляет свойства, характерные скорее для солей, чем для сплавов, и при плавлении ведет себя как другие расплавленные соли. Кроме того, при взаимодействии золота с растворами цезия, рубидия или калия в жидком аммиаке спектроскопические и другие свойства полученных растворов указывают на образование сольватированного иона Au^- ($d^{10}s^2$), аналогичного галогенид-иону (s^2p^6). Солеобразный характер CsAu и образование сольватированного иона Au^- в жидком аммиаке связаны с тем, что в $d^{10}s^1$ -конфигурации Au^0 не хватает всего одного электрона до образования завершённой $d^{10}s^2$ -конфигурации.

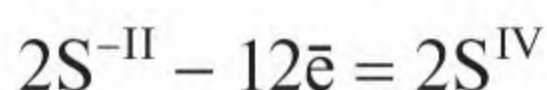
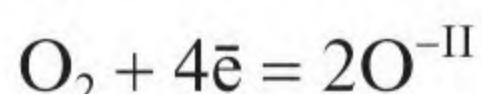
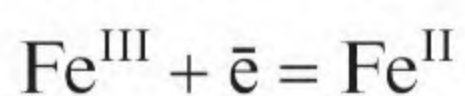
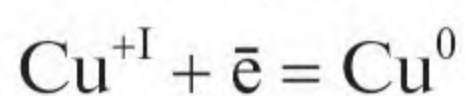
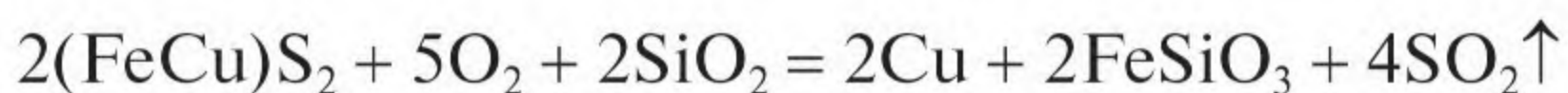
Немонотонное изменение устойчивости различных степеней окисления для меди, серебра и золота хорошо согласуется со значениями энергий ионизации (хотя лишь немногие из соединений этих элементов относятся к ионным). Серебро имеет самую низкую первую энергию ионизации (см. табл. 16.1), в то время как сумма первой и второй энергий ионизации минимальна для меди, а сумма первой, второй и третьей — для золота. Это иллюстрирует наиболее яркую особенность IB-группы — медь, серебро и золото не проявляют ни заметного сходства между собой, ни монотонности в изменении свойств. Кроме того,

в этой триаде не удастся выявить один легкий элемент и два сходных более тяжелых элементов. Это связано не только со значениями энергий ионизации, но и с размерами атомов. Так, катион меди(II) меньше, чем меди(I), и, имея вдвое больший заряд, намного сильнее взаимодействует с водой в растворе (энтальпии гидратации составляют приблизительно -2100 и -580 кДж/моль соответственно). Разница в значениях энтальпии гидратации настолько велика, что превосходит вторую энергию ионизации для меди. Это делает ион меди(II) более устойчивым в водном растворе (а также в ионных кристаллах), чем ион меди(I), обладающий устойчивой электронной конфигурацией d^{10} . В случае серебра разница в энергиях гидратации намного меньше. Кроме того, вторая энергия ионизации для серебра заметно больше, чем для меди, поэтому более устойчив однозарядный катион Ag^+ с конфигурацией d^{10} . В случае золота большое значение имеют устойчивость $6s$ -орбитали и неустойчивость $5d$ -орбиталей по сравнению с серебром. Именно это делает возможным образование Au^+ и способствует усилению стабильности Au(III) . Устойчивости степени окисления +III способствует также достаточно высокое значение энергии стабилизации кристаллическим полем, связанное с плоско-квадратным строением комплексов металла (с конфигурацией d^8).

16.2. Простые вещества

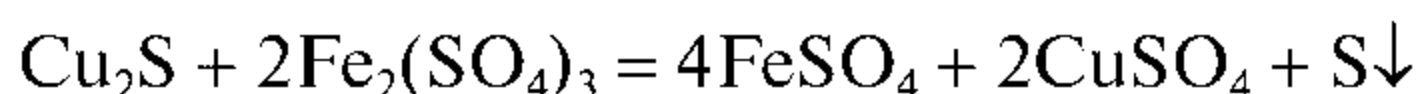
16.2.1. Получение

В промышленности медь получают **пирометаллургическим** способом — обжигом различных сульфидных руд, например халькопирита CuFeS_2 , в присутствии диоксида кремния (кварцевого песка):



Выплавляемую при этом «черновую» медь (содержащую примеси) рафинируют электролизом подкисленного раствора сульфата меди. Из загрязненной меди отливают аноды, а катоды покрывают листами очищенной меди. При протекании электролиза чистая медь осаждается на катодах, а примеси собираются около анодов в виде анодного шлама — ценного источника серебра, золота и других драгоценных металлов.

Также в промышленности применяют **гидрометаллургический** способ извлечения меди из руд. Этот способ основан на обработке сульфидных руд раствором сульфата железа(III):



Если руда содержит карбонаты или оксиды меди, ее обрабатывают разбавленным раствором серной кислоты; в некоторых случаях используют растворы аммиака. Из раствора медь либо осаждают действием порошкообразного железа, либо выделяют путем электролиза с нерастворимыми анодами.

Большая часть серебра сейчас производится в виде побочного продукта при получении цветных металлов (меди, свинца и цинка).

Традиционным методом добычи золота и серебра было промывание песка. В настоящее время эти металлы выделяют из бедных руд **цианидным** методом. При этом размолотую руду заливают раствором цианида натрия и через полученную смесь пропускают воздух. В результате металлы (серебро или золото) переходят в раствор в виде цианидных комплексов:



которые затем восстанавливают избытком цинка:



Непрореагировавший цинк удаляют, промывая осадок благородного металла разбавленной соляной кислотой.

Раньше для извлечения золота применяли амальгамирование (обработку размолотой руды жидкой ртутью). В результате получали амальгаму золота, из которой после отгонки ртути извлекали благородный металл. Однако из-за токсичности ртути этот способ в настоящее время практически не используется.

16.2.2. Физические свойства

Медь, серебро и золото — сравнительно мягкие блестящие металлы розового, белого и желтого цветов соответственно. Эти металлы очень тягучие (особенно золото), пластичные и ковкие, легко вытягиваются в проволоку и поддаются прокатке до листов микронной толщины¹⁷³. Температуры плавления и кипения всех трех металлов достаточно высоки (табл. 16.3). Медь, золото и особенно серебро — наиболее электро- и теплопроводные из всех металлов, что легко объяснить, учитывая электронную конфигурацию атомов $d^{10}s^1$ — каж-

¹⁷³ Из 1 г золота можно выковать лист площадью $\sim 1 \text{ м}^2$ (толщиной всего в 240 атомов), а 1 г серебра можно вытянуть 165 м проволоки диаметром 20 мкм.

дый атом металла имеет по одному слабо связанному электрону, который и становится электроном проводимости. Таким образом, количество электронов, обуславливающих электро- и теплопроводность, в этих металлах равно количеству атомов.

Таблица 16.3

Физико-химические свойства металлов IB-группы

	Cu	Ag	Au
Т. пл., °C	1083	962	1064
Т. кип., °C	2567	2167	2880
ρ, г/см³	8,92	10,49	19,32
φ°, В	0,52 (для Cu ⁺ /Cu); 0,345 (для Cu ²⁺ /Cu)	0,799 (для Ag ⁺ /Ag)	1,69 (для Au ⁺ /Au); 1,00 (для [AuCl ₄] ⁻ /Au)

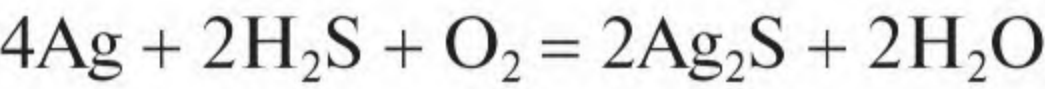
16.2.3. Химические свойства

Реакционная способность меди, серебра и золота вниз по группе уменьшается; золото по инертности напоминает платиновые металлы.

Все три металла достаточно устойчивы в чистом сухом воздухе при комнатной температуре. Поверхностный слой атомов меди медленно реагирует с кислородом и влагой воздуха. В присутствии диоксида углерода медные изделия покрываются зеленым налетом основного карбоната меди(II):



Изделия из серебра на воздухе в присутствии сероводорода постепенно темнеют из-за образования на их поверхности черного сульфида серебра(I):



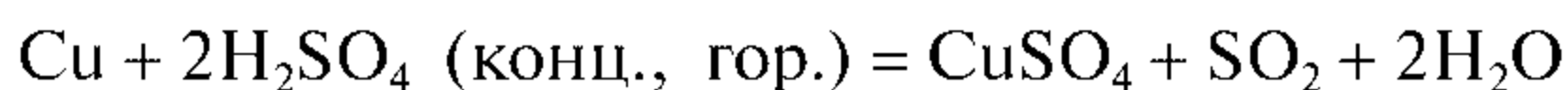
Медь в атмосфере, содержащей соединения серы, покрывается зеленой пленкой основного сульфата.

Простые вещества не реагируют с водородом, азотом и углеродом, однако медь и серебро активно взаимодействуют с серой при нагревании; кроме того, все три металла окисляются галогенами (особенно при нагревании, в присутствии влаги или под действием света).

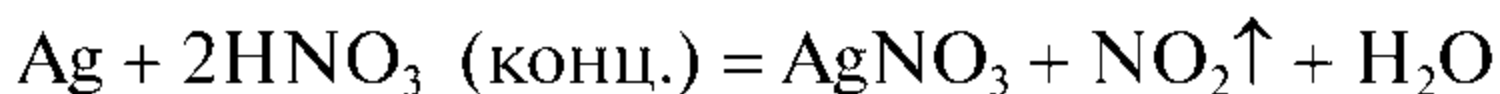
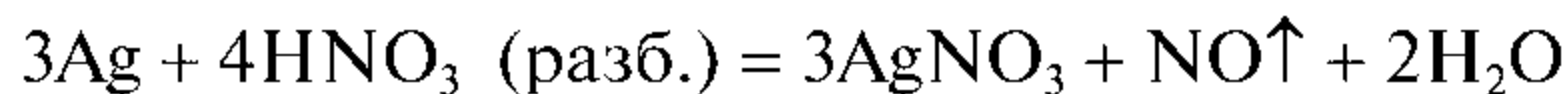
Медь окисляется на воздухе при температуре красного каления; при этом образуется оксид меди(I) Cu₂O красного цвета. При температуре 300 °C медь переходит в черный оксид меди(II) CuO.

В электрохимическом ряду напряжений простые вещества Cu, Ag и Au находятся правее водорода, т. е. имеют положительные электродные потенциалы. Поэтому с водой и кислотами-неокислителями эти металлы не реагируют.

Медь и серебро растворяются в горячей концентрированной серной кислоте, а также в разбавленной и концентрированной азотной кислоте. При этом медь окисляется до степени окисления +II:



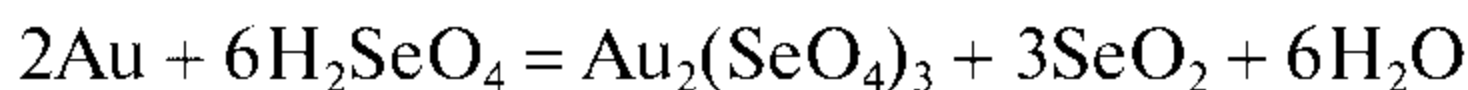
а серебро — до степени окисления (+I):



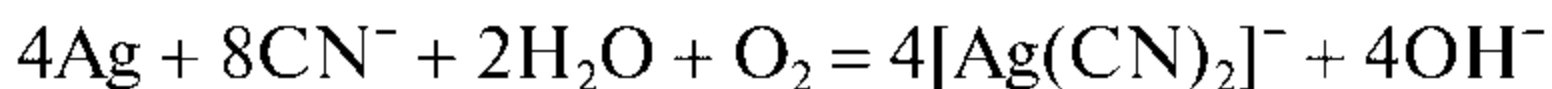
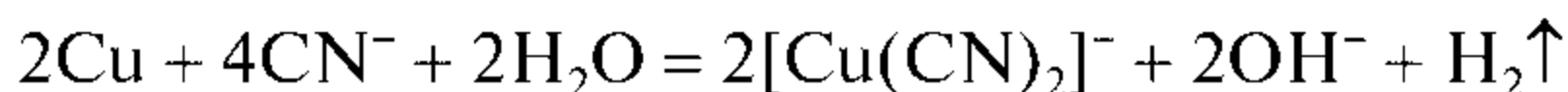
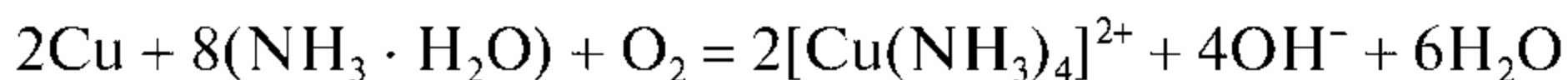
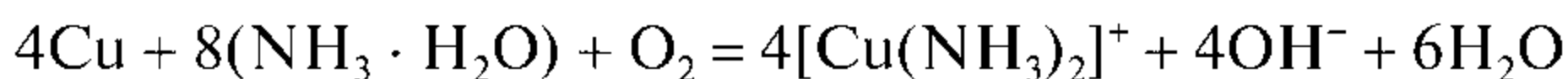
Золото переводится в раствор с помощью царской водки в виде комплексного аниона $[\text{AuCl}_4]^-$:



а также при взаимодействии с расплавленной селеновой кислотой H_2SeO_4 :



Кроме того, все металлы IB-группы можно перевести в растворимые комплексы, такие как $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, действием окислителей средней силы (в том числе кислорода воздуха) в присутствии лигандов, например NH_3 или CN^- :



16.3. Соединения

16.3.1. Соединения с кислородом

Количество соединений рассматриваемых элементов с кислородом невелико. Большинство кислородных соединений неустойчивы и легко разлагаются при нагревании (табл. 16.4).

Таблица 16.4

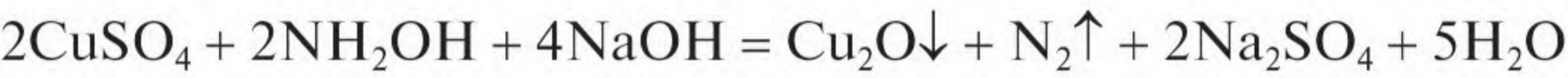
Оксиды и гидроксиды элементов IB-группы

Степень окисления	Cu	Ag	Au
+I	Cu_2O (коричнево-красный; т. пл. 1240 °C)	Ag_2O (темно-коричневый; т. разл. 160 °C)	—
+II	CuO (черный; т. разл. 1026 °C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (бледно-голубой; амфотерный гидроксид; т. разл. 40–80 °C)	Ag_2O_2 (точнее, $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$; черный; т. разл. 100 °C)	—
+III	Cu_2O_3 (темно-красный; амфотерный оксид; т. разл. 400 °C)	—	Au_2O_3 (коричневый; амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств; т. разл. 160 °C) $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (коричневый; амфотерный гидратированный оксид с преобладанием кислотных свойств)

При непосредственном взаимодействии металла с кислородом могут быть получены только оксиды меди(I) и меди(II). Остальные оксиды, образованные элементами IB-группы (Cu_2O_3 , Ag_2O и $(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2$, Au_2O_3), можно получить лишь косвенным путем.

Все оксиды золота и серебра легко разлагаются при нагревании, что объясняет существование этих металлов в природных условиях в самородном виде.

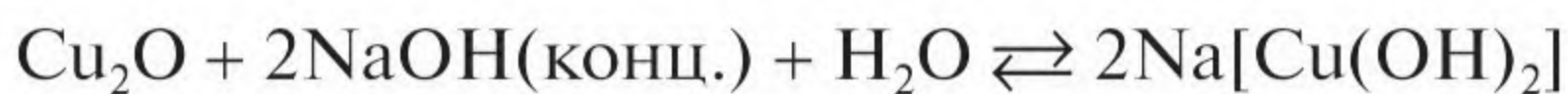
Оксид меди(I) получают восстановлением соли меди(II) в щелочной среде с помощью гидразина или гидроксилamina, например:



Поскольку катион Cu^+ в водном растворе неустойчив, при взаимодействии Cu_2O с кислотами происходит либо дисмутация, либо комплексообразование, например:



Оксид меди(I) достаточно активно реагирует со щелочами:



При взаимодействии Cu_2O с аммиаком образуется комплекс меди(I) с $\text{KЧ} = 2$:

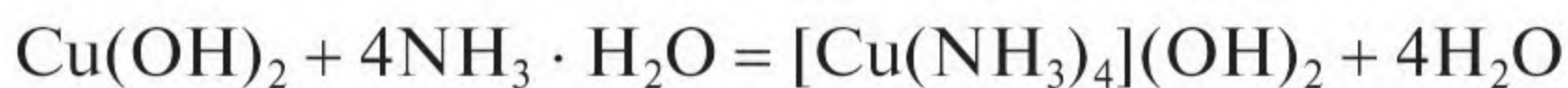


Наиболее удобный способ получения CuO — термическое разложение нитрата или основного карбоната меди(II):

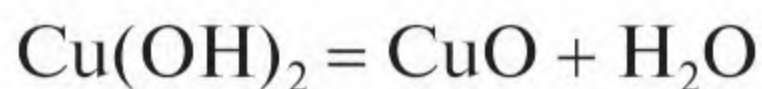


Оксид меди(II) термодинамически менее устойчив, чем Cu_2O : их значения $\Delta_f G^\circ$ составляют -128 и -148 кДж/моль соответственно. Поэтому при нагревании до 1100°C оксид меди(II) разлагается на оксид меди(I) и кислород.

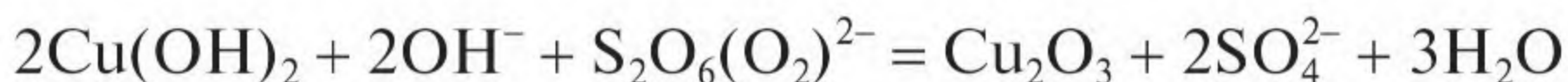
Добавление щелочи к водному раствору соли меди(II) приводит к осаждению бледно-голубого амфотерного гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это соединение растворяется как в кислотах, так и в концентрированных растворах щелочей; при этом образуются темно-синие растворы, которые содержат, вероятно, частицы состава $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Также этот гидроксид растворяется в растворе аммиака:



Гидроксид меди(II) термически неустойчив и при нагревании разлагается:



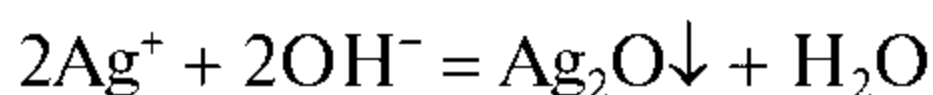
Темно-красный оксид меди(III) получают действием сильных окислителей (например, пероксодисульфат-ионов) на гидроксид меди(II):



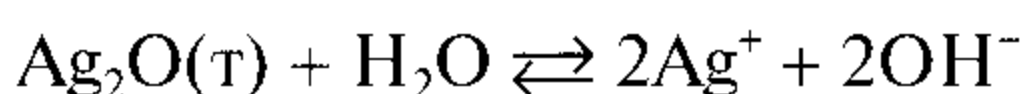
Этот оксид термически неустойчив и при нагревании до 400°C разлагается с образованием оксида меди(II) и кислорода.

Значения энергии Гиббса образования оксидов серебра и золота $\Delta_f G^\circ$ достаточно велики (-11 и 77 кДж/моль для Ag_2O и Au_2O_3 соответственно), поэтому Ag_2O и Au_2O_3 менее термически устойчивы, чем оксиды меди.

Темно-коричневый Ag_2O осаждается при добавлении щелочи к растворам соли серебра(I):

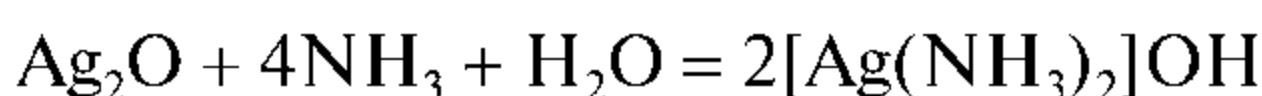


Оксид серебра(I) слабо растворяется в воде ($\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-9}$) с образованием катиона серебра(I), обладающего антисептическими свойствами, и гидроксид-иона:

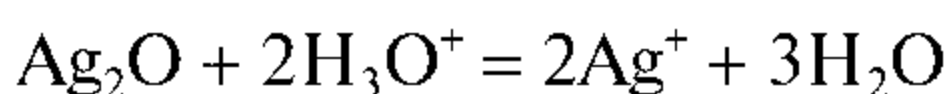


Гидроксид AgOH , возможно, присутствует в растворе, но в твердом состоянии он не выделен.

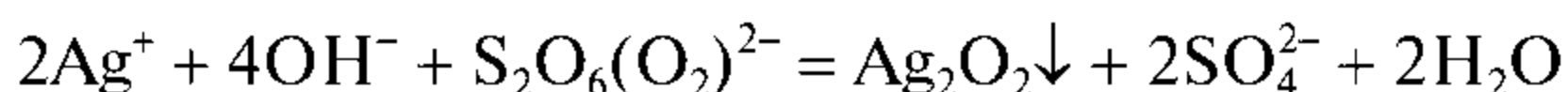
Оксид серебра(I) легко восстанавливается до металла, а при нагревании выше 160°C разлагается на простые вещества. Этот оксид, так же как и Cu_2O , реагирует с раствором аммиака, образуя растворимое комплексное соединение:



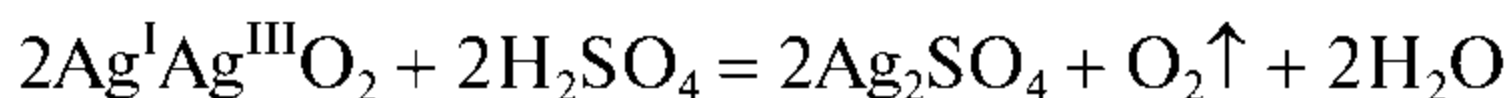
Под действием кислот Ag_2O переходит в раствор:



При взаимодействии солей серебра(I) со щелочами в присутствии окислителей, например пероксодисульфат-ионов, выпадает черный осадок Ag_2O_2 :

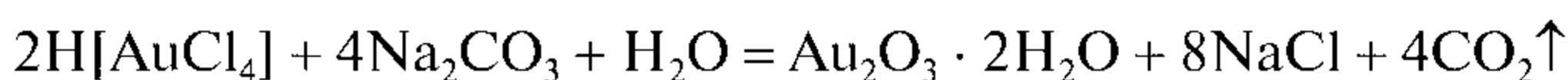


Диаманитные свойства Ag_2O_2 свидетельствуют о том, что в его состав входят атомы серебра в степенях окисления +I и +III (а не +II), т. е. реальная формула оксида $(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2$. Присутствие в соединении атомов серебра в степени окисления +III обуславливает его сильные окислительные свойства. Так, $(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}})\text{O}_2$ переводит катион марганца(II) в перманганат-ион. Кроме того, этот оксид проявляет окислительные свойства даже при попытке растворить его в кислоте, например:

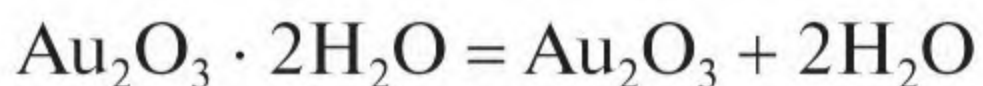


Анодное окисление солей серебра(I) приводит к образованию еще двух оксидов черного цвета — Ag_2O_3 и Ag_3O_4 . В результате гидротермальной обработки Ag_2O в серебряной трубке при температуре 80°C и давлении 4000 атм образуется оксид Ag_3O .

Гидратированный оксид золота(III) получают при подщелачивании раствора, содержащего соединение золота(III), например:



После дегидратации полученного осадка образуется метагидроксид золота(III), который переходит в коричневый оксид золота(III):



Это соединение — единственный точно установленный оксид золота. Оксид золота(III) разлагается при температуре выше 160 °С, а в присутствии воды проявляет слабые кислотные свойства. При взаимодействии Au_2O_3 с избытком раствора щелочи образуется плоско-квадратный комплексный анион $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$:



С хлороводородной кислотой Au_2O_3 реагирует с образованием устойчивого растворимого ацидокомплекса:



16.3.2. Соли

Медь, серебро и золото образуют простые соли далеко не во всех степенях окисления, которые способны проявлять эти элементы.

В водных растворах катион меди(I) очень неустойчив и обратимо диспропорционирует:



$$K_c = [\text{Cu}^{\text{II}}][\text{Cu}^{\text{I}}]^{-2} = (5,38 \pm 0,37) \cdot 10^5 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Рассчитанные стандартные потенциалы восстановления равны соответственно:

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,518 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,150 \text{ В}$$

Однако медь в степени окисления (I) может стабилизироваться в соединениях с очень низкой растворимостью, а также благодаря комплексообразованию.

Степень окисления +I наиболее устойчива для серебра. Катион серебра(I) образует соли со многими неорганическими анионами. Большинство этих солей (за исключением AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 и AgF) нерастворимы в воде. Растворимые соли серебра(I) в водном растворе не подвергаются гидролизу по катиону.

Перхлорат и фторид серебра относятся к немногим солям серебра(I), способным образовывать устойчивые гидраты. Поэтому они

имеют крайне высокие значения растворимости — 5570 и 1800 г/л соответственно (при 25 °C).

Золото(I) легко подвергается окислению и диспропорционированию (до золота(III) и металлического золота). Все простые соли Au(I) не растворяются в воде.

Простые соли меди(II) известны для большинства анионов. Исключение составляют цианид-ион CN^- и иод-ион I^- , которые при взаимодействии с катионом Cu^{2+} образуют ковалентные соединения меди(I), нерастворимые в воде.

Большинство солей меди(II) растворимы в воде; растворы этих солей окрашены в голубой цвет благодаря образованию катионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Соли меди(II) часто кристаллизуются в виде гидратов. Так, из водного раствора хлорида меди(II) при температуре ниже 15 °C кристаллизуется тетрагидрат, при 15–26 °C — тригидрат, а при 26–42 °C — дигидрат.

В водных растворах соли меди(II) в небольшой степени подвергаются гидролизу; из этих растворов часто осаждаются основные соли.

Наиболее известная простая соль меди(II) — пентагидрат сульфата меди (тривиальное название — медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В кристаллах соли четыре молекулы воды образуют плоский квадрат вокруг атома меди, а два более удаленных атома кислорода из ионов SO_4^{2-} дополняют координационный многогранник до удлиненного октаэдра. При этом пятая молекула воды не эквивалентна четырем остальным молекулам H_2O . При нагревании пентагидрат теряет воду, образуя сначала тригидрат, а затем моногидрат. При температуре выше 200 °C образуется белый безводный сульфат, который затем при ~700 °C превращается в оксид меди(II), теряя триоксид серы.

К немногим солям меди(II), которые кристаллизуются с шестью молекулами воды и содержат ион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, относятся перхлорат и нитрат; однако в случае нитрата легче образуется тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Попытки получить безводный нитрат дегидратацией обычно оказываются неудачными из-за разложения этой соли до основного нитрата или оксида, поэтому долгое время считалось, что $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ не существует. Это вещество удалось получить, растворяя металлическую медь в этилацетате в присутствии N_2O_4 ; в растворе образуется $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, который при 85–100 °C теряет оксид азота(IV).

Синий $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ возгоняется при 150–200 °C (под вакуумом), поэтому можно предположить, что он содержит ковалентно связанные группы $[\text{NO}_3]$. Твердый нитрат меди(II) существует в двух формах; обе содержат цепочки из атомов меди, связанных мостиками из групп $[\text{NO}_3]$. В газообразном состоянии эта соль находится в виде мономеров.

Карбоксилаты меди(II) легко получают кристаллизацией из водного или этанольного раствора. Зеленый ацетат меди(II) имеет ди-

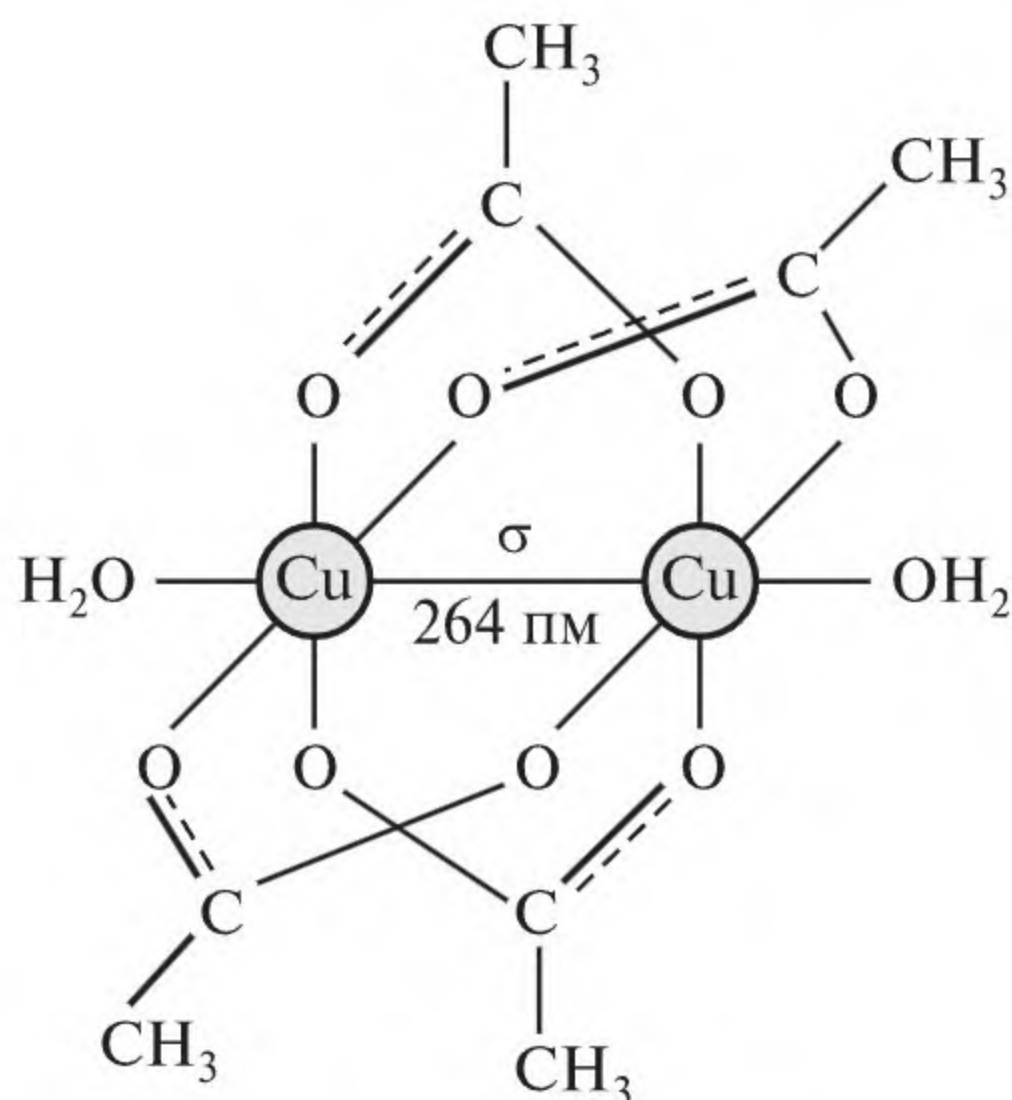


Рис. 16.1. Строение ацетата меди(II)

мерную структуру, в которой два атома меди соединены четырьмя ацетатными мостиками (рис. 16.1). Расстояние Cu—Cu в этом димере больше, чем в металлической меди (256 пм).

16.3.3. Галогениды

Медь, серебро и золото образуют многочисленные галогениды (табл. 16.5). Как правило, в соединениях с наиболее активными окислителями (фтор и хлор) реализуются высшие степени окисления рассматриваемых элементов, а с наименее активным (иод) — только низшие степени окисления. Однако тригалогениды и пентафторид образуют только золото, а дигалогениды — только медь (для серебра известен один дигалогенид AgF_2).

Существование фторида меди(I) не подтверждено; три остальных галогенида представляют собой белые нерастворимые соединения, которые осаждаются из водных растворов при восстановлении галогенидов меди(II). Так, хлорид меди(I) можно получить кипячением смеси раствора сульфата меди(II) с медными стружками в присутствии концентрированной соляной кислоты; при этом образуется дихлорокупрат(I)-ион, который при охлаждении и последующем разбавлении раствора превращается в CuCl .

Медь в степени окисления +II образует фторид, хлорид и бромид; иодид меди(II) неизвестен. Безводные дифторид, дихлорид и дибромид можно получить нагреванием смеси простых веществ. В белом фториде меди(II) связи имеют ионный характер. Этот галогенид имеет искаженную структуру рутила с четырьмя короткими экваториальными связями Cu—F (193 пм) и двумя более длинными аксиальными

Таблица 16.5

Галогениды меди, серебра и золота

Степень окисления	Cu	Ag	Au
+I	CuCl (белый; т. пл. 450 °C) CuBr (белый; т. пл. 488 °C) CuI (белый; т. пл. 600 °C)	AgF (белый; т. пл. 435 °C) AgCl (белый; т. пл. 455 °C) AgBr (светло- желтый; т. пл. 424 °C) AgI (желтый; т. пл. 554 °C)	AuCl (светло-желтый; т. пл. 289 °C) AuBr (желтый; т. разл. 200 °C) AuI (желто-зеленый; т. разл. 120 °C)
+II	CuF ₂ (белый; т. пл. 950 °C) CuCl ₂ (темно- коричневый; т. пл. 596 °C) CuBr ₂ (черный; т. разл. 290 °C)	AgF ₂ (коричневый; т. пл. 690 °C; т. разл. 700 °C)	—
+III	—	—	AuF ₃ (оранжевый; т. возг. 300 °C; т. разл. 500 °C) AuCl ₃ (красный; т. разл. 150 °C) AuBr ₃ (коричневый; т. разл. 150 °C)
+V	—	—	AuF ₅ (красный; т. разл. 60 °C)

связями Cu—F (227 пм). Безводные CuCl₂ и CuBr₂ построены из полимерных цепочек с ковалентными связями, состоящих из плоских групп [CuHal₄], объединенных через противоположные ребра. Соединения окрашены в коричневый и черный цвета соответственно.

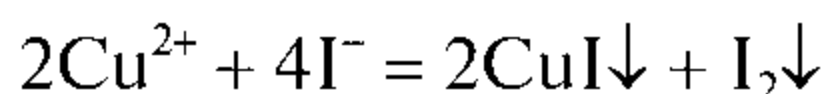
При растворении карбоната или оксида меди(II) в 40%-м водном растворе фтороводородной кислоты выделяются голубые кристаллы соответствующего дигидрата. Хлорид и бромид меди(II) хорошо растворимы в воде. При перекристаллизации этих соединений можно

получить кристаллы различных гидратов и комплексов. Однако растворы удобнее получать взаимодействием металла или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с соответствующей галогеноводородной кислотой.

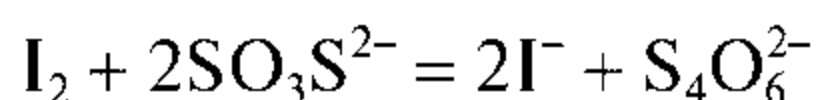
Иодид-ионы легко восстанавливают медь(II) до меди(I):

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - \varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,860 - 0,535 = 0,325 \text{ В}$$

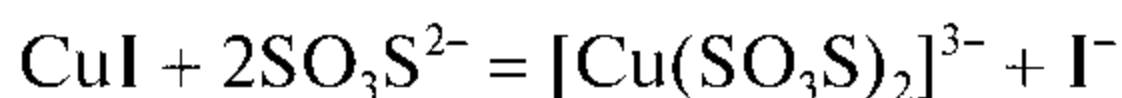
Поэтому попытки получить иодид меди(II) приводят к образованию иодида меди(I):



При этом и раствор, и осадок окрашены в бурый цвет благодаря присутствию иода. Образовавшийся иод можно удалить действием тиосульфат-иона:



и удостовериться в том, что иодид меди(I) имеет белый цвет. При добавлении избытка тиосульфат-иона происходит растворение CuI :



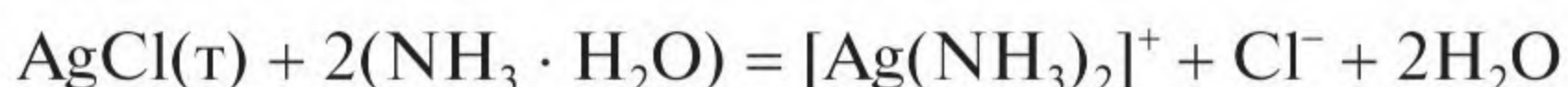
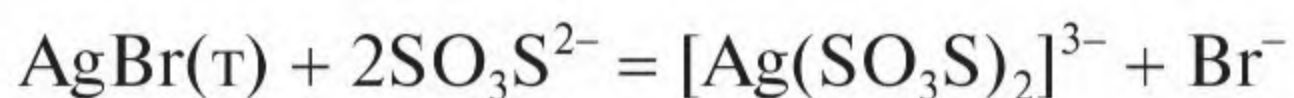
В отличие от меди, для серебра(I) известны все четыре галогенида. Эти соединения образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Однако фторид серебра(I) удобнее получать растворением оксида серебра(I) во фтороводородной кислоте и выпариванием раствора до появления кристаллов. В отличие от других галогенидов серебра, фторид серебра(I) образует кристаллогидраты и, соответственно, хорошо растворим в воде, что может объясняться преобладанием ионной составляющей химической связи в этом соединении.

Хлорид серебра AgCl , бромид серебра AgBr и иодид серебра AgI малорастворимы; выпадение осадка является качественной аналитической реакцией на присутствие в растворе галогенид-ионов. Галогениды серебра обладают светочувствительностью, особенно бромид серебра(I), что находит применение в фотографических процессах.

При комнатной температуре наиболее устойчивая форма иодида серебра — кубический $\gamma\text{-AgI}$. При температуре от 136 до 146 °C наиболее устойчив $\beta\text{-AgI}$, который имеет гексагональную структуру, очень близкую к структуре гексагональной модификации льда. Это свойство иодида серебра(I) позволяет использовать его для образования центров кристаллизации льда в переохлажденных облаках (что вызывает выпадение дождя). При 146 °C $\beta\text{-AgI}$ превращается в кубический $\alpha\text{-AgI}$, в котором иодидная подрешетка жесткая,

а серебряная подрешетка «расплавлена». Благодаря этому резко увеличивается ионная электропроводность вещества — от $3,4 \cdot 10^{-4}$ до $1,31 \text{ см}^2/\text{Ом}$.

Малорастворимые соли серебра(I) можно перевести в раствор в виде прочных аммиачных или тиосульфатных комплексов:



В степени окисления +II серебро образует только дифторид. Этот галогенид получают нагреванием серебра в потоке фтора.

Все четыре моногалогенида золота получены и охарактеризованы (фторид — только масс-спектрометрическими методами в газовой фазе). Хлорид золота(I) и бромид золота(I) образуются при нагревании соответствующих тригалогенидов до температуры выше 150°C , а иодид золота(I) — при нагревании металла с иодом. При более высоких температурах эти галогениды диссоциируют на простые вещества. Цепочечный полимер AuI содержит золото с КЧ = 2; расстояние Au—I равно 262 пм, а угол Au—I—Au составляет 72° .

Галогениды золота в степени окисления +II не известны.

Бинарные тригалогениды, напротив, известны лишь для золота (не получен только AuI₃). Хлорид и бромид золота(III) образуются непосредственно из простых веществ и имеют плоское димерное строение как в твердом, так и в газообразном состоянии. При нагревании оба соединения теряют галоген и превращаются сначала в моногалогениды, а затем в металлическое золото. Галогенид Au₂Cl₆ (рис. 16.2) — одно из самых известных соединений золота. Трифторид золота AuF₃ получают взаимодействием Au₂Cl₆ со фтором или с трифторидом брома. Он состоит из плоско-квадратных групп [AuF₄], которые путем объединения через *цис*-расположенные атомы фтора образуют спиралевидные цепочки.

Неустойчивый полимерный диамагнитный пентафторид золота AuF₅ имеет темно-красную окраску. Этот галогенид образуется при нагревании [O₂][AuF₆] и других гексафтороауратов при пониженном давлении с последующей конденсацией продукта. Фторид золота(V) легко разлагается с образованием трифторида золота (III) AuF₃. Это соединение взрывается в присутствии воды, спирта и эфиров, а также проявляет сильные окислительные свойства. При низкой температуре AuF₅ взаимодействует с XeF₂, растворенном в безводном HF, образуя желто-оранжевые кристаллы комплекса [Xe₂F₃][AuF₆].

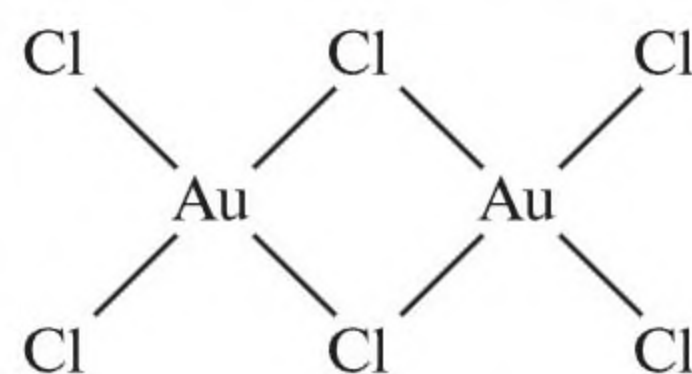


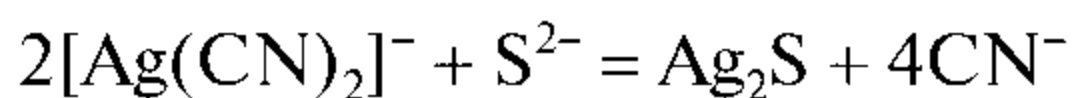
Рис. 16.2. Строение Au₂Cl₆

16.3.4. Соединения с неметаллами

Бинарные карбиды меди и серебра состава M_2C_2 (ацетилениды) получают пропусканием ацетилена C_2H_2 через аммиачные растворы Cu^+ и Ag^+ . Оба соединения в сухом состоянии взрывоопасны, при действии разбавленной кислоты разлагаются с выделением ацетилена. Медь и серебро образуют также взрывчатые азиды. Еще более опасны так называемые «гремучие» серебро и золото, которые, вероятно, имеют состав M_3N . Их получают действием водного раствора аммиака на оксиды соответствующих металлов. С водородом в заметной степени не взаимодействует ни один из металлов. Однако красно-коричневый осадок, образующийся при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой в водном растворе, содержит гидрид CuH полимерного строения.

Сульфиды всех трех металлов имеют черную (или близкую к черной) окраску. Наиболее устойчивы сульфиды элементов в степени окисления +I. Сульфид меди(I) образуется при нагревании смеси простых веществ (либо меди и сероводорода). Сульфид меди(II) осаждается при пропускании сероводорода через раствор, содержащий катионы меди(II). Следует отметить, что сульфид меди(I), как и оксид, устойчивее соединения меди(II). Для сульфидов меди обнаружены сверхпроводящие свойства; так, CuS становится сверхпроводником при 1,6 К.

Сульфид серебра(I) образуется как при непосредственном взаимодействии простых веществ, так и при пропускании сероводорода через водный раствор, содержащий растворимые соединения серебра(I). Сульфид серебра(I) наименее растворимая соль этого металла, поэтому она осаждается при добавлении сульфид-ионов в водный раствор любого другого соединения серебра:



Сульфиды золота(I) и золота(III) образуются при взаимодействии сероводорода с соответствующими растворимыми соединениями золота, причем Au_2S можно получить из водного раствора, а Au_2S_3 — только из холодного раствора в диэтиловом эфире. Сульфид золота(III) легко восстанавливается до металла (при добавлении воды) или до сульфида золота(I), который при избытке сульфид-ионов переходит в тиокомплекс $[AuS_2]^{3-}$.

Медь, серебро и золото образуют ряд селенидов и теллуридов, многие из которых относятся к нестехиометрическим соединениям. Селениды и теллуриды элементов IB-группы проявляют металлические свойства, а $CuSe_2$, $CuTe_2$, $AgTe_3$ и Au_3Te_5 при низких температурах становятся сверхпроводниками; например, последние две фазы переходят в сверхпроводящее состояние при 2,6 К и 1,62 соответственно.

16.3.5. Комплексы

Катионы $M(I)$ (d^{10} -конфигурация) диамагнитны и образуют бесцветные комплексы. Многие комплексы меди(I) имеют тетраэдрическую геометрию, как, например, анион $[Cu(CN)_4]^{3-}$, и для многих из них характерно $KЧ = 2$, как, например, в линейном ионе $[CuCl_2]^-$, образующемся при растворении хлорида меди(I) в хлороводородной кислоте. В комплексе $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$ обнаружены плоско-треугольные анионы $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ($KЧ = 3$).

Комплексы меди(I) легко образуются в водном растворе при взаимодействии оксида меди(I) с соответствующими лигандами; они имеют достаточно большие константы устойчивости (табл. 16.6).

Таблица 16.6

Логарифмы констант устойчивости некоторых комплексов меди(I)

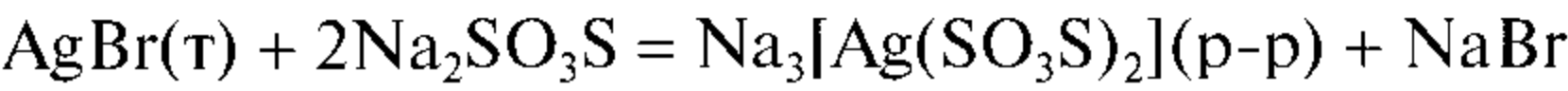
Комплексное соединение	$[CuCl_2]^-$	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$[Cu(SO_3S)_2]^{3-}$
$lg \beta_2$	5,54	10,86	12,27

В водных растворах хлоро- и амминокомплексы меди(I) медленно окисляются кислородом воздуха до соответствующих соединений меди(II).

В растворе солей серебра(I) присутствует гидратированный ион, для которого $KЧ = 4$. Однако обычно серебро(I) образует не тетраэдрические комплексы ($KЧ = 4$), а линейные ($KЧ = 2$). Хлорид серебра можно перевести в раствор действием аммиака:



Для растворения бромида, а тем более иодида серебра(I) требуются реагенты, образующие с серебром(I) более устойчивые комплексы, например:

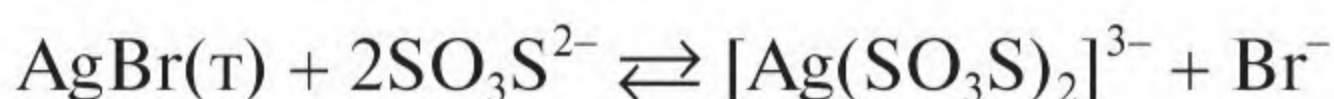
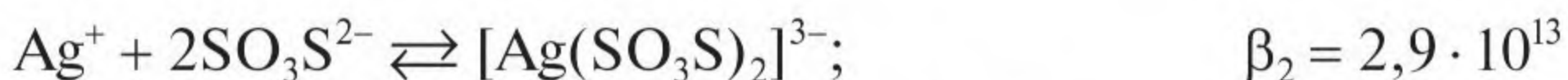


Эти реакции позволяют сопоставить значения произведения растворимости галогенидов серебра и констант образования комплексов серебра, например:

$AgCl(т) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad \text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$
 $Ag^+ + 2(NH_3 \cdot H_2O) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O; \quad \beta_2 = 1,6 \cdot 10^7$
 $AgCl(т) + 2(NH_3 \cdot H_2O) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$
 $K_c = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \text{ПР} \cdot \beta_2 = (1,8 \cdot 10^{-10}) \cdot (1,6 \cdot 10^7) = 2,88 \cdot 10^{-3}$

По значению константы равновесия можно сделать вывод, что реакция может протекать в прямом направлении (т. е. осадок растворится) при существенном избытке аммиака.

Аналогичные расчеты можно провести для процесса растворения бромида серебра под действием тиосульфата натрия:



$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{SO}_3\text{S}^{2-}]^2} = \text{ПР} \cdot \beta_2 = (5,0 \cdot 10^{-13}) \cdot (2,9 \cdot 10^{13}) = 14,5$$

Константа равновесия достаточно велика, поэтому осадок бромида серебра легко растворится.

Образование $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ используется при фиксации полученных изображений в пленочной фотографии.

На образовании $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) основан рассмотренный выше процесс цианидной экстракции.

Подобно серебру(I), золото(I) легко образует линейные комплексы ($\text{КЧ} = 2$), например $[\text{AuHal}_2]^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, используемый во многих промышленных химических процессах. Координационное число, равное четырем, для Au(I) встречается редко.

Устойчивость степени окисления II (d^9 -конфигурация) сверху вниз по группе уменьшается. Большинство соединений, в которых золото формально имеет степень окисления +II, в действительности представляют собой смешанные соединения, содержащие Au(I) и Au(III), например тетрахлороаурат(III)-дихлороаурат(I) цезия $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$.

Серебро(II) образует ряд парамагнитных комплексных частиц, как правило, плоско-квадратных. Гидратированный катион серебра(II) существует короткое время при окислении серебра(I) озоном при низких значениях pH (особенно в присутствии фосфорной кислоты, способной к комплексообразованию). Этот аквакомплекс более сильный окислитель, чем перманганат-ион (в 4 М растворе HClO_4 $\varphi^\circ(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = 1,980 \text{ В}$), поэтому в сильноокислой среде он окисляет даже воду.

Соединения меди(II) гораздо более разнообразны и хорошо изучены. Наиболее часто встречаются координационные числа меди(II), равные четырем, пяти или шести. Однако геометрия этих комплексов редко бывает правильной.

В октаэдрических комплексах два лиганда в *транс*-положении (например, лиганды на оси z) часто оказываются смещенными (ближе или дальше) от центрального атома, т. е. наблюдается тетраго-

нальное искажение геометрии комплексной частицы.. Это искажение объясняется **эффектом Яна–Теллера**, вызванным неодинаковой заселенностью пар орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ центрального атома меди(II). В октаэдрическом поле последний, 9-й, валентный электрон может занимать орбиталь d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$. Если неспаренный электрон находится на d_{z^2} -орбитали, лиганды, приближающиеся к центральному атому вдоль оси z , будут в меньшей степени отталкиваться этим неспаренным электроном, чем электронными парами. В результате образуются более сильные (и более короткие) связи с лигандами вдоль оси z и более слабые (более длинные) связи вдоль осей x и y . И наоборот, если неспаренный электрон находится на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, произойдет удлинение связей вдоль оси z .

Иногда, как, например, в полимерном KAlCuF_6 , эффект Яна–Теллера приводит к сжатию октаэдра (две короткие и четыре длинные связи). Однако обычно происходит удлинение октаэдра (четыре короткие и две длинные связи). В предельном случае это эквивалентно полной потере аксиальных лигандов и образованию плоско-квадратного комплекса. В результате такого удлинения пятая и шестая ступенчатые константы устойчивости для комплексов меди(II) всегда оказываются намного меньше, чем первые четыре. Это хорошо видно на примере образования амминов. Тетрааммины легко образуются при добавлении аммиака к водным растворам меди(II) — до полного растворения первоначально выпавшего осадка основной соли или гидроксида меди(II). Образовавшийся темно-синий раствор содержит ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\lg \beta_4 = 12,90$). Если к этому раствору прилить этанол, медленно осаждается $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Перекристаллизация тетраамминов из концентрированного раствора аммиака приводит к образованию фиолетово-синих пентаамминов ($\lg \beta_5 = 11,43$), однако пятая молекула NH_3 легко удаляется. Гексааммины ($\lg \beta_6 = 8,90$) можно получить только в жидком аммиаке. Эти комплексы настолько неустойчивы, что их приходится хранить в атмосфере аммиака.

Галогенocupрат(II)-ионы можно закристаллизовать из смешанных растворов соответствующих галогенидов. Структура полученных кристаллов существенно зависит от природы катиона. Соединения состава $\text{M}[\text{CuCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{NH}_4$) содержат плоские ионы $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, а $\text{Cs}[\text{CuCl}_3]$ имеет полимерную структуру, состоящую из цепей, в которых искаженные октаэдры $[\text{CuCl}_6]$ объединены противоположными гранями. Соединения с более крупными катионами, такими как $[\text{PPh}_4]^+$, содержат неплоские дискретные ионы $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Координационный полиэдр каждого атома меди(II) занимает промежуточное положение между плоско-квадратным и тетраэдрическим. Соли $[\text{CuCl}_5]^-$ еще более разнообразны; в них атом меди(II) может иметь тригонально-бипирамидальную и квадратно-пирамидальную координацию ($\text{КЧ} = 5$). Ион $[\text{CuHal}_4]^{2-}$, в зависимости от катиона,

образует структуры от плоско-квадратной до почти тетраэдрической. В первом случае соединения имеют зеленую окраску, а во втором — оранжевую. Комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ содержит плоский анион, хотя наличие двух больших расстояний Cu—Cl, равных 279 пм (по сравнению с четырьмя меньшими расстояниями Cu—Cl, равными 230 пм), делает возможным описание координации Cu(II) как сильно искаженной октаэдрической. Геометрия $\text{Cs}[\text{CuHal}_4]$ (Hal = Cl, Br) и $[\text{NMe}_4]_2[\text{CuCl}_4]$ приближается к тетраэдрической. Оказалось, что эта геометрия сохраняется и в водном растворе — электронные спектры обеих фаз одинаковы. В случае $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ расстояния Cu—Cl близки к 223 пм. В уплощенном (из-за эффекта Яна–Теллера) тетраэдре четыре угла находятся в пределах от 100 до 103°, а два других увеличены до 124° и 130°. Угловое искажение в $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ практически такое же: четыре угла находятся в пределах от 100 до 102°, а два составляют 126° и 130°.

В щелочных растворах сульфат меди(II) реагирует с биуретом $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$, образуя комплексы $[\text{Cu}_2(\mu-(\text{OH})_2(\text{NHCOCHCOCH})_4)]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{NHCONHCONH})_2]^{2-}$ с характерной фиолетовой окраской. Это служит основой так называемого **биуретового теста**, в котором к неизвестному соединению добавляют избыток раствора NaOH и немного раствора CuSO_4 . Появление фиолетовой окраски свидетельствует о наличии белка или других соединений, содержащих пептидную связь.

Медь(III) (d^8 -конфигурация) встречается редко и очень легко восстанавливается. Возможно, атомы меди в этой степени окисления участвуют в биохимических реакциях переноса электрона; было синтезировано несколько Cu(III)-содержащих пептидов.

Светло-зеленый парамагнитный (благодаря наличию двух неспаренных электронов) комплекс $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, полученный при взаимодействии F_2 со смесью KCl и CuCl (в соотношении 2:1) — сильный окислитель. Это единственный известный высокоспиновый комплекс меди(III). Остальные комплексы диамагнитны и обычно имеют плоско-квадратную геометрию — аналогично комплексам никеля(II), который также имеет d^8 -конфигурацию и высокий заряд.

Комплексные соединения серебра(III) по структуре и свойствам схожи с комплексами меди(III).

Поскольку для золота степень окисления +III — наиболее устойчивая, комплексы Au(III) достаточно многочисленны. Так, при растворении металла в царской водке (или при взаимодействии Au_2Cl_6 с концентрированной хлороводородной кислотой) с последующим выпариванием воды выделяется золотохлористоводородная кислота состава $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Плоско-квадратный анион $[\text{AuCl}_4]^-$ образует соли со многими катионами. Этот комплекс можно превратить в другие плоско-квадратные ионы состава $[\text{AuX}_4]^-$, где X = F, Br, I, CN, SCN или NO_3 .

16.4. Элементы группы IB в природе и технике

16.4.1. Природные формы

Медь по распространенности в земной коре занимает 26-е место среди всех химических элементов (0,01% по массе). Серебро и золото распространены значительно меньше и занимают 69-е ($1 \cdot 10^{-5}\%$) и 75-е ($5 \cdot 10^{-5}\%$) места соответственно. Все эти три металла, имеющие низкую химическую активность, встречаются в природе в самородном виде.

Медь входит в состав сульфидных, оксидных и карбонатных минералов. Почти половина всех природных запасов меди находится в виде минерала халькопирита CuFeS_2 . К другим распространенным минералам меди относятся халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , куприт Cu_2O и малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Основной минерал серебра — аргентит (серебряный блеск) Ag_2S . Реже встречается хлораргирит AgCl . Серебро входит также в состав полиметаллических руд.

Золото встречается в природе в виде довольно редкого минерала калаверита AuTe_2 .

16.4.2. История открытия

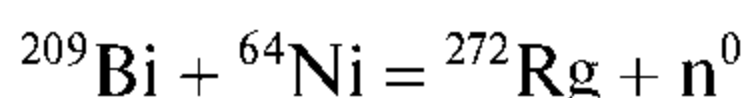
Медь, серебро и золото известны человеку с древнейших времен, так как не только встречаются в самородном виде, но и легко поддаются механической обработке. Все три элемента входят в число семи металлов, которые упоминаются в сочинениях античных ученых и в древних литературных произведениях. Особые свойства благородных металлов серебра и золота широко использовались для чеканки монет и изготовления ювелирных украшений. Трансмутация «неблагородных» металлов в золото несколько веков занимала умы алхимиков.

Медь с давних времен использовалась как в чистом виде, так и в составе сплава с оловом (бронзы) полученном, вероятно, случайно при прокаливании минералов меди и олова. Бронза плавится при более низкой температуре, чем чистая медь, а обрабатывать ее легче, поэтому бронзовые изделия широко распространились по миру, а всю эпоху с конца 4-го до начала 1-го тысячелетия до н. э. называют бронзовым веком. Латинское название элемента «сиргит» происходит *от греч.* «Купрос» — Кипр (остров, на котором добывали медные руды).

Латинское название элемента «серебро» — *argentum* — произошло *от греч.* «аргос» — белый. Русское название связывают с языками Малой Азии или Ближнего Востока, где сходные по произношению слова означают «блестящий» или «очищенный».

Название элемента «золото» имеет общий корень с русским словом «желтый». Корень латинского названия «aurum» происходит от *aurora* — утренняя заря.

Рентгений был получен в немецком ядерном центре в г. Дармштадте в результате следующей ядерной реакции:



Назван этот элемент в честь знаменитого немецкого физика, лауреата Нобелевской премии, открывшего названные его именем лучи, Вильгельма Конрада Рентгена.

16.4.3. Применение

Медь используют в электротехнике для изготовления проводов с небольшим удельным сопротивлением. Очень широко применяются сплавы на основе меди: бронзы (как оловянные, содержащие олово и цинк, так и алюминиевые, в состав которых входят, помимо меди, алюминий, железо и никель), латуни — сплавы меди с цинком и некоторыми другими металлами, а также медно-никелевые сплавы — мельхиор, нейзильбер, константан, манганин. Кроме того, медь входит в состав монетных сплавов белого и желтого цвета. Серебро и золото используются для изготовления ювелирных украшений, а также в электронной технике для изготовления неокисляющихся контактов и электропроводящих клеев.

Препараты на основе серебра, благодаря своему антисептическому действию, применяются в медицине. Бромид и иодид серебра(I) используются для изготовления светочувствительных фотоматериалов. Под действием света бромид серебра(I) частично разлагается, и образуется скрытое изображение. Полученный фотоматериал проявляют, обрабатывая восстановителем — чаще всего гидрохиноном в присутствии гидросульфита натрия. Восстановление происходит в первую очередь на тех участках, которые уже подверглись воздействию света. После этого осуществляют фиксацию — обработку фотоматериалов раствором тиосульфата натрия, который удаляет бромид серебра(I), переводя его в растворимый тиосульфатный комплекс.

Некоторые соединения меди и серебра используют в качестве катализаторов в органическом синтезе.

16.4.4. Биологическая активность

Элементы IB-группы выполняют важные биологические функции. Медь — незаменимый микроэлемент, она входит в состав 25 медь-содержащих ферментов и белков, в том числе белка гемоцианина. При дефиците меди обмен железом между плазмой крови и эритро-

цитами нарушается. В то же время избыток меди в организме вызывает болезни печени.

Катионы серебра токсичны (они необратимо связывают серосодержащие белки). Соли серебра, особенно нитрат серебра(I) (в просторечии — ляпис), обладают прижигающим действием. Сплавы серебра используются в стоматологии, а коллоидные растворы серебра (препараты колларгол, протаргол) широко применяются в медицинской практике.

Вода, содержащая микроколичества катионов серебра(I), обладает бактерицидными свойствами. Золото также проявляет бактерицидные свойства. Изотоп золота ^{198}Au применяется при радиологическом лечении злокачественных опухолей.

Вопросы

16.1. Какими химическими методами можно перевести в раствор наиболее распространенные сплавы меди? Предложите способы обнаружения всех элементов в полученных растворах, а также методы их разделения.

16.2. Рассмотрите положение благородных металлов — меди, серебра и золота — в электрохимическом ряду напряжений. Укажите, какие продукты будут выделяться на катоде и на аноде при электролизе водных растворов: а) сульфата меди(II); б) нитрата серебра(I); в) тетрахлороаурата(III) водорода.

16.3. Предложите химические способы вскрытия (перевода в раствор) наиболее распространенных сульфидных, оксидных и карбонатных минералов меди.

16.4. Опишите основные процессы, в результате которых серебро, добываемое из природных месторождений, снова возвращается в природу (в рассеянном виде).

16.5. Давно известно, что вода, выдержанная в серебряном сосуде (так называемая «серебряная вода»), обладает бактерицидными свойствами. Предложите уравнения возможных реакций перехода серебра в воду в виде катиона Ag^+ .

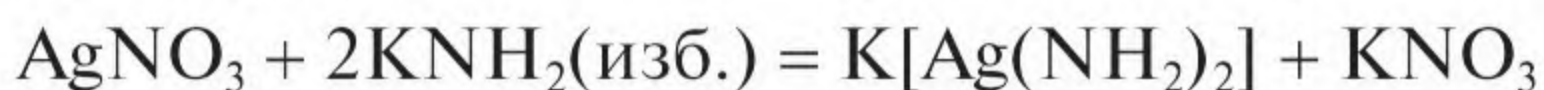
16.6. Формулу одного из фторидов серебра обычно записывают как Ag_2F . Однако экспериментально доказано, что:

- в узлах кристаллической решетки этого соединения на два отдельных иона Ag^+ приходится лишь один ион F^- ;
- этот фторид не содержит атомов других элементов;
- соединение имеет высокую электропроводность;
- при контакте с водой вещество разлагается на серебро и фторид серебра(I).

На основании этих сведений установите, чем именно компенсируется отсутствие второго фторид-иона в упомянутом соединении, составьте его уточненную формулу и дайте название.

16.7. Составьте уравнения реакций, протекающих при сплавлении нитрата серебра(I) с графитом. Укажите наиболее вероятную реакцию и условия ее протекания.

16.8. Какие свойства соединений серебра(I) проявляются в следующих реакциях (протекающих в жидком аммиаке):



Какие аналогичные реакции протекают в водном растворе с участием соединений алюминия или цинка?

16.9. Подумайте, почему твердый сульфат меди(II) имеет белую окраску, в то время как водный раствор того же соединения окрашен в голубой цвет, а водно-аммиачный раствор — в синий цвет.

16.10. Используя теорию кристаллического поля, объясните, почему водные растворы, содержащие комплексный ион $[\text{CuCl}_2]^-$, бесцветны, а раствор $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ имеет зеленую окраску.

16.11. Для чего применяются реакции серебряного зеркала? Можно ли считать корректными с химической точки зрения названия, которые используются в лабораторной практике для обозначения применяемых в этом процессе реагентов: а) аммиачный раствор нитрата серебра; б) аммиачный раствор оксида серебра? Каковы правильные названия этих реактивов?

16.12. Объясните, почему хлорид серебра(I) лучше растворяется в 1 М водном растворе аммиака, чем в аналогичном растворе, содержащем хлорид аммония (той же концентрации).

17 Элементы группы IIБ (12): Zn, Cd, Hg, Cn

17.1. Общая характеристика

17.1.1. Строение атомов. Изотопы

Элементы цинк, кадмий, ртуть и коперниций составляют IIБ-группу (12-ю группу) Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Элементы этой группы образуют естественную границу между секциями *p*- и *d*-элементов: как следствие — свойства цинка, кадмия и (в меньшей степени) ртути похожи на свойства как *p*-элементов, так и остальных *d*-элементов, в атомах которых *d*-подуровень заполнен лишь частично. Кроме того, так же как и в случае *p*-элементов, физические и химические свойства ртути — элемента шестого периода — несколько отличаются от свойств более легких элементов той же группы (как для простых веществ, так и для соединений).

Общая электронная формула верхнего энергетического уровня элементов IIБ-группы: $(n - 2)f^{14}(n - 1)d^{10}ns^2np^0$ (табл. 17.1).

Таблица 17.1

Свойства атомов элементов группы IIБ

	Zn	Cd	Hg
Электронная формула	[Ar]3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	[Kr]4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ²	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ²
Атомный радиус, пм	139	146	149
Первая энергия ионизации M ⁰ → M ⁺ , кДж/моль	1502	1439	1670
Вторая энергия ионизации M ⁺ → M ²⁺ , кДж/моль	2674	2705	3001
Третья энергия ионизации M ²⁺ → M ³⁺ , кДж/моль	6352	5997	5472
Электроотрицательность по Полингу	1,66	1,7	1,9
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,66	1,46	1,44

Цинк имеет 5 стабильных изотопов (^{64}Zn , наиболее распространенный в природе, а также ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn и ^{70}Zn), кадмий — 8, а ртуть — 7. Известны также радиоактивные изотопы этих элементов. Из них наибольшее значение имеет ^{113}Cd с очень большим сечением захвата тепловых нейтронов. Все изотопы коперниция радиоактивны.

17.1.2. Свойства атомов

Из приведенных в таблице 17.1 значений энергии ионизации видно, что электроны внешнего s -подуровня удаляются достаточно легко, в отличие от d -электронов, удерживающихся гораздо более прочно. Сумма первой и второй энергий вниз по группе уменьшается, а третья заметно увеличивается. Например, для цинка эти значения равны 4176 и 6354 кДж/моль, а для меди — 4483 и 5893 кДж/моль соответственно. При этом первые две энергии ионизации для ртути так же высоки, как и для золота, и составляют 4671 и 4757 кДж/моль соответственно. Вероятно, это связано со слабым экранированием ядра электронами $4f$ -подуровня.

Характерная степень окисления элементов IIБ-группы равна +II, но для ртути возможна также степень окисления +I: производные иона Hg_2^{2+} формально содержат Hg(I) .

Предпоследний d -подуровень, полностью заселенный 10 электронами, имеет повышенную устойчивость и не считается валентным. Поэтому свойства цинка, кадмия и ртути несколько отличаются от свойств типичных переходных элементов. Так, многие соединения цинка напоминают соответствующие соединения магния (хотя для соединений цинка, а также кадмия и ртути, характерно образование ковалентных химических связей). Соединения элементов IIБ-группы чаще всего диамагнитны; соединения цинка (так же как и магния) не имеют окраски. Напротив, соединения ртути (и, в меньшей степени, кадмия) окрашены благодаря переносу заряда от лигандов к катионам. Усиление поляризации и уменьшение полярности связей в ряду $\text{Mg(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Hg(II)}$ связано с тем, что заполненный p -подуровень экранирует ядро меньше, чем заполненный d -подуровень, а тот, в свою очередь, экранирует ядро слабее, чем заполненный f -подуровень.

В то же время цинк, кадмий и ртуть, как и другие d -элементы, хорошие комплексообразователи. Для комплексов цинка в наибольшей степени характерна тетраэдрическая координация (соответствующая sp^3 -гибридизации атомных орбиталей), а для кадмия — октаэдрическая (отвечающая sp^3d^2 -гибридизации). Для комплексов ртути(II) характерна линейная, треугольная и тетраэдрическая геометрия (sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизация атомных орбиталей соответственно). Примерами могут

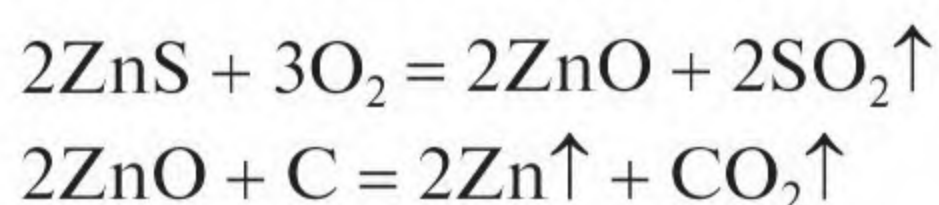
служить комплексы $[\text{HgCl}_2]^0$, $[\text{HgI}_3]^-$ и $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Линейная стереохимия ($\text{КЧ} = 2$), характерная для ртути(II), объясняется заметной деформируемостью крупного иона ртути(II) с электронной конфигурацией d^{10} . Так, если два лиганда приближаются к катиону с противоположных сторон по оси z , возникающая деформация увеличивает электронную плотность в плоскости xy , что препятствует приближению других лигандов. Координационные числа больше шести встречаются редко.

Ртуть(I) образует комплексные соединения кластерного типа, например $[(\text{H}_2\text{O})\text{Hg}-\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

17.2. Простые вещества

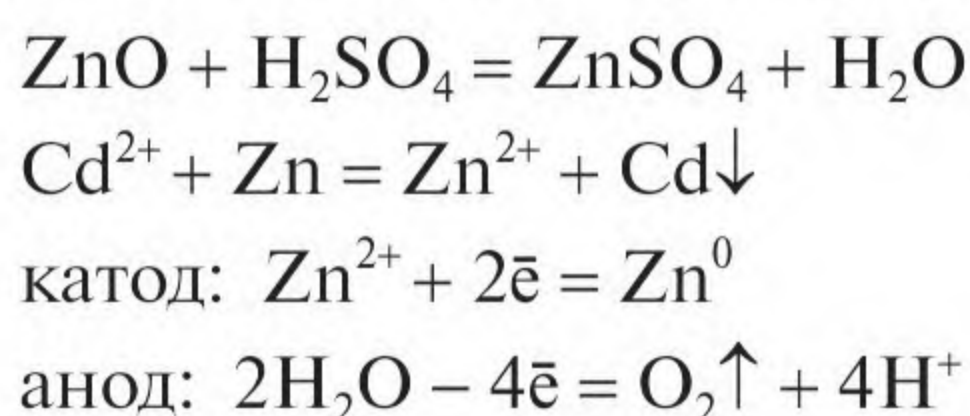
17.2.1. Получение

Для промышленного получения цинка применяют пирометаллургический⁵⁷ и электролитический способы. При использовании **пирометаллургического** способа руды с большим содержанием сульфида цинка подвергают окислительному обжигу с последующим восстановлением оксида цинка коксом при нагревании:



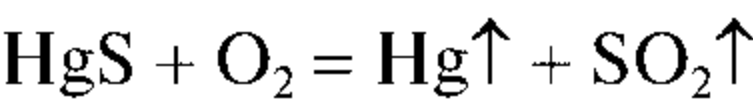
Восстановление оксида цинка углеродом протекает при более высокой температуре, чем температура кипения цинка (в отличие от процессов получения железа, меди или свинца), поэтому для конденсации паров необходимо их последующее охлаждение. Кроме того, в присутствии продуктов сгорания происходит повторное окисление металла. Эти проблемы решают, опрыскивая выходящие из печи пары цинка расплавленным свинцом. В результате происходит быстрое охлаждение и растворение цинка и вероятность повторного окисления цинка сводится к минимуму. Затем цинк почти 99%-й чистоты выделяют в виде жидкости и дополнительно очищают вакуумной дистилляцией до чистоты 99,99%.

При получении металла **электролитическим** способом оксид цинка (продукт предварительного окислительного обжига) обрабатывают серной кислотой. В полученный раствор добавляют металлический цинк для отделения кадмия и меди. Очищенный раствор сульфата цинка подвергают электролизу, в результате на катоде выделяется цинк, а в анодном пространстве накапливается серная кислота:



Основные источники кадмия — промежуточные продукты цинкового производства. Осадки металлов, полученные после очистки растворов сульфата цинка действием цинковой пыли, содержат от 2 до 12% кадмия. Выделяющийся кадмий обрабатывают теплым воздухом для получения оксида кадмия, а оксид, в свою очередь, растворяют в серной кислоте и подвергают электролизу; при этом на катоде образуется очищенный кадмий. Для удаления примесей цинка и свинца металлический кадмий переплавляют под слоем щелочи. Расплав обрабатывают алюминием, чтобы удалить никель, и хлоридом аммония, чтобы избавиться от таллия. Применяя дополнительные методы очистки, можно получить кадмий с содержанием примесей менее $10^{-5}\%$ по массе.

Поскольку оксид ртути термически неустойчив, при обжиге сульфида ртути сразу образуется металлическая ртуть:



Пары ртути конденсируют в специальных холодильниках.

17.2.2. **Физические свойства**

Цинк и кадмий представляют собой серебристо-белые металлы с голубоватым блеском на свежем изломе. Искаженное строение кристаллической решетки обуславливает относительно невысокую плотность этих металлов. Основные отличительные черты всех рассматриваемых простых веществ — легкоплавкость и хорошая летучесть. Ртуть — единственный металл, который при комнатной температуре находится в жидком агрегатном состоянии (табл. 17.2). Большой температурный диапазон жидкого агрегатного состояния позволяет использовать этот металл в качестве термометрической жидкости. В газовой фазе ртуть одноатомна и крайне токсична.

Таблица 17.2

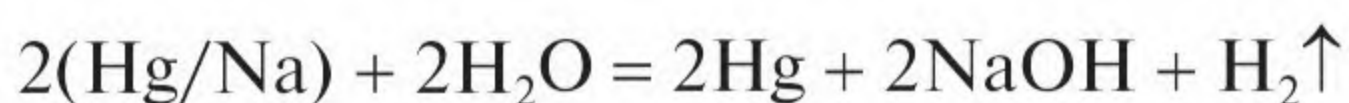
Физические свойства металлических цинка, кадмия и ртути

	Zn	Cd	Hg
Т. пл., °С	420	321	–39
Т. кип., °С	907	767	357
ρ, г/см ³	7,133	8,65	13,5951

Жидкая ртуть имеет гораздо более высокое электрическое сопротивление, чем все остальные металлы, поэтому она используется в качестве электрического стандарта¹⁷⁴.

К особенностям химии ртути относится ее способность к образованию **амальгам** — сплавов с различными металлами, например с натрием, таллием, галлием, золотом, серебром. Амальгамы могут быть твердыми или жидкими. Например, амальгама таллия (8,55 ат. % Tl) — один из самых легкоплавких сплавов (температура плавления составляет $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$). Способность золота образовывать амальгаму лежит в основе старинного метода золочения различных поверхностей, который в настоящее время не применяется из-за высокой токсичности ртути.

Высокие энтальпии образования и стехиометрические составы некоторых амальгам позволяют предположить образование химических соединений. Так, выделены и структурно охарактеризованы Na_5Hg_8 и Na_3Hg . Амальгамы натрия более мягкие восстановители, чем металлический натрий. С водой реакция протекает достаточно спокойно:



Также было получено соединение CsHg , содержащее изолированные плоско-квадратные кластеры $[\text{Hg}_4]$. Среди переходных металлов амальгамы легче всего образуют тяжелые элементы, а металлы четвертого периода (за исключением марганца и меди) нерастворимы в ртути. Именно поэтому для хранения ртути используют железные колбы.

17.2.3. Химические свойства

По химическим свойствам цинк и кадмий схожи друг с другом, ртуть несколько отличается от них. Цинк и кадмий быстро тускнеют (покрываются оксидной пленкой) во влажном воздухе, а при нагревании взаимодействуют с кислородом, серой, фосфором и галогенами. Ртуть также реагирует с этими веществами (за исключением фосфора). Взаимодействие ртути с кислородом становится возможным при температуре $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при нагревании выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ HgO вновь разлагается на простые вещества. Ни один из трех металлов не реагирует с водородом, углеродом и азотом. Гидриды элементов IIБ-группы получают косвенным путем в неводных растворителях.

В электрохимическом ряду напряжений металлы Zn и Cd находятся левее водорода, а Hg — правее, т. е. химическая активность сверху вниз по группе уменьшается (табл. 17.3).

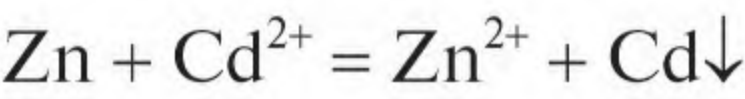
¹⁷⁴ Международный стандарт электрического сопротивления «Ом» определяется как сопротивление $14,4521\text{ г}$ ртути в колонке длиной $106,300\text{ см}$ и площадью 1 мм^2 при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 760 мм рт. ст.

Таблица 17.3

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
для цинка, кадмия и ртути

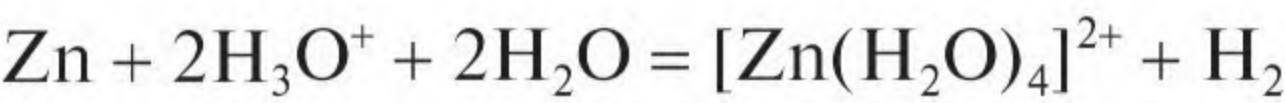
	Zn	Cd	Hg
φ°, В	-0,763 (для Zn ²⁺ /Zn)	-0,404 (для Cd ²⁺ /Cd)	0,852 (для Hg ²⁺ /Hg)
	-1,255 (для [Zn(OH) ₄] ²⁻ /Zn)	-0,825 (для Cd(OH) ₂ /Cd)	0,099 (для HgO/Hg)

Так как цинк более сильный восстановитель, чем кадмий, он способен восстанавливать катионы кадмия в водном растворе до металла:

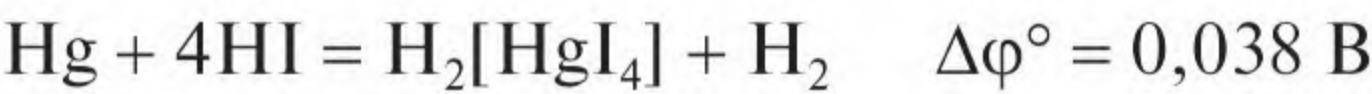


Цинк и кадмий не взаимодействуют с жидкой водой из-за пассивации (образования на поверхности прочной оксидной пленки). Пары цинка и кадмия взаимодействуют с парами воды с выделением водорода.

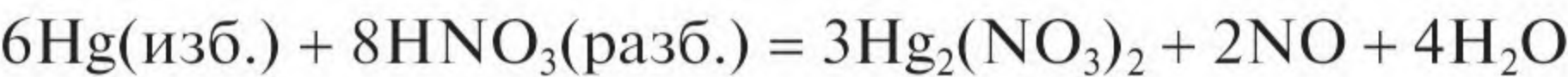
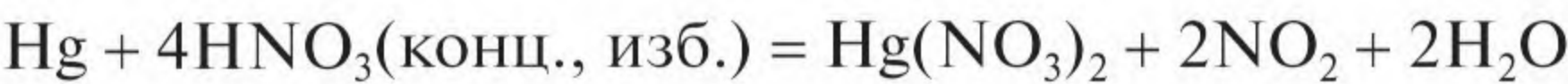
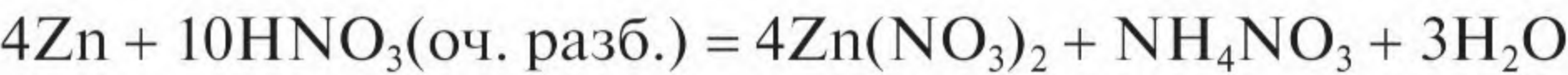
Оба металла активно взаимодействуют с кислотами-неокислителями, например:



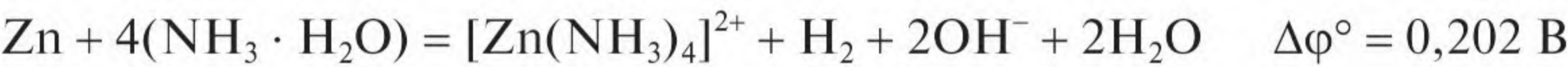
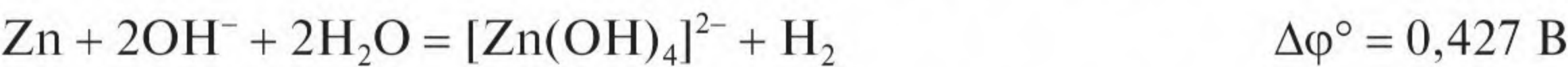
Ртуть можно перевести в раствор кислотами-неокислителями лишь в присутствии анионов, образующих устойчивые комплексы, такие как тетраиодомеркурат(II)-ион:



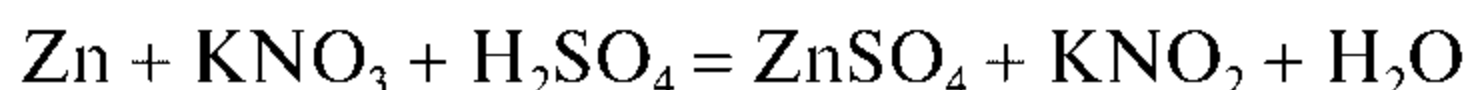
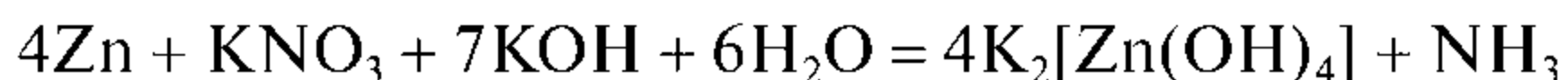
Кислоты-окислители, например HNO₃, переводят в раствор все три металла. Ртуть, в отличие от цинка и кадмия, окисляется до ртути(II) только в условиях избытка кислоты, а при недостатке кислоты — до ртути(I), образуя, например, соль Hg₂(NO₃)₂:



Цинк проявляет сильные восстановительные свойства при взаимодействии с водой в присутствии щелочи или аммиака:



Кроме того, в щелочной среде цинк восстанавливает нитрат-ион до аммиака, а в кислотной — до нитрит-иона:



Кадмий в аналогичные реакции не вступает.

Однако и цинк, и кадмий восстанавливают нитрат в концентрированных растворах нитрата аммония до нитрит-иона, образуя соответствующие аммиачные комплексы:



Также они восстанавливают в водном растворе катионы некоторых металлов, например меди(II) и железа(III).

17.3. Соединения

17.3.1. Кислородные соединения

При взаимодействии металлов IIБ-группы с кислородом образуются оксиды состава MO. Оксиды цинка и кадмия также можно получить термическим разложением соответствующих гидроксидов, карбонатов и нитратов.

Белый оксид цинка при нагревании слегка желтеет. Это связано с образованием нестехиометрических фаз Zn_{1+x}O ($x \leq 7 \cdot 10^{-5}$). Избыточное количество атомов цинка приводит к появлению дефектов решетки, захватывающих электроны, которые впоследствии возбуждаются при поглощении видимого света. Вводя в оксид цинка 0,02–0,03%-й избыток металлического цинка, можно получить целый спектр цветов — желтый, зеленый, коричневый, красный.

Цвет оксида кадмия может изменяться от желтого до почти черного — в зависимости от предыстории получения образца и содержания нестехиометрических фаз.

Цвет оксида ртути HgO зависит от дисперсности частиц: крупные кристаллы имеют красную окраску, а мелкие — желтую. Красный оксид ртути(II) получают при термическом разложении $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или при нагревании ртути в атмосфере кислорода до $\sim 350^\circ\text{C}$. Желтый оксид образуется при добавлении щелочей к водному раствору, содержащему Hg^{2+} . Обе формы имеют одинаковый состав и строение (содержат зигзагообразные цепи Hg—O—Hg).

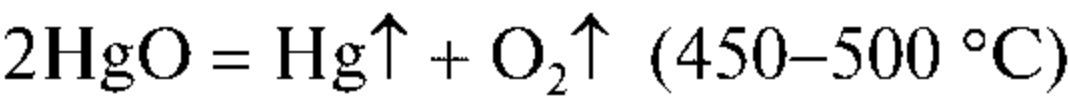
Устойчивость оксидов сверху вниз по группе уменьшается (табл. 17.4).

Таблица 17.4

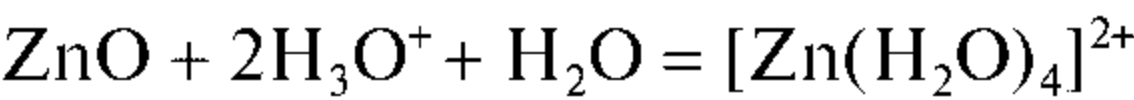
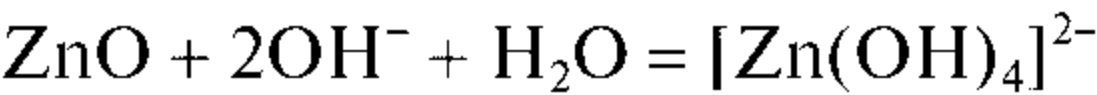
Энергии Гиббса образования оксидов цинка, кадмия и ртути

Оксид	ZnO	CdO	HgO
$\Delta_f G^\circ_{298}$, Дж/моль	-321	-228	-58

Все рассматриваемые оксиды при повышении температуры возгоняются, а затем разлагаются на металл и кислород. Оксиды ZnO и CdO термически довольно устойчивы, а HgO при нагревании разлагается до Hg и O₂. Именно при разложении этого оксида был открыт кислород в опытах Шееле³¹, Пристли⁸⁸ и Лавуазье³:



Оксид цинка проявляет амфотерные свойства:



Оксид кадмия более оснóвный, чем оксид цинка (легко растворяется в кислотах, но с трудом — в щелочах). Этот оксид, как и оксид цинка, легко восстанавливается до металла водородом (при 900 °С), монооксидом углерода (выше 350 °С), углеродом (выше 500 °С).

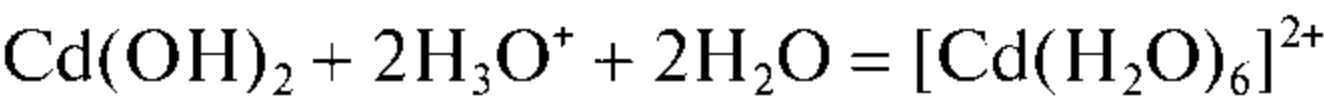
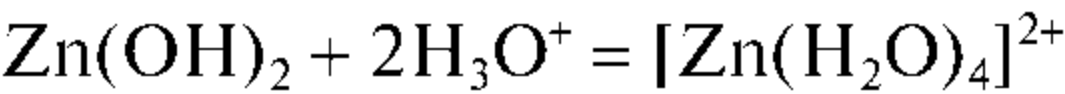
Оксид ртути проявляют оснóвные свойства и взаимодействует только с кислотами.

Все оксиды элементов IIБ-группы с водой не взаимодействуют.

Для цинка и кадмия известны пероксиды состава MO₂.

Гидроксиды цинка и кадмия можно получить при добавлении щелочей к растворам, содержащим катионы этих металлов.

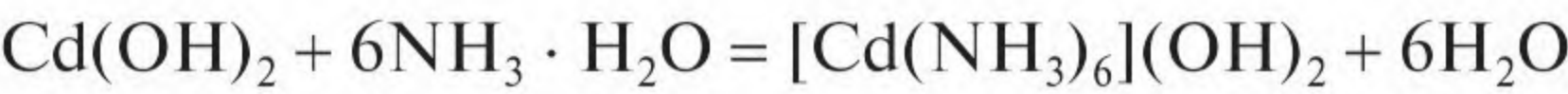
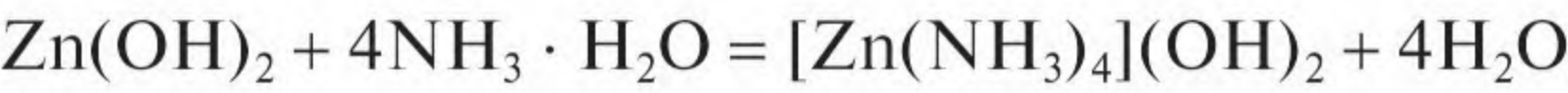
Гидроксиды цинка(II) и кадмия(II) амфотерны и взаимодействуют в водном растворе как с кислотами (образуя аквакатионы), так и со щелочами (переходя в гидроксокомплексы):



При избытке гидроксид-ионов в случае цинка легко образуется растворимый анионный комплекс тетрагидроксоцинкат(II). Гидроксид кадмия можно перевести в гидроксокомплекс лишь при нагревании в насыщенном растворе гидроксида щелочного металла. Получить гидроксокомплексы кадмия при действии разбавленных растворов щелочей на гидроксид кадмия не удастся, так как эти комплексы менее

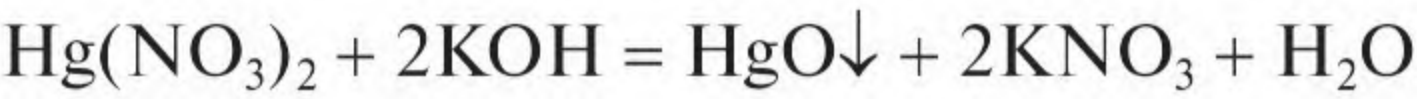
устойчивы, чем аналогичные соединения цинка (значения $\lg \beta_4$ равны 9,25 и 16,63 соответственно). При нагревании гидроксиды цинка и кадмия разлагаются с образованием соответствующих оксидов.

Оба гидроксида можно перевести в раствор при взаимодействии с гидратом аммиака:



Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия с пероксидом водорода в водном растворе приводит к образованию пероксокомплексов разнообразного состава.

Гидроксид ртути(II) неизвестен. Попытки выделения гидроксидов ртути(I) и ртути(II) приводят к образованию либо оксида ртути(II), либо смеси HgO и Hg , например:



Сверху вниз по группе кислотные свойства оксидов и гидроксидов элементов IIБ-группы уменьшаются. Однако даже атомы ртути в некоторых соединениях входят в состав и катиона, и аниона (например, в $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Hg(SCN)}_4]^{2-}$). Таким образом, и цинк, и кадмий, и ртуть проявляют амфотерные свойства.

17.3.2. Сульфиды

Сульфиды цинка, кадмия и ртути малорастворимы в воде, причем растворимость уменьшается сверху вниз по группе (табл. 17.5).

Известны две бесцветные модификации сульфида ZnS : сфалерит и вюрцит. Сфалерит — наиболее распространенный минерал цинка, вюрцит в природе встречается гораздо реже, и он более устойчив при высокой температуре. Названия этих минералов используются также для обозначения структурных типов, характерных для многих других соединений с соотношением катион:анион = 1:1. В обеих структурах атом цинка тетраэдрически координирован четырьмя атомами

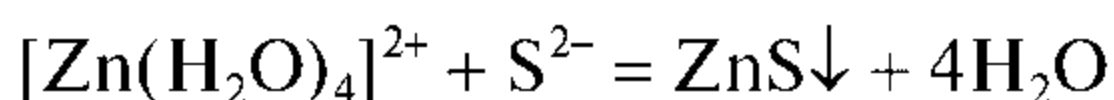
Таблица 17.5

Произведение растворимости сульфидов металлов IIБ-группы

Сульфид	ZnS	CdS	HgS
ПР	$7,9 \cdot 10^{-24}$ (сфалерит) $1,2 \cdot 10^{-25}$ (вюрцит)	$6,5 \cdot 10^{-28}$	$1,4 \cdot 10^{-45}$

серы, а каждый атом серы тетраэдрически координирован четырьмя атомами цинка. Однако эти структуры существенно различаются типом плотной упаковки атомов: в вюрците она кубическая, а в сфалерите — гексагональная.

Сульфид цинка осаждают из водных растворов добавлением сульфид-ионов:

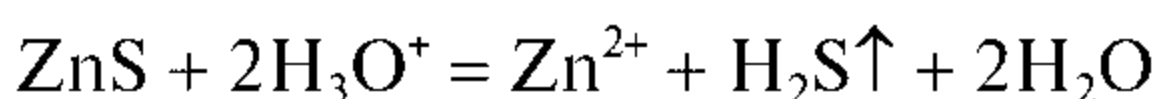


Этот сульфид можно также получить пропусканием сероводорода через раствор, содержащий аквакатионы цинка(II), в присутствии ацетата натрия:



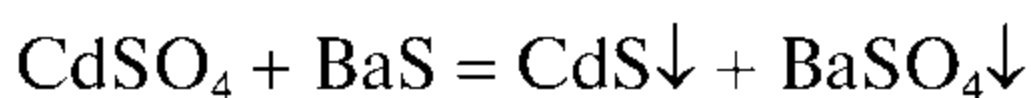
Ацетат-ионы вводят для разрушения коллоидного раствора. Кроме того, эти ионы, проявляя свойства слабого основания, способствуют смещению равновесия с участием сульфид-, гидросульфид-ионов и молекул сероводорода в сторону продуктов. При этом концентрация сульфид-ионов увеличивается, и произведение концентраций ионов, входящих в состав сульфида цинка, становится больше произведения растворимости ZnS .

Свежеосажденный сульфид цинка легко растворяется в кислотах с выделением сероводорода:



Однако после прокаливании этот сульфид оказывается менее реакционноспособным.

Ярко-желтый сульфид кадмия CdS осаждается из водных растворов, содержащих аквакатионы кадмия(II), при пропускании через реакционную смесь сероводорода или при добавлении сульфид-ионов. Сульфид кадмия — важный минеральный пигмент. Раньше его называли кадмиевой желчью. В последние годы чистый сульфид кадмия вытесняется более дешевыми пигментами — кадмопоном и цинко-кадмиевым литопоном. Кадмопон представляет собой смесь нерастворимых сульфида кадмия и сульфата бария. Эта смесь осаждается при взаимодействии двух растворимых солей — сульфата кадмия и сульфида бария:



Цинко-кадмиевый литопон содержит также сульфид цинка. При изготовлении этого пигмента в осадок одновременно выпадают три соли. Цвет литопона варьируется в оттенках от кремового до слоновой кости.

При кипячении с концентрированной азотной кислотой сульфиды кадмия и цинка превращаются в растворимые сульфаты.

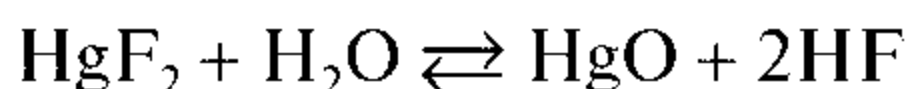
Сульфид ртути HgS образует несколько полиморфов. Красная α -форма, минерал киноварь, имеет искаженную структуру типа NaCl и может быть получена из простых веществ. Черная β -форма (редкий минерал метациннабарит, или метакиноварь) относится к структурному типу сфалерита и может быть превращена в более устойчивую α -форму путем нагревания. Эта модификация HgS , метастабильная при комнатной температуре, образуется в виде черного порошка при пропускании сероводорода через водные растворы солей ртути(II).

Малоактивный сульфид ртути растворяется только под действием концентрированных бромоводородной и хлороводородной кислот или царской водки:



17.3.3. Галогениды

Известны все дигалогениды элементов IIБ-подгруппы, а также четыре галогенида диртути. Некоторые свойства галогенидов цинка, кадмия и ртути приведены в таблице 17.6. Высокие значения температур плавления и кипения фторидов указывают на ионный характер химической связи в этих соединениях. Фториды цинка и кадмия плохо растворимы в воде, а фторид ртути HgF_2 подвергается обратимому гидролизу:



Безводные дифториды можно получить взаимодействием металла с фтороводородом (в случае цинка) или фтором (в случае кадмия и ртути).

Хлориды, бромиды и иодиды цинка и кадмия хорошо растворимы в воде. Низкие значения температуры плавления и кипения, а также малая растворимость в органических растворителях (таких как этанол и ацетон) обусловлены заметным вкладом ковалентной составляющей в химических связях в этих соединениях. Все они имеют слоистые (двумерные) кристаллические структуры, которые можно рассматривать как плотноупакованные решетки галогенид-ионов; в них атомы цинка(II) занимают тетраэдрические, а кадмия(II) — октаэдрические позиции (рис. 17.1). Исследования методом электронографии показали, что молекулы ZnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в газовой фазе имеют линейную форму $\text{Hal}-\text{Zn}-\text{Hal}$.

Безводные галогениды цинка и кадмия чаще всего получают «сухим» способом — взаимодействием нагретых металлов с хлороводородом, бромом или иодом. Попытки получения этих соединений в водных растворах приводят к образованию гидратов. Концентрированные водные растворы хлорида цинка ZnCl_2 растворяют крахмал,

Галогениды цинка, кадмия и ртути

		Металл			
		Zn(II)	Cd(II)	Hg(I)	Hg(II)
Галоген	F	ZnF ₂ (белый; т. пл. 875 °С; т. кип. 1502 °С)	CdF ₂ (белый; т. пл. 1072 °С; т. кип. 1753 °С)	Hg ₂ F ₂ (желтый; т. пл. 570 °С)	HgF ₂ (белый; т. пл. 645 °С; т. кип. 647 °С)
	Cl	ZnCl ₂ (белый; т. пл. 317 °С; т. кип. 733 °С)	CdCl ₂ (белый; т. пл. 569 °С; т. кип. 964 °С)	Hg ₂ Cl ₂ (белый; т. субл. 383 °С)	HgCl ₂ (белый; т. пл. 280 °С; т. кип. 302 °С)
	Br	ZnBr ₂ (белый; т. пл. 394 °С; т. кип. 670 °С)	CdBr ₂ (бледно-желтый; т. пл. 565 °С; т. кип. 863 °С)	Hg ₂ Br ₂ (белый; т. субл. 390 °С)	HgBr ₂ (белый; т. пл. 238 °С; т. кип. 319 °С)
	I	ZnI ₂ (белый; т. пл. 446 °С; т. кип. 624 °С, с разл.)	CdI ₂ (белый; т. пл. 388 °С; т. кип. 744 °С)	Hg ₂ I ₂ (желтый; т. субл. 140 °С; т. пл. 290 °С)	HgI ₂ (красный или желтый; т. пл. 256 °С; т. кип. 354 °С)

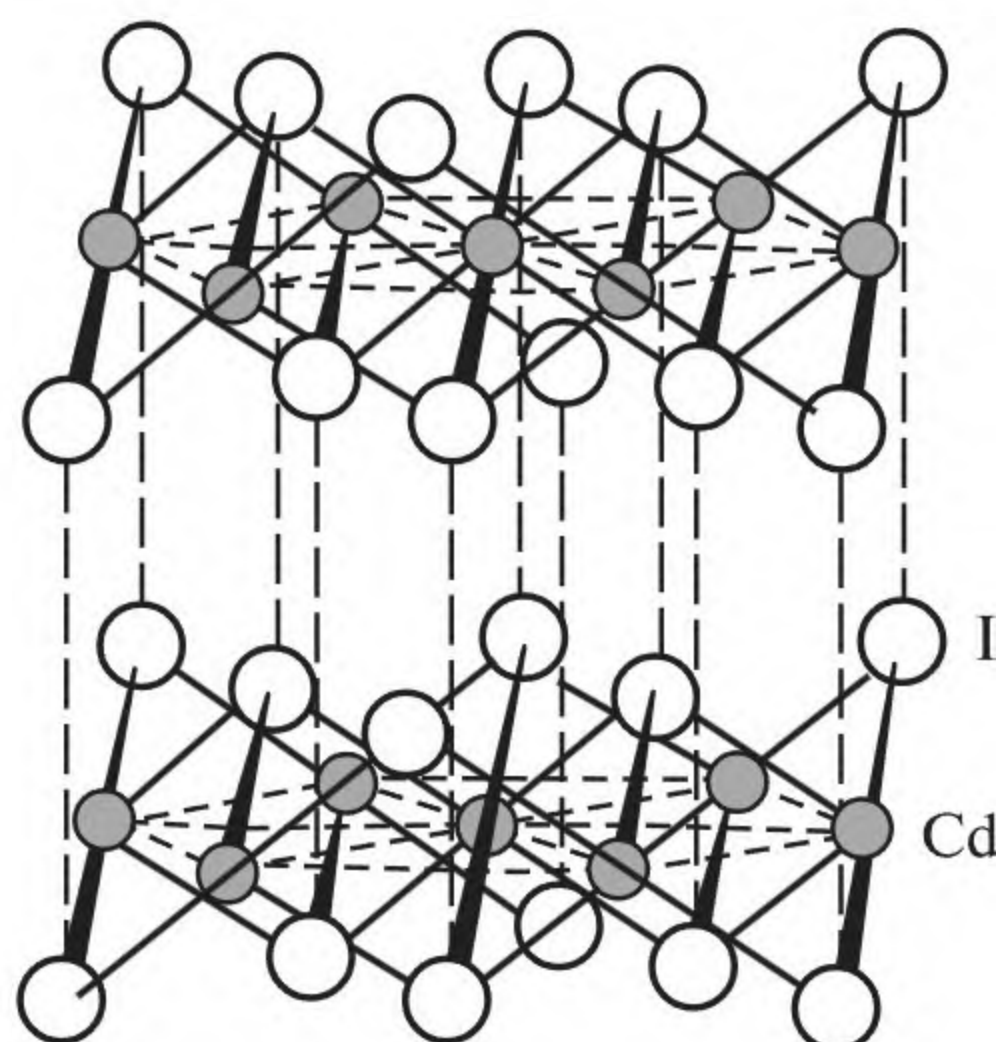
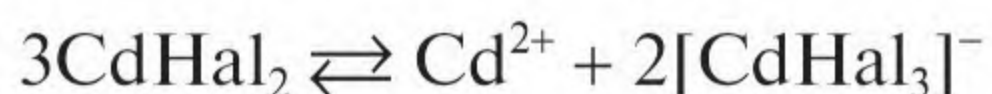
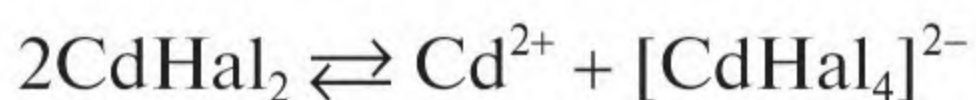


Рис. 17.1. Кристаллическая структура иодида кадмия

целлюлозу (поэтому их нельзя фильтровать через бумагу) и шелк.

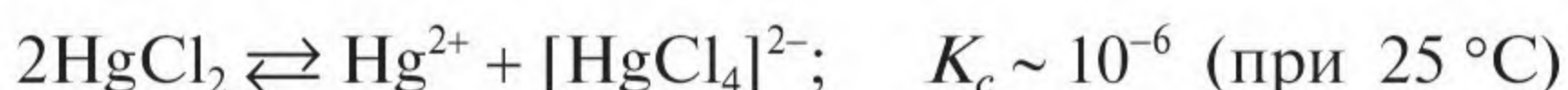
Для галогенидов кадмия ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые относятся к слабым электролитам, характерно образование в растворах различных анионных и катионных комплексов, например:



Поскольку ковалентность химической связи в галогенидах сверху вниз по группе увеличивается, галогениды ртути(II) HgHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представляют собой летучие низкоплавкие твердые вещества, растворимые во многих органических растворителях. Растворимость этих галогенидов в воде (в виде молекул HgHal_2) уменьшается с возрастанием молекулярной массы: HgCl_2 хорошо растворим, а HgI_2 очень мало растворим в воде. Все галогениды легко образуются из простых веществ. Бромид и иодид также могут быть осаждены в безводном состоянии из водных растворов в ходе реакций ионного обмена.

Кристаллы хлорида ртути(II) HgCl_2 состоят из линейных молекул $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ (длина связи $\text{Hg}-\text{Cl}$ равна 225 пм, а кратчайшее межмолекулярное расстояние $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ составляет 334 пм). Бромид и иодид ртути(II) имеют слоистое строение.

Хлорид ртути(II) HgCl_2 (сулема, *от лат.* sublimatum — добытый возгонкой) в прошлом получали сублимацией из смеси сульфата ртути(II) и хлорида натрия и использовали в качестве антисептика и яда. Это соединение хорошо растворяется в воде, но очень слабо диссоциирует на ионы:



Соответственно, степень диссоциации этого слабого электролита в насыщенном растворе при комнатной температуре не превышает 0,1%. Раствор HgCl_2 содержит, помимо ионов Cl^- , катионы HgCl^+ , комплексные ионы $[\text{HgCl}_3]^-$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, а также нейтральный комплекс $[\text{HgCl}(\text{OH})]$.

Хлорид ртути(II) достаточно легко восстанавливается до хлорида диртути Hg_2Cl_2 :



К наиболее известным соединениям ртути(I) (точнее, катиона диртути(2+) — Hg_2^{2+}) относятся галогениды Hg_2Hal_2 .

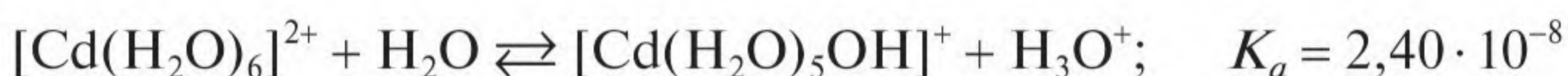
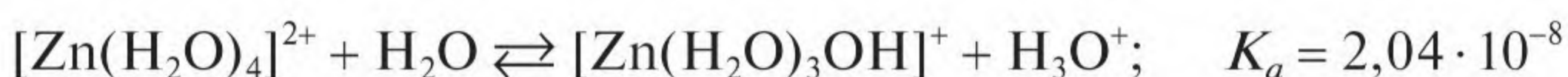
Фторид Hg_2F_2 синтезируют в несколько стадий. Сначала взаимодействием разбавленной азотной кислоты с избытком металлической ртути получают нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Затем действием гидрокарбоната натрия NaHCO_3 на водный раствор этого соединения осаждают карбонат Hg_2CO_3 , который при добавлении фтороводорода превращается в Hg_2F_2 . Этот фторид легко растворяется в воде, после чего быстро гидролизуются и диспропорционируют с образованием металлической ртути и оксида ртути(II). При нагревании фторид диртути также диспропорционирует до металла и фторида ртути(II).

Остальные галогениды практически нерастворимы в воде, поэтому могут быть осаждены из водных растворов соответствующих нитратов добавлением галогенид-ионов. Также их можно получить при взаимодействии галогенидов ртути(II) с металлом. Хлорид Hg_2Cl_2 и бромид Hg_2Br_2 даже при небольшом нагревании легко испаряются и в газовой фазе разлагаются до металла и соответствующего галогенида ртути(II). Иодид Hg_2I_2 разлагается при еще более низких температурах. В образцах этого желтого твердого вещества часто присутствует металлическая ртуть, которая придает ему зеленоватый оттенок.

17.3.4. Соли

Все рассматриваемые элементы в степени окисления +II образуют соли с большинством анионов. Соли цинка и кадмия часто изоморфны с солями магния, однако термически менее устойчивы. Карбонаты, нитраты и сульфаты металлов IIБ-группы при нагревании разлагаются до оксидов. Некоторые соли, такие как нитраты, перхлораты и сульфаты, очень хорошо растворимы в воде и образуют различные кристаллогидраты. Так, из растворов сульфата цинка при температуре от -7 до 39°C кристаллизуется гептагидрат $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (цинковый купорос), при $39-70^\circ\text{C}$ выделяется гексагидрат, а выше 70°C образуется моногидрат.

Среди различных форм аквакатионов в растворах солей цинка и кадмия преобладают $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которые проявляют свойства слабых кислот:

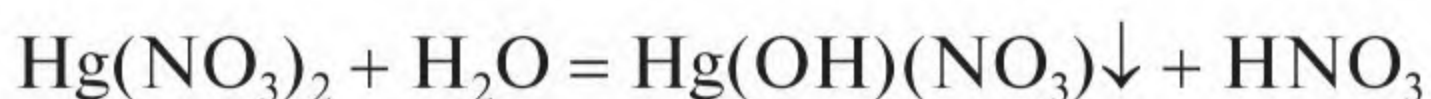


Из этих растворов можно легко осадить ряд основных (гидроксо-) солей, таких как $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$.

К соединениям ртути(II) с ионными связями относятся соли сильных кислот, например нитрат, перхлорат и сульфат. В водных растворах такие соли в заметной степени подвергаются гидролизу:



При приготовлении растворов солей ртути(II) требуется вводить избыток катионов оксония для предотвращения образования частиц с гидроксостиками или осаждения основных солей, таких как $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$:



В катионе Hg_2^{2+} два атома ртути соединены ковалентной связью $\text{Hg}-\text{Hg}$, длина которой в различных соединениях изменяется от 250 до 270 пм (что меньше расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ для индивидуального металла, равного 300 пм). Соединения ртути(I) диамагнитны, в то время как одноатомные ионы Hg^+ должны были бы иметь $d^{10}s^1$ -конфигурацию и быть парамагнитными. Образование связи $\text{Hg}-\text{Hg}$ в катионе Hg_2^{2+} можно объяснить перекрыванием $6s$ -орбиталей с небольшим участием $6p$ -орбиталей или заполненного d^{10} -подуровня обоих атомов.

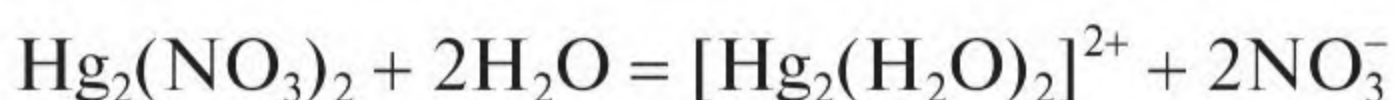
В водном растворе катион Hg_2^{2+} подвергается диспропорционированию и находится в равновесии с металлической ртутью и катионом ртути(II):



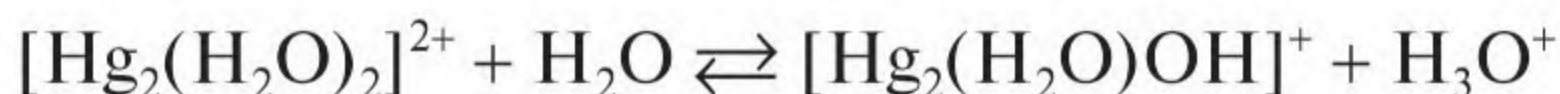
поэтому соли ртути(I) всегда содержат некоторое количество ртути(II).

Соединения ртути(I) получают восстановлением солей ртути(II) (часто самим металлом) или осаждением из водных растворов нитратов.

Нитрат диртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ существует в виде кристаллогидрата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот нитрат хорошо растворяется в воде и необратимо диссоциирует на ионы без разрыва связи $\text{Hg}-\text{Hg}$:



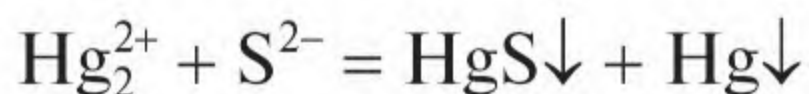
Образовавшийся аквакатион ртути(I) в водном растворе подвергается обратимому протолизу, проявляя свойства слабой кислоты:



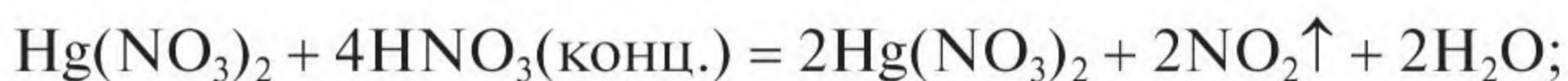
Нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ устойчив в воде только при подкислении; в нейтральной среде осаждаются основные соли, такие как $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ и $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$.

Перхлорат ртути(I) также хорошо растворим в воде. Остальные соли ртути(I) (сульфат, хлорат и соли органических кислот) либо нерастворимы, либо малорастворимы. Кроме того, этот ион образует очень мало устойчивых комплексов.

В условиях равновесия водные растворы солей ртути(I) содержат ~0,6% ионов ртути(II). Это равновесие можно достаточно легко сместить. Так, присутствие любого реагента, который понижает $[\text{Hg}^{2+}]$ в большей степени, чем $[\text{Hg}_2^{2+}]$, образуя менее растворимую соль или более устойчивый комплекс, смещает равновесие вправо и вызывает диспропорционирование Hg_2^{2+} . К таким реагентам относятся, например S^{2-} , OH^- , CN^- , NH_3 :



Катион Hg_2^{2+} может выступать в роли как восстановителя, так и окислителя. При взаимодействии с сильными окислителями, например с концентрированной азотной кислотой, он превращается в катион ртути(II):



$$\varphi^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,908 \text{ В}$$

В ходе реакции с восстановителями образуется металлическая ртуть



17.3.5. Комплексы

Цинк(II), кадмий(II), ртуть(II) и, в меньшей степени, ртуть(I) достаточно активные комплексообразователи, хотя по числу комплексных соединений они уступают другим *d*-элементам. В октаэдрических и тетраэдрических комплексах этих металлов отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем, поскольку $(n-1)d$ -подуровень полностью заселен. В комплексах цинка координационное число комплексообразователя чаще всего равно четырем, хотя существуют комплексы с КЧ = 2, 3, 6. Для кадмия предпочтительнее КЧ = 6 (однако возможны и другие координационные числа). Наиболее распро-

страненный тип координации в комплексах ртути(II) — искаженный октаэдр, в котором две связи намного короче остальных четырех. В предельном случае это искажение приводит к линейной координации (КЧ = 2). В комплексах ртути встречаются также КЧ = 4 и КЧ = 3 (например, в $[\text{HgI}_3]^-$).

Элементы IIБ-группы входят в состав как катионных (аквакомплексы, амминокомплексы), так и анионных комплексных соединений (табл. 17.7).

Таблица 17.7

Примеры комплексных соединений цинка, кадмия и ртути

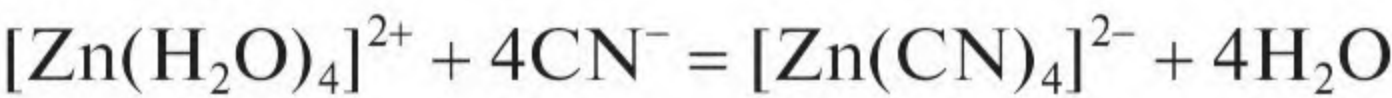
Комплексо-образователь	КЧ	Тип гибридизации	Примеры комплексов
Zn(II)	4	sp^3	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
Cd(II)	6	sp^3d^2	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$
Hg(I)	2	sp	$[(\text{H}_2\text{O})\text{Hg}-\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
Hg(II)	4	sp^3	$[\text{HgI}_4]^{2-}$

При добавлении гидрата аммиака в водные растворы солей цинка и кадмия сначала образуются малорастворимые гидроксиды, которые затем переходят в раствор в виде комплексных соединений:



При перегонке ацетата цинка при пониженном давлении образуется основной ацетат $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOMe})_6]$. Молекулярная кристаллическая решетка этого соединения содержит атом кислорода, окруженный тетраэдром из атомов цинка, которые связаны по ребрам ацетатными мостиками. Этот комплекс изоморфен основному ацетату бериллия, но, в отличие от комплекса бериллия, быстро гидролизуеться в воде, что обусловлено способностью катиона цинка иметь КЧ > 4.

Известны также тиоцианатные и цианидные комплексы цинка(II), например:



На примере комплексов цинка и ртути с тиоцианат-ионами SCN^- хорошо заметны различия в отношении этих двух элементов к N- и S-донорным атомам лигандов. Так, в $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ лиганд координирован через атом азота, а в $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ — через атом серы.

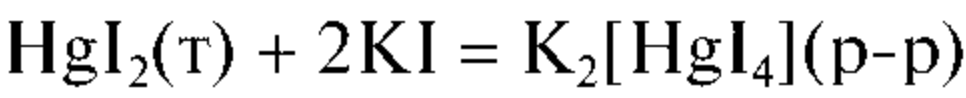
Соединение $\text{Hg}(\text{CN})_2$ фактически состоит из отдельных линейных молекул (ион CN^- связан с комплексообразователем через атом углерода), а кристаллический $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ построен из дискретных октаэдрических фрагментов с двумя короткими связями $\text{Hg}-\text{S}$ и четырьмя длинными связями $\text{Hg}-\text{N}$; при этом все тиоцианатные группы SCN относятся к мостиковым лигандам.

В случае избытка цианид- или тиоцианат-ионов образуются комплексные анионы состава $[\text{HgX}_3]^-$ и $[\text{HgX}_4]^{2-}$.

Таблетки из сухого порошка $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ при поджигании на воздухе образуют змееобразные ленты из губчатых продуктов сгорания неизвестного состава — так называемые «фараоновы змеи». Условное уравнение соответствующей реакции имеет вид



Цинк, кадмий и ртуть не имеют устойчивых фторокомплексов, однако с другими галогенид-ионами эти элементы образуют комплексные анионы $[\text{MHal}_3]^-$ и $[\text{MHal}_4]^{2-}$. Сверху вниз по группе устойчивость галогенидных комплексов возрастает, так как увеличивается вклад $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в химическую связь металл—лиганд (табл. 17.8). Этот вклад максимален для тетраиодомеркурата(II)-иона, что и обуславливает большую устойчивость этого комплекса ($\beta_4 = 5,56 \cdot 10^{29}$). Устойчивость галогенидных комплексов ртути(II) увеличивается при переходе от хлора к иоду (табл. 17.9). Поэтому даже очень малорастворимый иодид ртути(II) в присутствии ионов I^- переходит в раствор:



Осадок из полученного раствора не выпадает даже при сильном подщелачивании.

Таблица 17.8

Константы устойчивости иодидных комплексов
цинка, кадмия и ртути

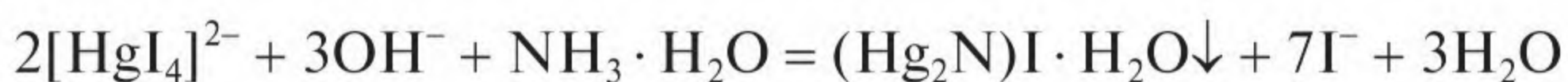
Комплекс	$[\text{ZnI}_4]^{2-}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\lg \beta_4$	−0,51	5,41	29,83

Таблица 17.9

Константы устойчивости галогенидных комплексов ртути

Комплекс	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\lg \beta_4$	15,22	20,01	29,83

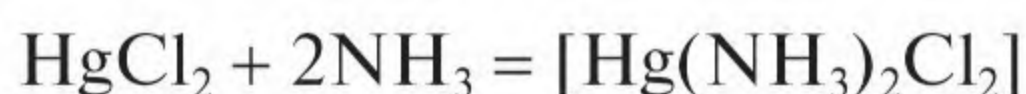
Водный раствор, содержащий гидроксид- и тетраиодомеркурлат(II)-ионы (реактив Несслера), применяется для обнаружения следовых количеств аммиака и солей аммония:



Присутствие аммиака обнаруживается по образованию бурого осадка моногидрата иодида дитутьяммония. Образующееся соединение ртути(II) можно рассматривать как иодидную соль основания Миллона¹⁷⁵ (соединения состава $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, которое образуется при нагревании желтого оксида ртути(II) с водным раствором аммиака). В этом и ряде других случаев ртуть(II) проявляет способность образовывать не только обычные аммиакаты и комплексы с аминами, но также и соединения с прямыми связями металл—азот, например:



Соединение $(\text{HgNH}_2)\text{Cl}$ выделяется в виде белого осадка. Чаще всего этот осадок содержит примесь иминосоединений, например $(\text{Hg}_2\text{N})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В присутствии избытка катионов NH_4^+ , подавляющих протекание прямой реакции, а также анионов, которые мало склонны к координации (например, NO_3^- и ClO_4^-), можно получить комплекс $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При высокой концентрации NH_4^+ , образуется диаммин $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, который часто называют плавким белым преципитатом:



В случае же низкой концентрации аммиака (и в отсутствие катионов NH_4^+ в начальный момент времени) образуется амид $[\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]$ — неплавкий белый преципитат.

Соединение $[\text{Hg}_2\text{NCl}(\text{H}_2\text{O})]$ — хлорид основания Миллона — можно получить нагреванием диаммина или амида с водой или действием хлороводородной кислоты на основание Миллона. При замещении иона OH^- анионами кислот образуется ряд солей $[\text{Hg}_2\text{NX}(\text{H}_2\text{O})]$, где $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

Если на каломель Hg_2Cl_2 подействовать водным раствором аммиака, происходит диспропорционирование ртути:



Образующийся хлорид ртути(II) вступает в приведенные выше реакции. Металлическая ртуть придает осаждающимся комплексам ртути(II) черную окраску, что можно использовать для качественного определения катиона Hg_2^{2+} .

Ртуть обладает способностью образовывать связи с другими металлами. Например, соединение $\text{Hg}_6[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3]_4$ построено из октаэдров $[\text{Hg}_6]$, четыре грани которых имеют «шапки» из групп $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$.

¹⁷⁵ МИЛЛОН Огюст (1812–1867) — французский химик и фармацевт.

Соединение $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{Hg}]_3$ имеет структуру типа «плот», в которой три треугольника $[\text{Os}_3]$ окружают центральный треугольник $[\text{Hg}_3]$ в одной плоскости. Центральная часть аниона $[\text{Os}_{20}\text{Hg}(\text{CO})_{48}]^{2-}$ образована треугольником $[\text{HgOs}_2]$.

17.4. Элементы группы IIБ в природе и технике

17.4.1. Природные формы

Цинк по распространенности в земной коре занимает 25-е место среди всех химических элементов. Содержание цинка в земной коре составляет 0,0120% по массе, а в литосфере — 0,0065%. Распространенность ртути и кадмия значительно меньше: они занимают 63-е и 64-е места соответственно ($2 \cdot 10^{-5}\%$ и $8 \cdot 10^{-6}\%$ по массе).

Элементы IIБ-группы — халькофилы, поэтому большинство их минералов представляют собой сульфиды, которые образовались в восстановительной атмосфере при затвердевании земной коры. Впоследствии в процессе выветривания происходило образование карбонатов, силикатов и фосфатов цинка и, в меньшей степени, кадмия.

Основные минералы цинка — сфалерит (цинковая обманка) ZnS , вюрцит ZnS , смитсонит ZnCO_3 . Меньшее значение имеют минералы франклинит $(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ и гемиморфит $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кадмий встречается в виде минерала гринокит CdS . Основной минерал ртути — киноварь HgS . Ртуть в природе встречается также и в самородном виде.

17.4.2. История открытия

Металлический цинк, а также его сплав с медью (латунь) были известны людям с глубокой древности. Название этого элемента происходит от нем. *zink*, что означает белый металл.

Получать цинк из руд впервые научились в Индии (XIII в.), откуда это искусство дошло до Китая. Интересно, что в эпоху династии Мин (1368–1644 гг.) в обращении были цинковые монеты. В 1746 г. Маркграфу¹⁷⁶ удалось разработать способ получения цинка восстановлением его оксида с помощью угля в глиняных ретортах (без доступа воздуха) и последующей конденсацией его паров.

¹⁷⁶ МАРКГРАФ Андреас Сигизмунд (1709–1782) — немецкий химик, один из основателей аналитической химии.

Кадмий был открыт в 1817 г. Штромейером¹⁷⁷. Анализируя образец предположительного состава ZnCO_3 , ученый обратил внимание на то, что при нагревании образуется вещество не белого, а коричневого цвета, а при пропускании сероводорода через подкисленный раствор выпадает желтый осадок. Вначале предполагали, что в состав этого вещества входит мышьяк. Однако позднее было доказано, что образец содержал новый элемент. Этот элемент получил название «кадмий» (*от греч. «Кадмея»* — название древней крепости в г. Фивы — месте обнаружения цинко-кадмиевых руд).

Несмотря на низкую распространенность, ртуть стала известна человечеству значительно раньше, чем цинк и кадмий. Это связано с легкостью образования жидкой ртути при прокаливании ее оксида и сульфида. Ртуть — один из семи элементов, известных с самых древних времен. Происхождение русского названия до сих пор неясно. Английское же название этого металла происходит *от лат. Mercurius* — Меркурий¹⁷⁸ (имя бога торговли и путешествий), указывая на подвижный характер жидкой ртути. Символ элемента «Hg» происходит от устаревшего алхимического «hydrargyrum» (*от греч. «хидраргирос»* — жидкое серебро), так как жидкая ртуть имеет серебристый цвет.

Получение металлической ртути было описано еще в «Естественной истории» Гая Плиния Старшего (I в. н. э.): «...киноварь толкут пестами в медной ступке с уксусом или помещают ее в железной чашке на глиняное блюдо, покрывают другой чашкой, которую замазывают глиной, раскаливают на огне, раздуваемом с помощью меха, и собирают осевший на чашке пот, который имеет вид серебра и подвижность воды».

Коперниций был впервые синтезирован в 1996 г. в Центре по изучению тяжелых ионов им. Гельмгольца (г. Дармштадт, Германия). Элемент назван в честь Николая Коперника.

17.4.3. Применение

Цинк и, в меньшей степени, кадмий применяют в качестве покрытий для защиты металлов от коррозии. Цинк также используется в промышленности и в лабораторной практике как активный восстановитель.

Важная область применения кадмия — химические источники тока. Также этот металл используют для изготовления стержней, регулирующих интенсивность потока нейтронов в атомных реакторах.

Ртуть применяется в приборах, предназначенных для научных целей (термометрах, лампах, выпрямительных устройствах и многих

¹⁷⁷ ШТРОМЕЙЕР Фридрих (1776–1835) — немецкий химик и фармацевт.

¹⁷⁸ Считали также, что ртуть, подобно золоту, «основа металлов», поэтому и называли ее по имени ближайшей к Солнцу (отождествляемому с золотом) планеты Меркурий.

других), а также в качестве катодного материала в электрохимических производствах. Кроме того, ртуть катализирует многие процессы в органическом синтезе.

Сульфиды цинка, кадмия и, реже, ртути применяют в качестве пигментов. Халькогениды цинка используются как компоненты люминофоров и сцинтилляторов, а также в качестве материалов электронной техники.

Сульфид и селенид кадмия обладают фоточувствительностью и используются для изготовления фотоэлементов и солнечных батарей, а также в качестве реагентов в электрофотографии. Сульфат цинка применяется для отбеливания бумаги, пропитки древесины, а также в качестве микроудобрения.

17.4.4. Биологическое значение

Цинк относится к числу жизненно важных элементов. Этот металл необходим для формирования костной ткани, особенно в ранний период жизни человека; он входит в состав более 40 ферментов, в том числе инсулина (регулирующего углеводный обмен и соответственно содержание сахара в крови). В организме взрослого человека содержится ~3 г цинка. Цинк концентрируется обычно в мышцах, печени, поджелудочной железе. Кроме того, цинк входит в состав многих распространенных лекарств (например, цинковой мази).

Ртуть и кадмий — токсичные микроэлементы. Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе для обоих элементов — 0,0003 мг/м³.

В биосфере ртуть под воздействием бактерий превращается в ядовитый катион метилртути(II) CH_3Hg^+ .

Металлическую ртуть, обладающую высокой летучестью, следует хранить в плотно закрытых сосудах, поскольку она испаряется с большой скоростью даже через слой воды. В Средние века была очень распространена болезнь «шляпных дел мастеров», применявших ртуть для обезжиривания шерсти. Эта болезнь приводила к тяжелым психическим расстройствам. Подвергались опасности также ремесленники, которые изготавливали зеркала, и рабочие, покрывавшие тонким слоем золота большие поверхности. Так, при горячем золочении купола Исаакиевского собора от отравления парами ртути погибло 120 человек. Пролитую ртуть следует сразу же собрать с помощью медной пластинки, а место пролива и растекания металла обработать порошком серы или раствором хлорида железа(III).

Ртуть выводится из организма главным образом почками. Ионы ртути образуют устойчивые соединения с молекулами белков и фер-

ментами; они нарушают обмен веществ и поражают нервную систему человека. В то же время некоторые соединения ртути применяются в медицине в качестве наружных дезинфицирующих средств — например, 0,1%-й водный раствор сулемы HgCl_2 .

Кадмий подавляет активность некоторых ферментов (образуя, например, прочные комплексы с серосодержащими фрагментами белковых молекул). Попадание в организм заметных количеств кадмия нарушает нормальный обмен других элементов (железа, кальция, цинка, магния, меди).

Вопросы

17.1. Сравните значения первой и второй энергий ионизации атомов цинка и ртути, а также атомов кальция, бериллия и брома. Какова высшая степень окисления элементов IIБ-группы? Устойчива ли она? Сделайте вывод о металличности рассматриваемых элементов.

17.2. Составьте электронную формулу атома ртути в степени окисления +I. Известно, что катионы ртути(I) в водном растворе диамагнитны. Объясните кажущееся противоречие с учетом состава и строения катиона ртути(I).

17.3. Благодаря чему амальгамы щелочных и щелочноземельных металлов спокойно (без взрыва) взаимодействуют с водой? Что при этом наблюдается? Предложите наиболее простой способ выделения чистой ртути из амальгамы, содержащей серебро и золото.

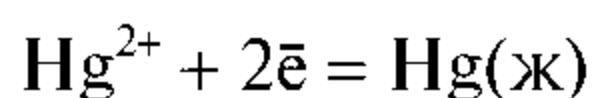
17.4. Запишите формулы соединений, имеющих следующие тривиальные и минералогические названия: а) сулема; б) киноварь; в) цинковые белила; г) каломель; д) цинковый купорос; е) госларит; ж) кадмиевый шёнит; з) гремучая ртуть. Какой состав имеет реактив Несслера и для чего он применяется?

17.5. Благодаря каким свойствам ртуть встречается в природе в самородном виде?

17.6. Предложите оптимальный способ приготовления белого пигмента литопона и обоснуйте свой выбор.

17.7. Сравните типы химической связи в хлоридах ртути(II) и цинка(II). Почему HgCl_2 значительно лучше растворим в бензоле, чем ZnCl_2 ?

17.8. Можно ли считать солью соединение HgI_2 ? Приведите координационную формулу этого соединения в водном растворе (КЧ атома Hg(II) равно четырем).

17.9. Значение стандартного потенциала полуреакции

больше нуля, однако ртуть взаимодействует с иодоводородной кислотой с выделением водорода. Чем это объясняется? Составьте уравнение соответствующей реакции.

17.10. В лаборатории использованную ртуть очищают от примесей цинка, свинца, меди и железа перемешиванием с насыщенным раствором нитрата ртути(II). Какие химические реакции лежат в основе этого способа очистки?

17.11. Предложите способы обнаружения и разделения (при одновременном присутствии в водном растворе): а) катионов цинка(II) и кадмия(II); б) катионов ртути(II) и кадмия(II). Составьте уравнения соответствующих реакций.

ХИМИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

- ✓ Общие электронные формулы:
 $[\text{Xe}]4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ и $[\text{Rn}]5f^{0-14}6d^{0-1}7s^2$
- ✓ У *f*-элементов наблюдается широкий диапазон степеней окисления. Для лантанидов и тяжелых актинидов характерны степени окисления от +II до +IV, а для легких актинидов — от +II до +VII. Поэтому для этих элементов весьма распространены окислительно-восстановительные реакции; на этом основаны многие технологические схемы с участием актинидов.
- ✓ Производные лантанидов и актинидов в степенях окисления +III и +IV проявляют большое сходство в свойствах. Лантаниды и актиниды в степени окисления +IV похожи на соединения циркония(IV) и гафния(IV). Некоторые свойства актинидов в степенях окисления +V и +VI близки к свойствам тантала и вольфрама соответственно.
- ✓ Для соединений *f*-элементов в низших степенях окисления характерны основные свойства и высокая восстановительная активность (окислительно-восстановительный потенциал M^{III}/M^0 составляет примерно -2 В). Производные *f*-элементов в высших степенях окисления проявляют свойства кислот Льюиса, а также крайне высокую окислительную способность. В особенности это касается лантанидов — окислительно-восстановительные потенциалы пар $\text{Ln}^{\text{IV}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ находятся в пределах от 1,7 до 9,0 В.
- ✓ Простые вещества в электрохимическом ряду напряжений располагаются левее водорода.
- ✓ Ионы металлов *f*-блока — активные комплексообразователи, причем в образовании внутрисферных связей принимают участие преимущественно *f*-орбитали.
- ✓ Для *f*-элементов характерно образование кратных связей металл—металл, особенно в галогенидных кластерах.
- ✓ Наличие незаселенных *f*-орбиталей, делающее возможными электронные переходы в пределах *f*-подуровня, приводит к появлению окраски и необычных магнитных и электрофизических свойств. Так, магнитные моменты трехзарядных катионов Dy, Ho, Er, Tm и Yb ($\mu \approx 9-10 \mu_{\text{B}}$) превосходят аналогичные значения для всех остальных ионов металлов, что имеет большое практическое значение. Для кислородных соединений меди, содержащих лантан и лантаниды, характерна высокотемпературная сверхпроводимость.

18 лантаниды и актиниды

18.1. Общая характеристика

18.1.1. Строение атомов

В третьей группе Периодической системы размещаются две серии переходных *f*-элементов, которые следуют за лантаном и актинием. Их называют соответственно лантанидами (lanthanides, сокращенно Ln) и актинидами (actinides, или An). В короткопериодном варианте Периодической таблицы серии лантанидов и актинидов обычно помещают в виде двух отдельных строк под основным массивом элементов. Каждая такая строка содержит по 14 элементов. К числу лантанидов относят церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. К актинидам относятся: торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, фермий, эйнштейний, менделевий, нобелий и лоуренсий. Родоначальники этих рядов — лантан (La) и актиний (Ac) — помещают в две клетки Периодической таблицы элементов, находящиеся под иттрием. Их обычно объединяют с соответствующими рядами последующих элементов (лантанидов или актинидов).

Основная отличительная черта актинидов — радиоактивность всех известных изотопов. Изотопы тяжелых актинидов имеют очень малые периоды полураспада ($\tau_{1/2}$), что осложняет изучение химических и физических свойств этих металлов и их соединений. Радиоактивными являются также все изотопы лантанида прометия.

Изотопы ^{138}La ($\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{11}$ лет), ^{147}Sm ($\tau_{1/2} = 1,3 \cdot 10^{11}$ лет), ^{176}Lu ($\tau_{1/2} = 2,4 \cdot 10^{10}$ лет) считаются условно стабильными.

Рассматриваемые элементы часто называют *f*-переходными (или просто *f*-элементами) по аналогии с переходными *d*-элементами.

Лантаниды и актиниды иногда называют лантаноидами и актиноидами, что нежелательно: суффикс «оид» в переводе с *греч.* означает «подобный», т. е. подразумевается, что лантаноид подобен лантану, а актиноид — актинию. Однако, хотя между лантаном (актинием) и лантанидами (актинидами) имеется определенное сходство, подобными их назвать никак нельзя. В то же время суффикс «ид», что

в переводе означает «следующий за...»¹⁷⁹, подчеркивает именно то, что лантаниды¹⁸⁰ и актиниды следуют за лантаном или актинием соответственно.

Лантаниды (включая лантан), наряду со скандием (Sc) и иттрием (Y), входят в группу так называемых **редкоземельных элементов** (РЗЭ, или Rare Earth — RE, или Terra Rares — TR). Эти элементы открывали, как правило, в тугоплавких и плохо растворимых в воде оксидах, которые получали при переработке соответствующего минерального сырья. В XVIII–XIX вв. вещества с такими свойствами называли зéмлями (например, глинозём Al_2O_3 , горькозём MgO). Так как минералов рассматриваемых элементов тогда было известно мало, считалось, что эти оксиды встречаются редко и в небольших концентрациях. Следовательно, строго говоря, «редкие земли» — это оксиды Sc, Y, La и Ln, а не сами элементы. В настоящее время установлено, что РЗЭ встречаются достаточно часто, однако термин «редкоземельный элемент» используется наравне с термином «лантаниды» — причем для обозначения не только лантана и лантанидов, но также иттрия и, часто, скандия.

Каждый ряд f -элементов содержит по крайней мере две подгруппы.

Для лантанидов эти подгруппы называют цериевой и иттриевой. К цериевым относят лантан и «легкие» лантаниды — от Ce до Gd, а к иттриевым — сам иттрий (он не является f -элементом, однако радиус атома иттрия близок к радиусу атома гольмия, что обуславливает их сходство) и все «тяжелые» лантаниды — от Tb до Lu. Такое разделение основано на различиях в свойствах соединений элементов этих подгрупп (используемых в процессе разделения смесей РЗЭ¹⁸¹).

Актиниды также разделяют на две подгруппы элементов — «легкие» и «тяжелые». Одновременно существуют классификации, в которых первые элементы серии — Th, Pa, U — рассматривают отдельно от трансурановых элементов — Np, Pu и т. д., хотя эти различия не очень велики.

Разделение $4f$ - и $5f$ -серий элементов на подгруппы с равным числом членов имеет глубокий химический смысл, позволяющий трактовать общие закономерности изменения различных свойств по рядам лантанидов и актинидов.

Атомы лантанидов и актинидов имеют частично заселенные f -орбитали, которые способны принять до 14 электронов (табл. 18.1). Атомы лантана и актиния (как и у тория) не содержат f -электронов, что и определяет расположение La под Y, а Ac под La в группе IIБ (3-й группе) Периодической системы. Соответственно, у элементов, следующих за лантаном и торием, начинает заполняться энергетический f -подуровень.

¹⁷⁹ Из мифологии известны Гераклиды — последователи Геракла.

¹⁸⁰ Термины «лантаниды» и «лантанидное сжатие» были введены в 1925 г.

¹⁸¹ Соединения элементов с наибольшими ионными радиусами при фракционировании образуют легкую фракцию, элементы с меньшими радиусами — тяжелую.

Таблица 18.1

Электронные конфигурации атомов La и Ac,
а также лантанидов и актинидов

М	Электронная конфигурация атома	М	Электронная конфигурация атома
La	$[Xe]4f^05d^16s^2$	Ac	$[Rn]5f^06d^17s^2$
Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	Th	$[Rn]5f^06d^27s^2$
Pr	$[Xe]4f^35d^06s^2$	Pa	$[Rn]5f^16d^27s^2$; $[Rn]5f^26d^17s^2$
Nd	$[Xe]4f^45d^06s^2$	U	$[Rn]5f^46d^07s^2$; $[Rn]5f^36d^17s^2$
Pm	$[Xe]4f^55d^06s^2$	Np	$[Rn]5f^56d^07s^2$; $[Rn]5f^46d^17s^2$
Sm	$[Xe]4f^65d^06s^2$	Pu	$[Rn]5f^66d^07s^2$
Eu	$[Xe]4f^75d^06s^2$	Am	$[Rn]5f^76d^07s^2$
Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$
Tb	$[Xe]4f^95d^06s^2$	Bk	$[Rn]5f^96d^07s^2$; $[Rn]5f^86d^17s^2$
Dy	$[Xe]4f^{10}5d^06s^2$	Cf	$[Rn]5f^{10}6d^07s^2$; $[Rn]5f^96d^17s^2$
Ho	$[Xe]4f^{11}5d^06s^2$	Es	$[Rn]5f^{11}6d^07s^2$
Er	$[Xe]4f^{12}5d^06s^2$	Fm	$[Rn]5f^{12}6d^07s^2$
Tm	$[Xe]4f^{13}5d^06s^2$	Md	$[Rn]5f^{13}6d^07s^2$
Yb	$[Xe]4f^{14}5d^06s^2$	No	$[Rn]5f^{14}6d^07s^2$
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$; $[Rn]5f^{14}6d^07s^27p^1$

Энергия $4f$ - и $5d$ - (а тем более $5f$ - и $6d$ -) подуровней различается не очень сильно, что в отдельных случаях облегчает переход электронов с одного подуровня на другой. Так, атом La (как и Ac) содержит один d -электрон, однако в атомах первого лантанида — церия — появляется $4f$ -электрон (в ряду актинидов f -электроны появляются лишь у тория, причем сразу парой). Далее в ряду лантанидов происходит последовательное заполнение $4f$ -оболочки. Однако у атома Gd дополнительный электрон оказывается не на $4f$ -, а на $5d$ -подуровне. Близость энергий $5f$ - и $6d$ -подуровней приводит к тому, что небольшие

вариации в расчетах могут давать различные электронные конфигурации некоторых атомов. Однако это мало отражается на интерпретации физических и химических свойств элементов.

Наполовину заполненная электронная конфигурация f^7 наиболее предпочтительна не только для $4f$ -, но и для $5f$ -подуровня. Именно энергетическая целесообразность сохранения устойчивой 7-электронной конфигурации $4f^7$ (наполовину заполненной оболочки $4f^{14}$) объясняет переход восьмого электрона с f - на d -оболочку Gd (а также, по аналогичной причине, у Sm). В атомах Tb (и Bk) на $4f$ -подуровне оказывается 9 электронов, а d -подуровень становится вакантным. Затем происходит дальнейшее заполнение $4f$ - (и $5f$ -) орбиталей у Yb (до $4f^{14}$) и $5f$ -орбиталей — у No. В атомах Lu и Lr f -подуровни полностью заполнены, поэтому следующий электрон располагается снова на $5d$ - или $6d$ -подуровне соответственно (см. табл. 18.1).

Переходные f -металлы представляют собой одну из наиболее изученных групп элементов. Исследования в области химии редкоземельных элементов, а также урана и тория, проводили уже в XIX в. Позже были синтезированы отсутствующие в природе актиниды, начиная с нептуния и плутония. Когда была обнаружена возможность военного применения этих элементов в обороне, а также для получения энергии (в результате ядерного распада), началось их активное изучение.

Как видно из строения верхнего энергетического уровня, f -элементы способны проявлять большое число степеней окисления. Соединения лантанидов и актинидов в степени окисления +II, +III и +IV близки по свойствам и, в заметной степени, по методам синтеза. Степени окисления выше +IV существуют только для актинидов.

Комплексные соединения, образованные Ln(III), описаны практически для всех лигандов, содержащих донорные атомы (прежде всего O; существенно реже N; редко S, Se). Получены соединения со связями Ln—X (X = H или NaI), Ln—O, Ln—N (или As, Sb), Ln—S (или Se, Te) и даже Ln—C (либо Si). Для An(III) также известно множество разнообразных соединений. Однако радиоактивность актинидов несколько ограничивает количество полученных комплексов этих элементов. Макроколичества доступны чаще всего только в случае легких актинидов тория и урана. Ионы f -элементов достаточно сильные акцепторы электронов, поэтому присоединяющийся лиганд должен иметь хотя бы слабые донорные свойства.

Наиболее устойчивые соединения РЗЭ со степенью окисления +II образуются в случае Eu, Yb и Sm, что обусловлено большой стабильностью электронных конфигураций $4f^7$ (Eu), $4f^{14}$ (Yb) и $4f^6$ (Sm), которые реализуются в ионах Ln^{2+} после удаления валентных $6s^2$ -электронов. Тулий и неодим, имеющие, соответственно, почти завершённую $4f^{14}$ -оболочку ($4f^{13}$) и почти наполовину заполненную

$4f^7$ -оболочку ($4f^4$), также могут быть достаточно легко стабилизированы в степени окисления +II. Высшую степень окисления лантанидов, равную +IV, проявляют Ce, Pr, Nd, Tb, Dy и Tm. Наиболее легко реализуются, соответственно, Ce(IV) (f^0), Tb(IV) (f^7), Pr(IV) (f^1), Dy(IV) (f^8), Tm(IV) (f^{11}), Nd(IV) (f^2). Степень окисления +IV характерна для элементов, у которых $4f$ -подуровень либо не заполнен, либо заполнен наполовину (или только начинает заполняться).

Высшая степень окисления f -металлов в соединениях с большим вкладом ионной составляющей связи M–L обычно бывает стабильна при небольших размерах анионов L и высокой плотности заряда катиона M. Малые размеры анионов имеют наиболее электроотрицательные элементы фтор и кислород, поэтому именно во фторидах и в кислородных соединениях атомы f -элементов находятся в высшей степени окисления. Примерами могут служить оксоанионы PrO_4^- , PuO_4^- , оксиды PrO_2 , TbO_2 , а также комплексы типа $\text{Cs}_3[\text{LnF}_7]$.

18.1.2. Специфика изучения радиоактивных актинидов

Химики привыкли работать с достаточно большими (по крайней мере, граммовыми) количествами веществ, что в случае большинства актинидов (кроме тория и урана) оказывается невозможным из-за радиационных эффектов. Например, под действием α -частиц высокой энергии, испускаемых при радиоактивном распаде, в водных растворах образуются различные продукты радиолитического распада (в частности, H_2O_2). В твердых соединениях тяжелые частицы высокой энергии могут вызывать так называемый **эффект отдачи**¹⁸², серьезно повреждая или даже разрушая кристаллическую решетку (создавая в ней большое количество дефектов). Из-за высокой радиоактивности исследователи подвергаются опасности получить недопустимые дозы облучения, что должно предотвращаться применением специальной техники и так называемых «горячих» лабораторий.

В таблице 18.2 перечислены относительно долгоживущие изотопы актинидов, подходящие для проведения исследований с помощью более или менее обычных лабораторных процедур. Для работы с макроколичествами доступны достаточно долгоживущие изотопы всех актинидов вплоть до ^{99}Es включительно.

Однако не всегда для исследований используют наиболее долгоживущие изотопы. Так, большинство выполненных с плутонием химических экспериментов осуществлялось с использованием изотопа ^{239}Pu . Нуклиды ^{242}Pu и ^{244}Pu более удобны для изучения, так как имеют более длительные периоды полураспада, но их получают в крайне

¹⁸² Эффект отдачи в кристаллах аналогичен отдаче при выстреле из огнестрельного оружия.

Таблица 18.2

Характеристики долгоживущих нуклидов, используемых
в химических исследованиях актиния и актинидов

Актинид	Атомная масса	Период полураспада
Ac	227,028	²²⁷ Ac; 21,772 года
Th	232,0381	²³² Th; 4,05 · 10 ¹² лет
Pa	231,03588	²³¹ Pa; 3,276 · 10 ⁴ лет
U	238,0289 (природная смесь изотопов: 99,275% ²³⁸ U, 0,720% ²³⁵ U, 0,005% ²³⁴ U)	²³⁸ U; 4,468 · 10 ⁹ лет
		²³⁵ U; 7,038 · 10 ⁸ лет
		²³⁴ U; 2,455 · 10 ⁵ лет
		²³³ U; 1,592 · 10 ⁵ лет
Np	237,048	²³⁶ Np; 1,44 · 10 ⁵ лет
		²³⁷ Np; 2,144 · 10 ⁶ лет
Pu	244,064	²³⁹ Pu; 2,411 · 10 ⁴ лет
		²⁴⁴ Pu; 8,08 · 10 ⁷ лет
Am	243,061	²⁴³ Am; 7370 лет
		²⁴¹ Am; 433 года
Cm	247,079	²⁴⁴ Cm; 18,1 года
		²⁴⁷ Cm; 1,56 · 10 ⁷ лет
		²⁴⁸ Cm; 3,48 · 10 ⁵ лет
Bk	247,070	²⁴⁷ Bk; 1380 лет
		²⁴⁹ Bk; 320 суток
Cf	251,088	²⁴⁹ Cf; 351 год
Es	252,083	²⁵⁴ Es; 275,7 суток
Fm	257,095	²⁵⁷ Fm; 100,5 суток
Md	258,099	²⁵⁸ Md; 56 суток
No	259,101	²⁵⁹ No; 1,5 часа
Lr	260,105	²⁶⁰ Lr; 3 минуты

ограниченных количествах. Химические свойства америция также часто изучались на изотопе ²⁴¹Am (который за минуту испускает ~8 · 10⁹ α-частиц из 1 мг); при этом выгоднее использовать изотоп ²⁴³Am, α-активность которого примерно в 20 раз меньше, чем для ²⁴¹Am.

Большая часть ранних исследований кюрия была проведена на изотопе ²⁴⁴Cm. Более долгоживущий изотоп кюрия ²⁴⁸Cm получается с относительно высокой изотопной чистотой при α-распаде ²⁵²Cf, однако этот распад происходит по типу спонтанного деления с испусканием нейтронов (1 мкг изотопа испускает 1,4 · 10⁸ нейтронов в минуту), что требует сложной защиты и дистанционных манипуляторов.

Существуют серьезные проблемы при работе с весовыми количествами берклия, калифорния и эйнштейния из-за их сильной радио-

активности. Изотоп ^{249}Bk , а также смесь изотопов ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf и ^{252}Cf , образуются при интенсивном нейтронном облучении более легких элементов. Для исследования калифорния наиболее пригоден изотоп ^{249}Cf , который можно выделить в чистом виде при β -распаде изотопа ^{249}Bk . При изучении химических свойств эйнштейния используется другой продукт интенсивного нейтронного облучения — изотоп ^{253}Es ($\tau_{1/2} = 20,47$ сут.). В то же время для работы с макроколичествами более приемлем долгоживущий ^{254}Es , но при его получении нельзя освободиться от ^{253}Es .

Трансфермиевые элементы (с порядковым номером более 100), доступные в следовых количествах, всегда будут требовать специфических методов работы. Несмотря на это, уже накоплено много информации о химических свойствах самых тяжелых актинидов и трансактинидов (для которых получены только отдельные немногочисленные атомы).

18.2. Общие закономерности в свойствах f -элементов

18.2.1. Закономерности в изменении степеней окисления

В таблицах 18.3 и 18.4 приведены данные о возможных степенях окисления f -элементов.

Видно, что лантаниды по набору степеней окисления близки к тяжелым актинидам. В то же время легкие актиниды способны проявлять гораздо большее количество вариантов.

Поскольку $4f$ -оболочка расположена ближе к ядру, чем $5f$ -оболочка, электроны на орбиталях $4f$ -подуровня более локализованы, что в основном и определяет меньшее разнообразие степеней окисления лантанидов.

Считается, что конфигурации $4f^7$ (или $5f^7$) в полузаполненных f -оболочках Gd(III) или Cm(III) обладают повышенной устойчивостью. Еще более устойчивы конфигурации f^0 и f^{14} . Это в большой степени обуславливает высокую устойчивость производных Ce(IV) (f^0), а также достаточно резкое изменение свойств (молярного объема, констант устойчивости и т. д.) при переходе от Gd к Tb . Существование ионов Eu(II) и Tb(IV) с электронной конфигурацией $4f^7$, по-видимому, также объясняется наличием полузаполненной $4f$ -оболочки. Тем не менее устойчивость аномальных степеней окисления лантанидов определяет не только их электронная конфигурация. Так, возможность получения NdCl_2 и DyCl_2 (в результате

Таблица 18.3

Известные степени окисления лантанидов (в скобках указаны неустойчивые степени окисления; вопросительный знак указывает на недостаточно подтвержденные данные)

		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Порядковый номер		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Степень окисления	+II	—	(+)	(+)	?	+	+	— ¹⁸³	—	(+)	(+)	(+)	+	+	—
	+III	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+IV	+	+	(+)	?	(+)	—	—	+	(+)	—	?	(+)	—	—

Таблица 18.4

**Известные степени окисления актинидов
(в скобках указаны неустойчивые степени окисления)**

		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Порядковый номер		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Степень окисления	+II	?	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	—		+	+	+	+ ¹⁸⁴	+	—
	+III	?	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	+IV	+	+	+	+	+	+	+	+	+	?	—	—	—	—
	+V	—	+	+	+	+	+	?	—	?	—	—	—	—	—
	+VI	—	—	+	+	+	+	(+)							
	+VII	—	—	—	+	+	(+)	—							
	+VIII	—	—	—	—	(+)	?	—							

¹⁸³ Известно соединение состава Gd₂Cl₃ и аналогичные соединения иттрия и тербия (формальная степень окисления — менее +II).

¹⁸⁴ Сообщалось также о степени окисления +I.

сопропорционирования металла и тригалогенида) и, наоборот, невозможность получения, например, CeCl_2 и ErCl_2 , обусловлены разницей в значениях энергии сублимации металлов и, соответственно, межатомными взаимодействиями в кристаллической решетке.

18.2.2. Изовалентная аналогия и актинидная концепция

Свойства соединений Ln и An в одинаковых степенях окисления — от +II до +IV — очень близки (такие соединения часто называют **изовалентными**). Сходство многих свойств лантанидов и актинидов в одной и той же степени окисления проявляется как в растворах, так и в твердом состоянии. Прежде всего это относится к экстракционным и хроматографическим характеристикам ионов Ln^{3+} и An^{3+} .

Схожесть ионообменного поведения катионов Ln^{3+} и An^{3+} была замечена давно. В прошлом ионный обмен даже считался основой для изучения всех транскюриевых актинидов, так как с его помощью можно идентифицировать впервые полученные элементы и предсказывать основные химические свойства (рис. 18.1). Например, при открытии менделевия именно таким образом удалось произвести первую химическую идентификацию с использованием для эксперимента всего одного атома.

Известна также изоструктурность твердых производных Ln^{3+} (или Ln^{4+}) и An^{3+} (или An^{4+}) соответственно. На рисунке 18.2 показаны зависимости энергий решетки соединений металлов в степенях окисления +III и +IV от величин соответствующих ионных радиусов. По соответствующим элементам 4*f*- и 5*f*-серий линейным зависимостям заметно определенное сходство в свойствах производных обоих *f*-семейств.

Данные атомной и молекулярной спектроскопии, а также сведения о магнитных свойствах и ряде ядерно-физических характеристик актинидов позволили Сиборгу¹⁵⁴ в начале 40-х гг. прошлого века выдвинуть так называемую **актинидную концепцию** расположения 5*f*-элементов в IIIB-группе (3-й группе) Периодической системы. Согласно концепции Сиборга, число актинидов должно быть равно числу лантанидов, поскольку существует аналогия между Ln и An, а электронная оболочка атомов An формируется путем заполнения 5*f*-подуровня. Таким образом, за последним элементом ряда актинидов (Lr) должны следовать элементы, свойства которых сходны со свойствами Hf, Ta и т. д.

Несмотря на последующие открытия новых свойств актинидов, не укладывающихся в актинидную концепцию, историческое значение этой теории крайне велико, так как именно в ее рамках были надежно идентифицированы синтезированные в то время новые элементы

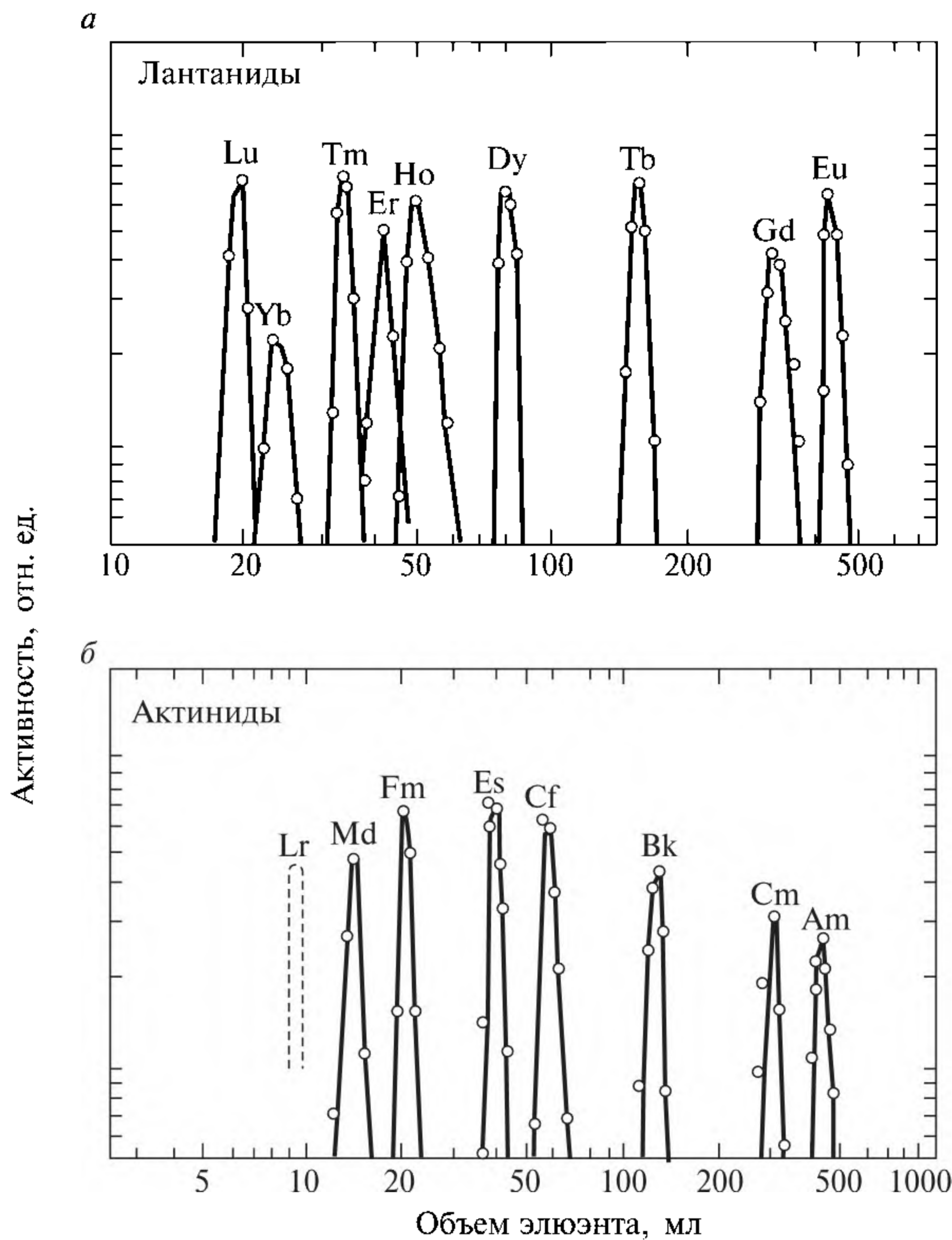


Рис. 18.1. Графики вымывания трехзарядных катионов лантанидов (*а*) и актинидов (*б*) на катионообменной смоле Dowex 50 с элюэнтom α -гидроксиизобутиратом аммония (предполагаемый пик для Lr^{3+} показан пунктирной линией)

и она послужила основой для современного размещения актинидов в Периодической системе.

Окончательно вопрос о положении актинидов в Периодической системе был решен в 1964 г., когда в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) был получен 104-й элемент (названный первооткрывателями «курчатовий», но впоследствии по решению ИЮПАК переименованный в «резерфордий»). В 1966 г. было доказано, что этот элемент представляет собой аналог гафния, т. е. относится к *d*-элементам.

Следует также отметить, что производные Ln^{2+} и An^{2+} во многих отношениях сходны с аналогичными соединениями Sr^{2+} и Ba^{2+} . Это проявляется, например, в малой растворимости сульфатов всех этих

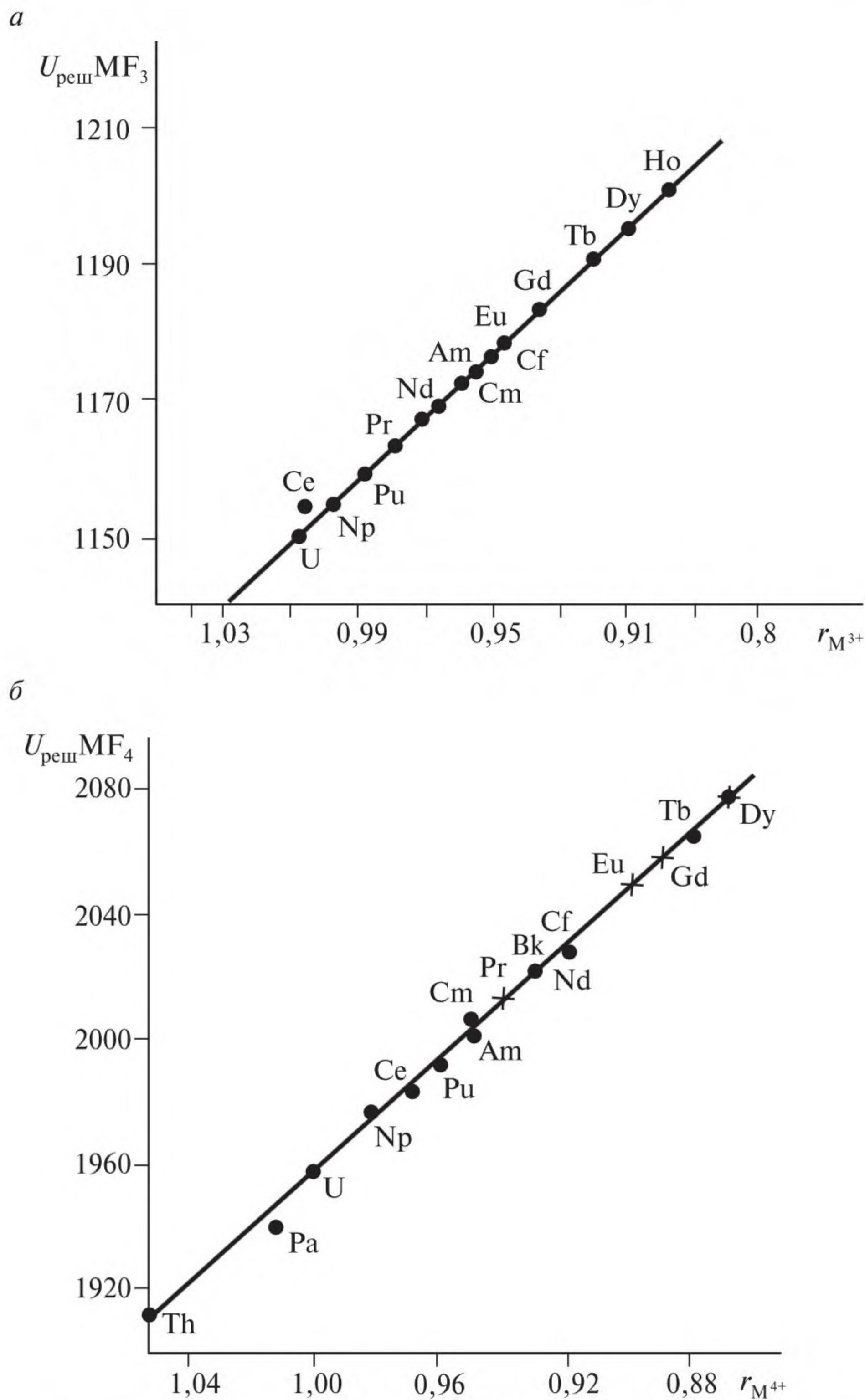


Рис. 18.2. Зависимость энергии кристаллической решетки ($U_{\text{реш}}$) MF_3 (*a*) и MF_4 (*б*) от ионного радиуса РЗЭ ($r_{\text{M}^{3+}}$ или $r_{\text{M}^{4+}}$, соответственно); крестиками обозначены оценочные значения

элементов, а также в возможности сокристаллизации (соосаждения) ионов Ln^{2+} , An^{2+} с дигалогенидами стронция и бария. Эксперименты по сокристаллизации позволили, в частности, доказать существование степени окисления +II для ряда тяжелых актинидов (Fm, Es, Cf). Эти данные помогли оценить соответствующие окислительно-восста-

новительные потенциалы и проследить изменение стабильности степени окисления $+II$ в $4f$ - и $5f$ -сериях.

Благодаря полученным результатам в 1971 г. была обнаружена фундаментальная закономерность: во второй половине ряда актинидов с возрастанием порядкового номера элемента наблюдается стабилизация низших степеней окисления. Во второй половине ряда лантанидов такой эффект отсутствует. Напротив, от диспрозия (электронный аналог калифорния) к гольмию устойчивость степени окисления $+II$ понижается, эрбий вообще не образует соединений в этой степени окисления, а от тулия к иттербию устойчивость $Ln(II)$ немного возрастает.

Таким образом, актинидная концепция справедлива для производных актинидов в низших степенях окисления ($+II$, $+III$, $+IV$). Схожесть этих соединений обусловлена, прежде всего, наличием заметного вклада в химическую связь $M-L$ (L — лиганд) кулоновской составляющей т. е. значительным влиянием размера ионов на химические свойства.

Соединения актинидов в более высоких степенях окисления в некоторой степени сходны с аналогичными производными d -элементов $VB-VIIB$ -групп ($5-8$ -й) групп Периодической системы.

Однако следует помнить, что при рассмотрении степеней окисления не учитываются особенности конкретных элементов. У каждого химического элемента есть свои особенности, связанные с его электронным строением, а аналогия часто проявляется только в стехиометрии соответствующих соединений (комплексов), особенно с лигандами типа фтора или кислорода.

18.2.3. Лантанидное и актинидное сжатие

Значения атомных и ионных радиусов ионов M^{3+} и M^{4+} от La к Lu или от Ac к Lr уменьшаются (табл. 18.5) — происходит так называемое **лантанидное (или актинидное) сжатие**. Причина этого явления заключается в усилении притяжения ядром электронов соответствующих подуровней в рядах обеих f -серий элементов слева направо, а также ослабления экранирования f -электронами внешних валентных электронов из-за увеличивающегося заряда ядра. Вследствие этого размеры ионов переходных $5d$ - или $6d$ -металлов, непосредственно следующих за $4f$ - или $5f$ -сериями элементов, уменьшаются. Соответственно, атомные и ионные радиусы, например Zr и Hf, оказываются практически одинаковыми, а радиусы Nb и Ta различаются крайне мало.

Рассматриваемый эффект встречается и в других группах Периодической системы. Известно, например, что ионные радиусы атомов d -элементов и элементов «малых» периодов по мере возрастания по-

Значения ионных радиусов (для КЧ = 6)
и электроотрицательности (ЭО) актинидов и лантанидов

An	Ионные радиусы, Å						ЭО(An)	Ln	Ионные радиусы, Å		ЭО(Ln)
	r_{M^0}	$r_{M^{2+}}$	$r_{M^{3+}}$	$r_{M^{4+}}$	$r_{M^{5+}}$	$r_{M^{6+}}$			r_{M^0}	$r_{M^{3+}}$	
Ac	2,03		1,12				1,00	La	1,877	1,03	1,08
Th	1,79			0,94			1,11	Ce	1,825	1,01	1,08
Pa	1,63		1,04	0,90	0,78		1,14	Pr	1,828	0,99	1,07
U	1,56		1,02	0,89	0,76	0,73	1,22	Nd	1,821	0,98	1,07
Np	1,55	1,10	1,01	0,87	0,75	0,72	1,22	Pm	1,830	0,97	1,07
Pu	1,59		1,00	0,86	0,74	0,71	1,22	Sm	1,802	0,96	1,07
Am	1,73	1,27	0,97	0,85			1,20	Eu	2,042	0,95	1,01
Cm	1,74		0,97	0,85			1,20	Gd	1,802	0,94	1,11
Bk	1,70		0,96	0,83			1,20	Tb	1,782	0,92	1,10
Cf	1,86		0,95	0,82			1,20	Dy	1,773	0,91	1,10
Es	1,86						1,20	Ho	1,776	0,90	1,10
Fm							1,20	Er	1,757	0,89	1,11
Md							1,20	Tm	1,796	0,88	1,11
No							1,20	Yb	1,940	0,87	1,06
Lr							1,20	Lu	1,747	0,86	1,14

рядкового номера уменьшаются. Однако на практике заметно проявляются именно следствия f -сжатия. Прежде всего, этот эффект обуславливает затруднения при разделении циркония и гафния, а также ниобия и тантала — элементов, имеющих важное значение для современной техники.

Оценки размеров ионов трансактинидов (которые относятся к $6d$ -элементам) также позволяют предполагать для них наличие актинидного сжатия.

18.2.4. Тетрад-эффект

Еще в 20-е гг. прошлого века многие химики отмечали заметное изменение свойств в середине ряда лантанидов вблизи гадолиния (названное позже **гадолиниевым изломом**). Это изменение касалось, например, характерных степеней окисления, ионных радиусов, констант устойчивости и некоторых электрофизических параметров. Соответственно, $4f$ -серию элементов разделили на две подгруппы. Позднее (в 1960-е гг.) появились сообщения о существовании несколько более сложных закономерностей, обнаруженных, в частности, при анализе величин потенциалов ионизации атомов, констант устойчивости различных комплексных соединений, факторов разделения и энтальпий образования. В соответствии с этим явлением (названным **тетрад-эффектом**) ряд разбивается не на два, а на четыре сегмента (рис. 18.3). Внутри каждого из этих сегментов обычно наблюдается относительно монотонное изменение свойств соответствующих соединений, а в середине ряда (около гадолиния) и в серединах каждой половины (Nd—Pm и Ho соответственно) происходят резкие изменения многих свойств.

Впервые проявления тетрад-эффекта были отмечены в 1965–1966 гг. при анализе констант устойчивости различных комплексов. Была обнаружена закономерность, определяющая области кристаллохимической нестабильности в ряду лантанидов. Эта закономерность выражается, например, в том, что в особых точках ряда (разделяющих $4f$ -серию на четыре группы элементов — тетрады) для многих соединений (оксидов, халькогенидов) наблюдается изменение характера фазовых диаграмм и типа кристаллической структуры. Наиболее ярко тетрадный характер изменения свойств в ряду лантанидов проявляется в значениях энергии ионов в газе и в растворе, потенциалах ионизации и т. п. Для каждой половины $4f$ -серии наблюдается внутрирядная периодичность, которая имеет вид «резкое изменение — плато — резкое изменение — плато».

Подобные закономерности обнаруживаются также для свойств соединений актинидов разнообразного состава.

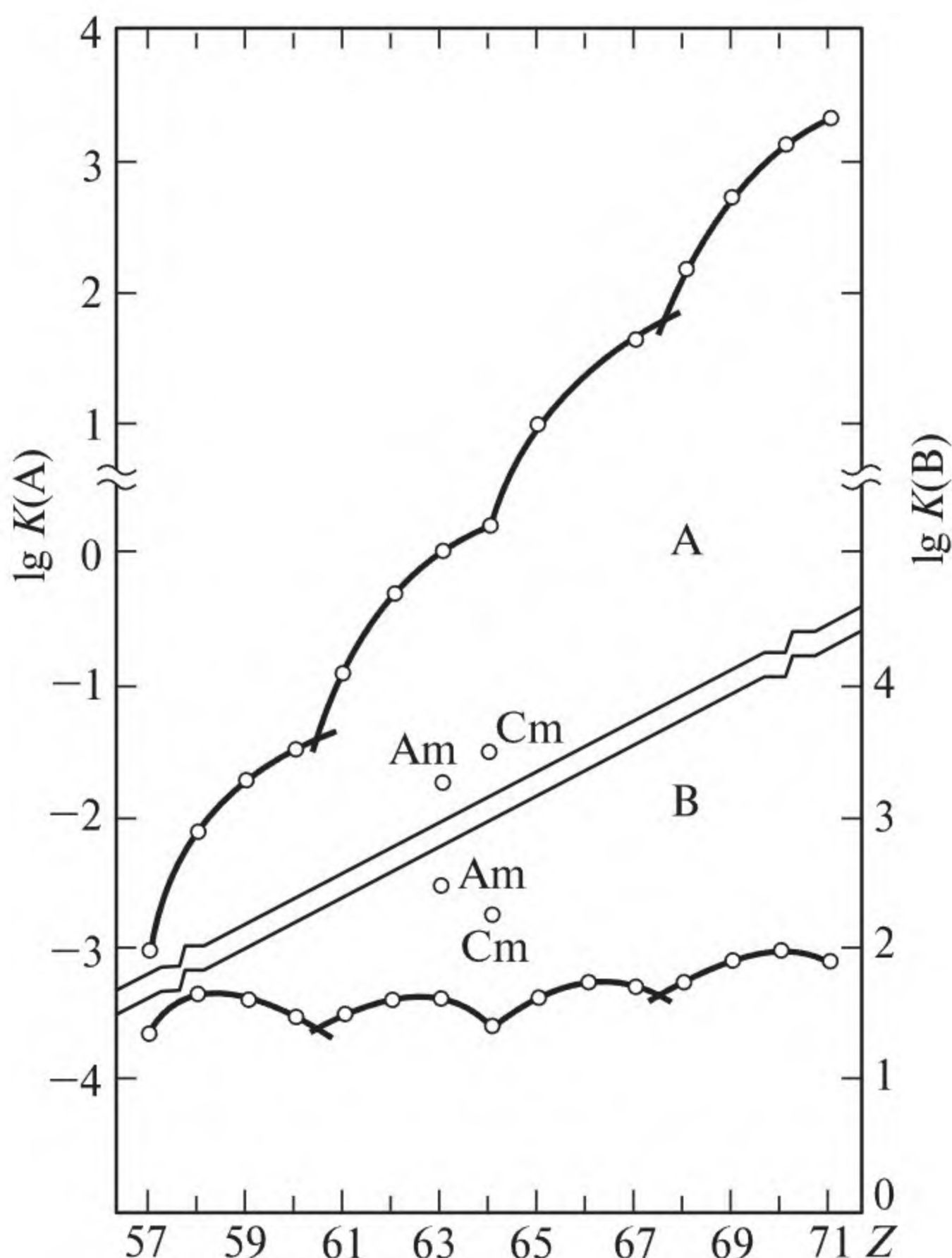


Рис. 18.3. Зависимость десятичного логарифма константы экстракции ($\lg K$) от порядкового номера Ln(III) ($Z=95$) и An(III) ($Z=96$); экстрагенты — 0,3 М ди-(*n*-октил)фосфоновая кислота $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO(OH)}]$ (A) и 0,6 М ди-2-этилгексилхлорометилфосфонат $[(\text{ClCH}_2)\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_{12}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (B)

Проявления тетрад-эффекта достаточно специфичны: в ряду лантанидов для большинства так называемых полных рядов соединений идентичного состава чаще всего фиксируется одна (реже две) область кристаллохимической нестабильности. При этом заранее неизвестно, на каком именно участке лантанидного ряда будет происходить изменение структуры или типа фазовой диаграммы. Иначе говоря, эффект проявляется вероятностно.

Известно несколько объяснений этой закономерности. Однако лишь после появления количественной теории стало ясно, что причина тетрад-эффекта связана со спецификой изменения в ряду лантанидов (и актинидов) параметров, характеризующих межэлектронное отталкивание *f*-электронов.

Во многих комплексных соединениях (особенно содержащих разветвленные лиганды) тетрад-эффект может не наблюдаться. Это связано, скорее всего, с наличием в «рыхлой» кристаллической структуре таких соединений большого числа пустого пространства. В этом случае наибольшее влияние на строение кристалла оказывает лиганд, а не комплексообразователь.

В случае соединений актинидов (для которых в целом наблюдаются те же закономерности) межэлектронное электростатическое взаимодействие $M-L$ осложняется наличием заметного вклада ковалентной составляющей (в отличие от лантанидов, для которых степень ионности связи $M-L$ существенно больше).

18.3. Простые вещества

18.3.1. Получение

Большинство современных исследований требует применения очень чистых металлов. В зависимости от природы примесей металлы могут быть очищены отгонкой при температуре выше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ либо примесей (в очень высоком вакууме), либо, наоборот, самого металла (с образованием пленок очень чистого вещества), а также электроосаждением из расплава солей.

Для получения металлических лантанидов применяют электролиз расплавов солей и металлотермическое восстановление.

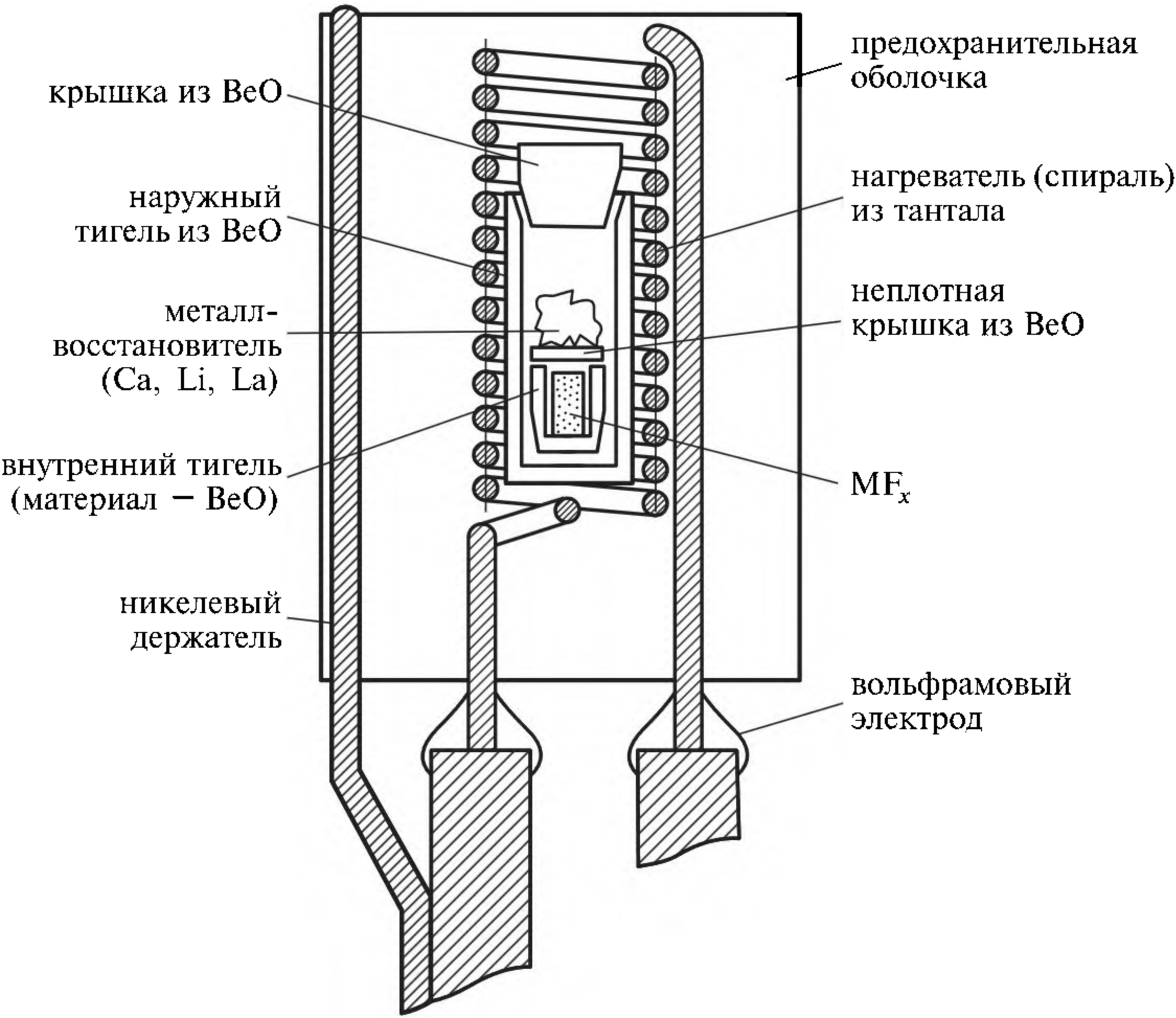


Рис. 18.4. Печь для металлотермического получения металлов РЗЭ

Таблица 18.6

Металлотермическое получение актинидов

Ап	Основной метод получения	Другие методы получения	Получаемые количества
Ас	Взаимодействие As_2O_3 с Th при высокой температуре	—	Микрограммы
Th	Переработка карбида (или самого «чернового» металла) иодидным рафинированием (метод Ван Аркеля)	—	Килограммы
Ра	— —	Взаимодействие RaF_3 или RaF_4 с Ва при высокой температуре	1–2 грамм
U	Взаимодействие UF_4 с Са (Mg) при высокой температуре	—	Килограммы, тонны
Np	Взаимодействие NpF_4 с Са (Mg) при высокой температуре	—	1–5 грамм
Pu	Взаимодействие PuF_4 с Са (Mg) при высокой температуре	Взаимодействие PuO_2 с Th при высокой температуре	Килограммы
Am	Взаимодействие Am_2O_3 с La при высокой температуре	Взаимодействие Am_2O_3 с Th	Миллиграммы–граммы
Cm	Взаимодействие Cm_2O_3 с Th при высокой температуре	—	Миллиграммы
Bk	Взаимодействие BkF_3 с Li при высокой температуре	—	Миллиграммы
Cf	Взаимодействие Cf_2O_3 с La при высокой температуре	—	Миллиграммы
Es	Взаимодействие Es_2O_3 с La при высокой температуре	—	Микрограммы

Электролизу подвергают расплав эвтектических смесей $LnCl_3$ с NaCl или $CaCl_2$ в стальных ячейках (катод) с графитовым анодом. Этот метод применяется, прежде всего, для получения мишметалла, содержащего несколько РЗЭ, чистого церия (самого легкого РЗЭ, плавящегося при наиболее низкой температуре), а также самария, европия и иттербия.

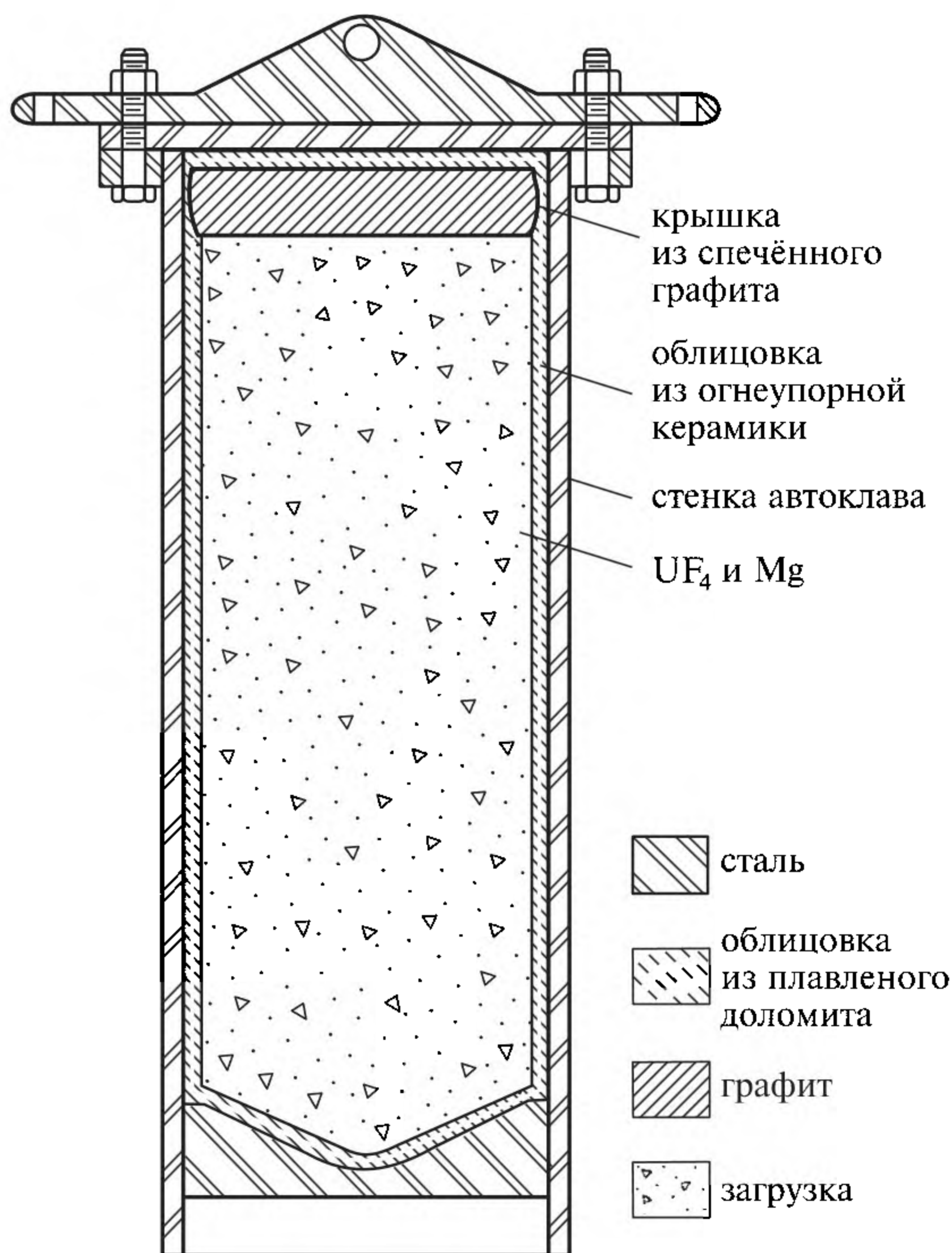
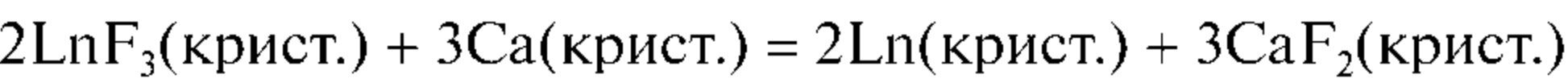


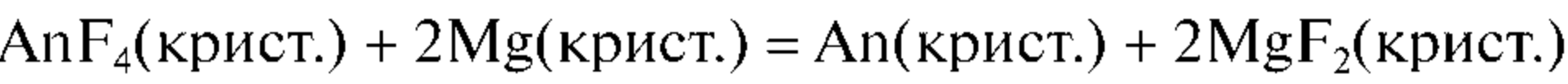
Рис. 18.5. Схема типичного автоклава для получения металлического урана путем металлотермического восстановления

В **металлотермическом** методе (рис. 18.4) в качестве восстановителя используют металлический кальций, например:



Восстановлению подвергают безводные галогениды; наиболее предпочтительны фториды, так как они негигроскопичны, а образующийся CaF_2 термически устойчив при температуре процесса. Смесь фторида лантанида(III) с кальцием нагревают в атмосфере аргона в танталовом тигле до температуры, на $\sim 50^\circ\text{C}$ превышающей температуру плавления лантанида. После завершения реакции продукты охлаждают, а шлаки и металл (97–99%-й чистоты) по отдельности измельчают. Этот метод применим для всех лантанидов, кроме самария, европия и иттербия.

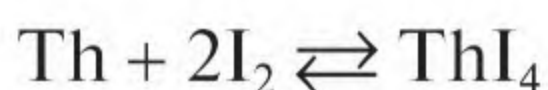
Металлические уран и торий обычно получают металлотермически из соответствующих безводных тетрафторидов, используя кальций или магний в качестве восстановителя (табл. 18.6):



Реакция протекает при 900–1000 °С в автоклаве (рис. 18.5). Применяют также (преимущественно для тория) электролиз тетрафторида в расплаве KCl—NaCl или электролиз двойной соли NaCl·ThCl₄.

В технологии металлотермического восстановления продуктом, как правило, является металлический порошок. Превращение порошка в компактный металл проводится спеканием при температуре 1200–1300 °С и повышенном давлении в атмосфере тщательно очищенного аргона.

Наиболее чистые торий и протактиний могут быть получены иодидным рафинированием «сырого» металла по Ван Аркелю — путем взаимодействия с молекулярным иодом при повышенной температуре:



с последующим разложением газообразных иодидов на раскаленной вольфрамовой нити. Образующийся пирофорный порошок спрессовывается при 1450 °С под давлением 1,5 т/см² в компактный металл.

Другие актиниды в металлическом виде также получают металлотермически в весьма ограниченных количествах.

18.3.2. Физические свойства

Простые вещества лантаниды и актиниды — достаточно мягкие серебристо-белые металлы (за исключением желтоватых европия и иттербия). В ряду лантанидов твердость металлов возрастает слева направо. Значения температуры плавления лантанидов достаточно велики — от 800 до 1500 °С. Диапазон температур плавления актинидов очень широк (от 640 °С для Pu до 1750 °С для Th). Изучение физических свойств актинидов (так же как и химических) крайне затруднено из-за их нестабильности. По мнению многих специалистов, свойства металлов-актинидов уникальны и не могут быть описаны в рамках обычных теорий металлического состояния.

18.3.3. Химические свойства

Рассматриваемые металлы достаточно активны и могут легко реагировать (как на поверхности, так и в объеме) с водяным паром, кислородом, азотом, водородом, углеродом и другими окислителями.

Химическая активность и радиоактивность большинства актинидов делают необходимым помещать эти металлы в герметизированные боксы с управляемой атмосферой. Для некоторых тяжелых актинидных металлов необходимы экраны, поглощающие нейтроны, которые образуются при спонтанном делении.

Все *f*-элементы образуют очень устойчивые оксиды и фториды, для восстановления которых до металлов необходимы сильные восстановители и высокая температура.

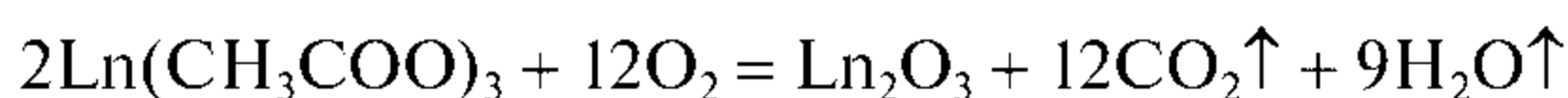
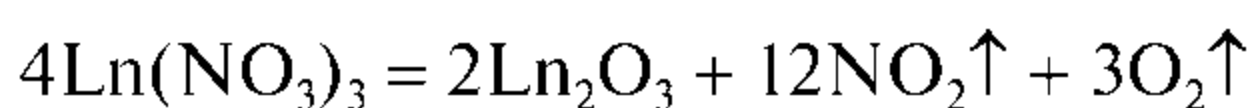
18.4. Соединения Ln(II), Ln(III), Ln(IV) и An(II), An(III), An(IV)

18.4.1. Кислородные соединения

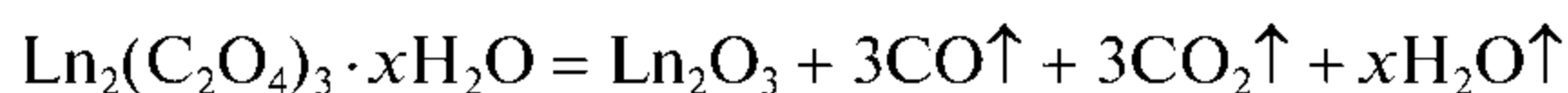
При обычных условиях наиболее устойчивы кислородные соединения Ln(III). Оксиды состава Ln_2O_3 (за исключением $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) образуются при прокаливании на воздухе металлов:



либо термолизом (при температуре выше 800°C) гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ или различных солей Ln(III) с анионами, способными при этих условиях к разложению:



Однако наиболее широко используется в промышленности и лабораторной практике метод получения оксидов, основанный на прокаливании оксалатов Ln(III):



Исключения составляют оксалат $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и аналогичные оксалаты Pr(III) и Tb(III), при нагревании которых на воздухе образуются бледно-желтый CeO_2 , черный Pr_6O_{11} ($4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$) или темно-коричневый Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$). Однако при прокаливании этих оксалатов (а также других соединений Ce, Pr и Tb) в восстановительной атмосфере, например, H_2 или CH_4 , образуются соответственно Ce_2O_3 (бесцветный или слабо окрашенный в зелено-голубой цвет), Pr_2O_3 (светло-зеленый), Tb_2O_3 (бледно-розовый).

Оксиды Ln(III) практически нерастворимы в воде и крайне тугоплавки (т. пл. $\approx 2200\text{--}2500^\circ\text{C}$, т. кип. $= 3300\text{--}3800^\circ\text{C}$). Окраска Ln_2O_3 аналогична окраске аквакатионов соответствующих Ln(III).

Существуют три модификации оксидов лантанидов(III). Структура полиморфов Ln_2O_3 зависит от ионного радиуса катиона (r) и, соответственно, от порядкового номера лантанида.

В структуре Ln_2O_3 А-типа для всех атомов Ln $\text{KЧ} = 7$, но расстояния Ln—O неравноценны (рис. 18.6). Эта структура становится стабильной, только начиная с оксида неодима(III) с $r = 0,995 \text{ \AA}$.

Структура В-типа (структурный тип $\beta\text{-Sm}_2\text{O}_3$) очень сложна и низкосимметрична. Так, в Sm_2O_3 найдены три типа полиэдров (рис. 18.7), причем одно из расстояний Sm—O значительно больше остальных шести. Эмпирически установленное значение r , при котором проис-

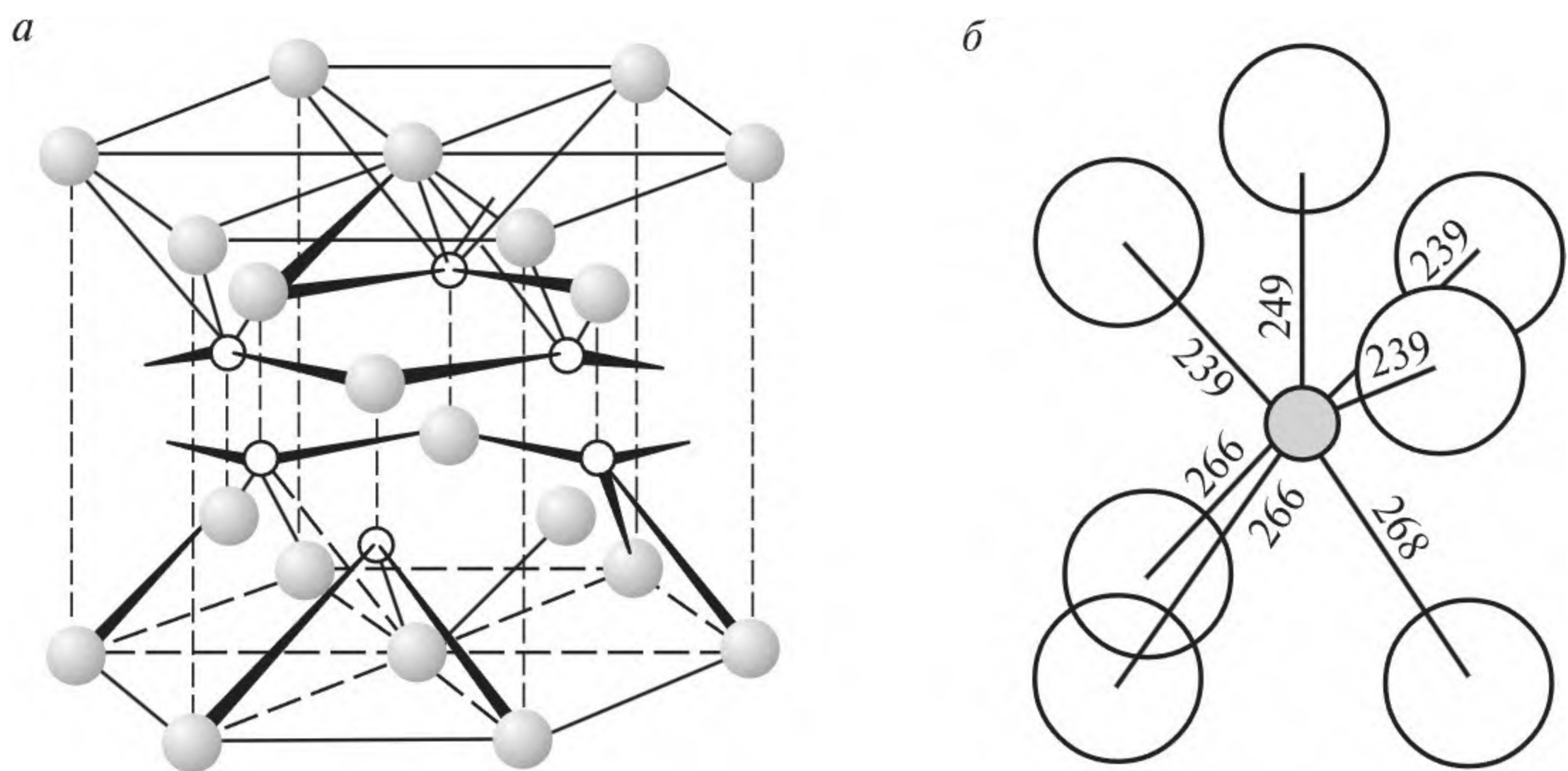


Рис. 18.6. Структура $A-Ln_2O_3$ (а) и координационный полиэдр La^{3+} (б).
Маленькими кружочками обозначены атомы металла,
большими — атомы кислорода (длины связей приведены в пм)

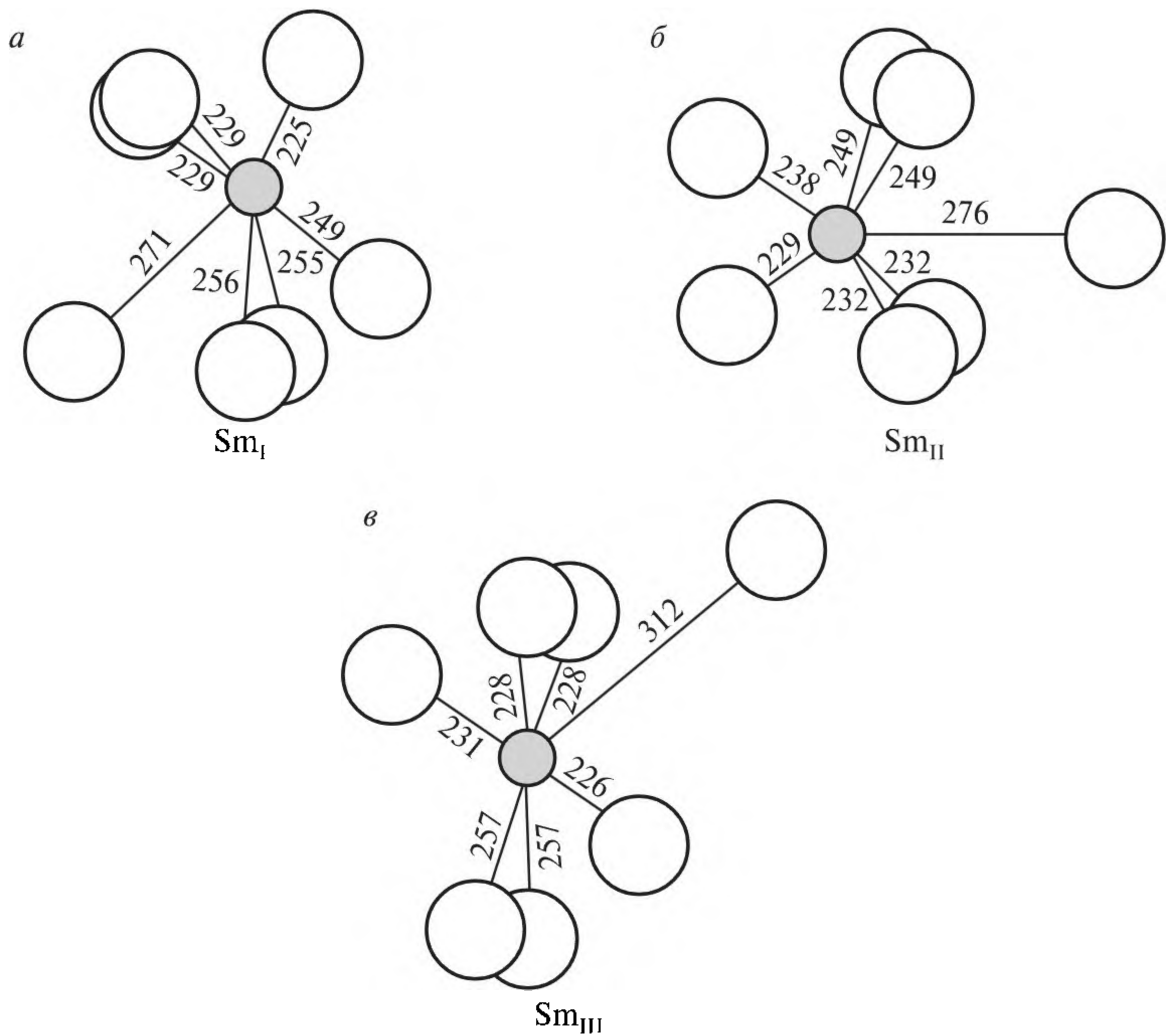


Рис. 18.7. Геометрия координационных полиэдров $Sm(III)$ в структуре $\beta-Sm_2O_3$
(длины связей приведены в пм)

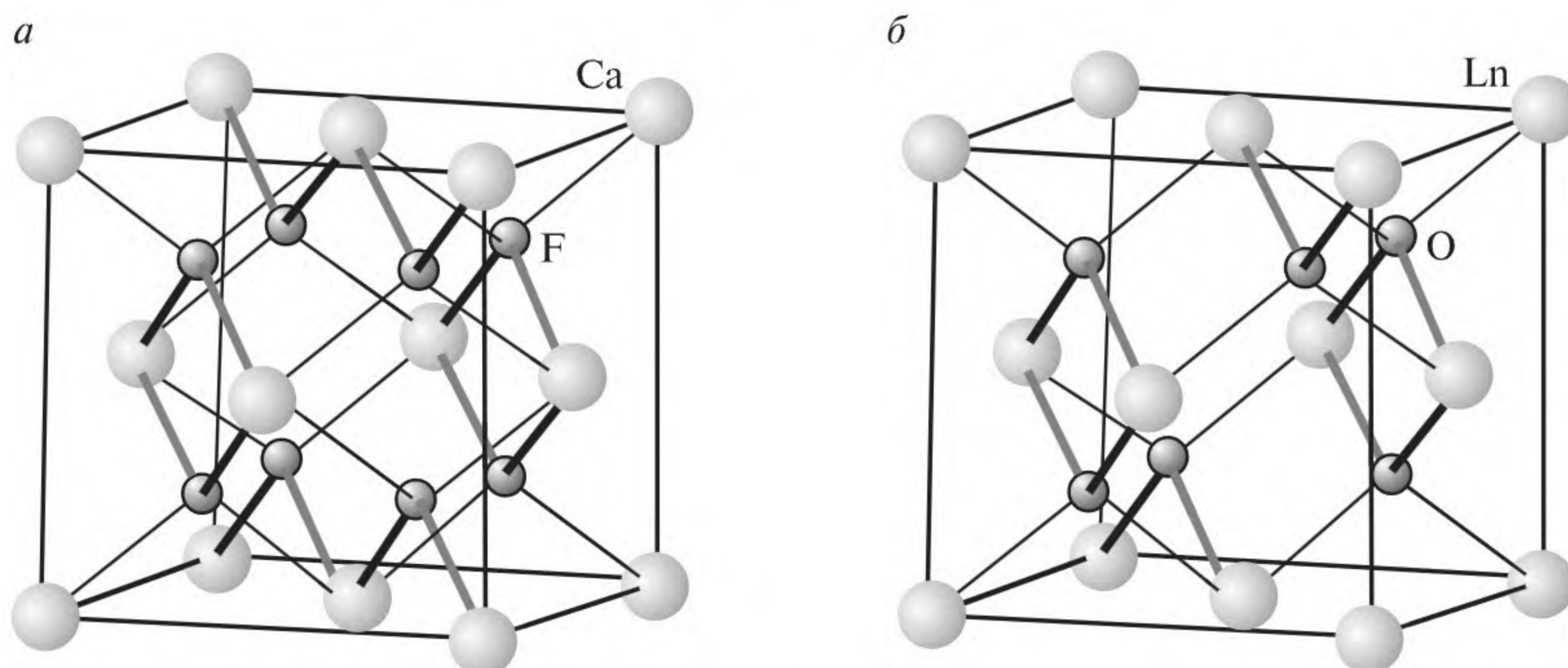


Рис. 18.8. Структура флюорита CaF_2 (а) и Ln_2O_3 (С-тип), число формульных единиц 4 (б)

ходит переход от структурного типа $\beta\text{-Sm}_2\text{O}_3$ к структуре $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$, равно $0,97 \text{ \AA}$.

Структура С-типа — производная от структурного типа флюорита CaF_2 (рис. 18.8). Она формируется из структуры CaF_2 путем удаления $1/4$ части атомов кислорода (с сохранением кубической симметрии). При этом образуются полиэдры двух типов (с КЧ = 6): 8 атомов металла имеют координацию, близкую к правильной октаэдрической, а 24 формируют менее симметричное окружение. Например, для Yb_2O_3 в полиэдрах первого типа все расстояния Yb-O равны $2,25 \text{ \AA}$, а в полиэдрах второго типа — расстояния неравноценны и составляют $2,31$, $2,23$ и $2,21 \text{ \AA}$ соответственно.

Аналогичные модификации известны также для многих An_2O_3 ($\text{An} = \text{Ac}, \text{Pu-Es}$).

При хранении на воздухе оксиды Ln_2O_3 реагируют с H_2O и CO_2 , образуя оксо- или гидроксокарбонаты переменного состава. Наиболее основные свойства проявляют оксиды начала ряда РЗЭ. Так, свежепрокаленный оксид La_2O_3 экзотермически реагирует с водой, что делает его схожим с негашеной известью CaO . Энергии гидратации Ln_2O_3 закономерно уменьшаются в ряду лантанидов по мере уменьшения ионных радиусов Ln^{3+} . Наименьшая скорость гидратации (и карбонизации) характерна для оксидов иттербия и лютеция — элементов с наименьшим ионным радиусом.

Оксиды Ln_2O_3 быстро растворяются в кислотах, а с растворами щелочей практически не реагируют (из-за преобладания основных свойств).

Образование гидроксидов большинства РЗЭ начинается уже в слабокислой или нейтральной среде. Так, рН осаждения гидроксида $\text{Gd}(\text{OH})_3$ составляет $6,83$, а при $\text{pH} \sim 5$ осаждаются гидроксокомплексы, например гидроксохлориды (если осаждение происходит в присутствии хлорид-ионов).

Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$, так же как и остальные слабые основания, малорастворимы в воде. Это обусловлено тем, что гидроксид-ионы образуют оловые мостики, сшивающие молекулы $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в полимер $[\text{Ln}(\text{OH})_3]_n$. Так как гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ не проявляют амфотерных свойств, их можно количественно осадить щелочью или аммиаком из водного раствора, содержащего соединения $\text{Ln}(\text{III})$. Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ имеют типичный для этого класса соединений желеобразный вид и, соответственно, крайне плохо отделяются фильтрованием от примесных ионов, присутствующих в маточном растворе. Однако наличие примеси ионов исходной растворимой соли обусловлено не столько сорбцией этих ионов сильно развитой поверхностью осажденного гидроксида, сколько образованием основных солей переменного состава $[\text{Ln}(\text{OH})_x\text{X}_y]_n$. Примесные анионы X удерживаются в осажденном веществе, скорее всего, не только адсорбционными силами, но и силами, по энергии сопоставимыми с химической связью $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}^-$. Поэтому удалить эти анионы даже многократным промыванием осадка $\text{Ln}(\text{OH})_3$ весьма затруднительно; беспримесные гидроксиды образуются только в очень разбавленных растворах.

Гидроксиды наиболее тяжелых лантанидов (лютеция и, в некоторой степени, иттербия) в очень концентрированных растворах сильных щелочей превращаются в гидроксокомплексы, например $\text{Na}_3[\text{Lu}(\text{OH})_6]$.

Термическая устойчивость оксидов An_2O_3 зависит от способности $\text{An}(\text{III})$ к диспропорционированию или окислению при нагревании. Приблизительные значения температуры плавления Pu_2O_3 , Am_2O_3 , Cm_2O_3 , Bk_2O_3 , Cf_2O_3 находятся в интервале 1950–2500 °C.

Гидроксиды $\text{An}(\text{OH})_3$, аналогично $\text{Ln}(\text{OH})_3$, малорастворимы, поэтому их выделение также затруднительно — особенно для тех актинидов, для которых состояние An^{3+} неустойчиво. Эти затруднения имеют практически те же причины, что и в случае $\text{Ln}(\text{III})$, но с легкими актинидами дополнительные сложности вызваны процессами окисления (например, кислородом) и диспропорционирования. Лишь для наиболее тяжелых актинидов ($\text{Cm}-\text{Es}$) химические свойства гидроксидов не отличаются от свойств $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

Для церия, празеодима и тербия получены диоксиды CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , а также двойные оксиды (например, Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , Tb_7O_{12}), которые содержат одновременно и $\text{Ln}(\text{IV})$, и $\text{Ln}(\text{III})$. Для актинидов, вплоть до калифорния включительно описаны диоксиды AnO_2 , а также ряд двойных оксидов (аналогичных соответствующим оксидам лантанидов), например Cf_7O_{12} .

Относительная легкость образования диоксидов трансплутониевых элементов из M_2O_3 уменьшается в ряду $\text{BkO}_2 > \text{AmO}_2 > \text{CmO}_2 > \text{CfO}_2$.

Кюриум и калифорний образуют промежуточные оксиды состава $\text{CmO}_{1,714}$ и $\text{CfO}_{1,714}$. Следует отметить, что калифорний — самый тя-

желый элемент, оксид которого может быть получен на воздухе или в атмосфере кислорода при давлении в 1 атм.

Диоксид церия образуется при прокаливании большинства соединений церия (при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$). Диоксиды PrO_2 , TbO_2 получают гидролитическим расщеплением соответственно Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 (которые образуются, например, при прокаливании оксалатов Pr(III) и Tb(III) при 900°C на воздухе). Это осуществляют путем обработки Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 раствором уксусной кислоты с последующим отделением полученных оксидов фильтрованием. Диоксиды лантанидов образуются также нагреванием Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 или Pr_2O_3 , Tb_2O_3 в атмосфере кислорода под давлением ($300\text{--}400^\circ\text{C}$, $\sim 100\text{--}200$ атм). Аналогичный способ пригоден также для синтеза диоксидов актинидов. Так, черный диоксид PaO_2 получают восстановлением Pa_2O_5 водородом или углеродом.

Диоксиды лантанидов и актинидов кристаллизуются в структурном типе флюорита, так же как высокотемпературные модификации диоксидов циркония и гафния.

Гидроксид церия Ce(OH)_4 (точнее, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)¹⁸⁵ со структурой флюорита образуется при обработке бесцветных растворов солей Ce(III) растворами щелочей или аммиака в присутствии кислорода: белый осадок гидроксида Ce(OH)_3 на воздухе приобретает желто-бурю окраску из-за быстро протекающего в щелочной среде окисления Ce(III) до Ce(IV) .

Обработка щелочных суспензий гидроксида Tb(III) такими окислителями, как O_3 или $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, сопровождается образованием гидроксида Tb(IV) . Взаимодействие бинарных и комплексных фторидов Pr(IV) и Tb(IV) с растворами щелочей также приводит к осаждению гидроксидов. При уменьшении устойчивости ионов Ln(IV) практический выход гидроксида Ln(IV) понижается: для Tb(IV) выход $\text{TbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — почти количественный, для Pr(IV) он существенно ниже, а неустойчивый черный гидроксид Dy(IV) образуется лишь в следовых количествах (при обработке холодной щелочью соответствующего фторокомплекса).

18.4.2. Галогениды

Галогениды M(III) представляют собой соединения с преимущественно ионной связью M—Hal , что обуславливает их тугоплавкость и относительно небольшую летучесть. Так, безводные трихлориды —

¹⁸⁵ Гидроксид церия (желтого цвета) не следует путать с пероксидным соединением (коричнево-красного цвета), которое выпадает в осадок в аммиачной среде в присутствии H_2O_2 . Возможный состав этого осадка, используемого для качественного обнаружения малых количеств церия, можно описать формулой $\text{Ce(OH)}_{4-x}(\text{OOH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

твердые вещества с достаточно высокой температурой плавления (в интервале от 582 до 925 °С), летучие лишь в вакууме при высокой температуре (температура кипения LnCl_3 в ряду $\text{LaCl}_3\text{—LuCl}_3$ варьируется от 1420 до 1710 °С). Примерно то же можно сказать и об актинидах. Закономерное понижение температуры кипения MCl_3 по мере уменьшения ионного радиуса M^{3+} от La до Lu вызвано усилением поляризующего действия в ряду $\text{La}^{3+}\text{—Lu}^{3+}$ вследствие лантанидного сжатия. Соответственно, в этом ряду возрастает ковалентный вклад в связь Э—Hal, что и усиливает молекулярный характер тригалогенидов. При Hal = F связи M—Hal в заметной степени ионны, что обуславливает очень высокие температуры кипения (~1500 °С и более) трифторидов.

Все галогениды лантана и лантанидов могут образовываться при взаимодействии простых веществ (обычно при нагревании, так как на поверхности металлов часто образуется слой слабо летучих продуктов, который затрудняет протекание реакций). Однако чаще используются другие, более удобные по тем или иным параметрам, методы синтеза.

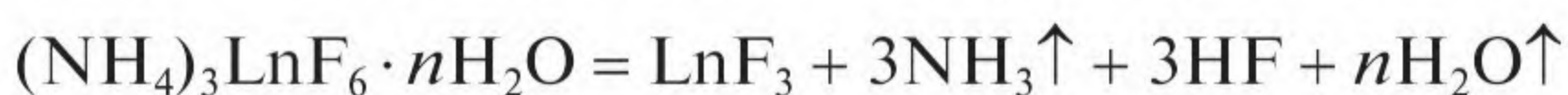
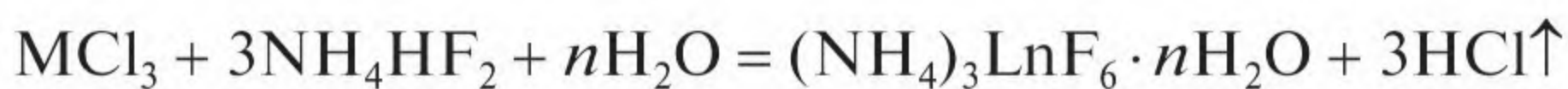
Малорастворимые трифториды в виде солей состава $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La—Lu) и $\text{AnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (An = Ac, U—Pu) осаждаются из растворов растворимых солей Ln(III) или An(III) плавиковой кислотой (или растворимыми фторидами калия либо аммония), например:



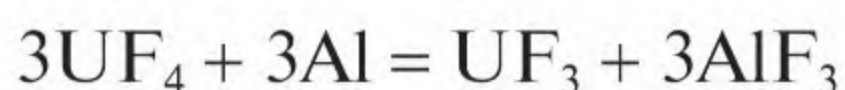
Дегидратации продуктов не происходит даже при нагревании в потоке газообразного фтороводорода. Молекулы воды присоединяются к фторидам настолько прочными водородными связями H—F, что при разложении образуются оксофториды различного состава.

Для глубокой очистки LnF_3 от примесных оксофторидов необходима высокотемпературная вакуумная плавка при температуре выше 2000 °С с сублимацией безводных фторидов, т. е. с полным разложением следов оксофторидов. О получении в условиях вакуумной плавки бескислородных образцов AnF_3 в литературе не сообщалось.

Наиболее распространенный способ получения безводных трифторидов основан на термолизе фтораммонийных комплексов (имеющих обычно состав $(\text{NH}_4)_3\text{LnF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при 300—450 °С в потоке аргона. Исходный комплекс синтезируют обработкой растворов хлоридов гидрофторидом аммония (NH_4HF_2):



Легко окисляющиеся AnF_3 (например, UF_3) получают восстановлением UF_4 с помощью водорода, алюминия или порошкообразного урана, например:



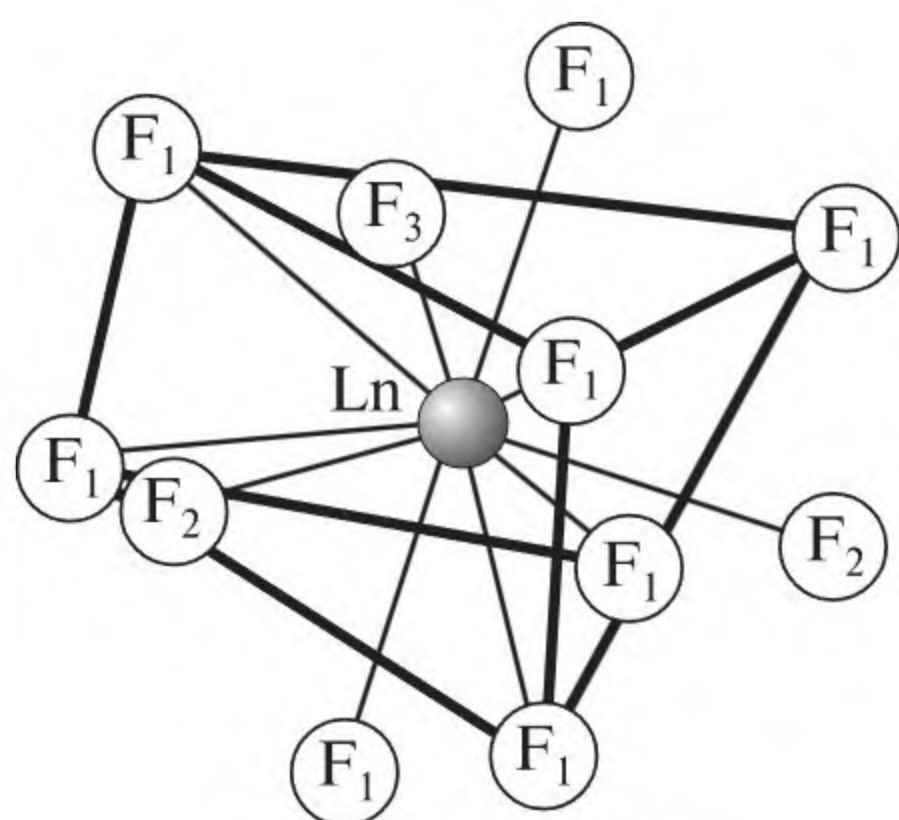


Рис. 18.9. Структурный тип тисонита (КЧ = 11)

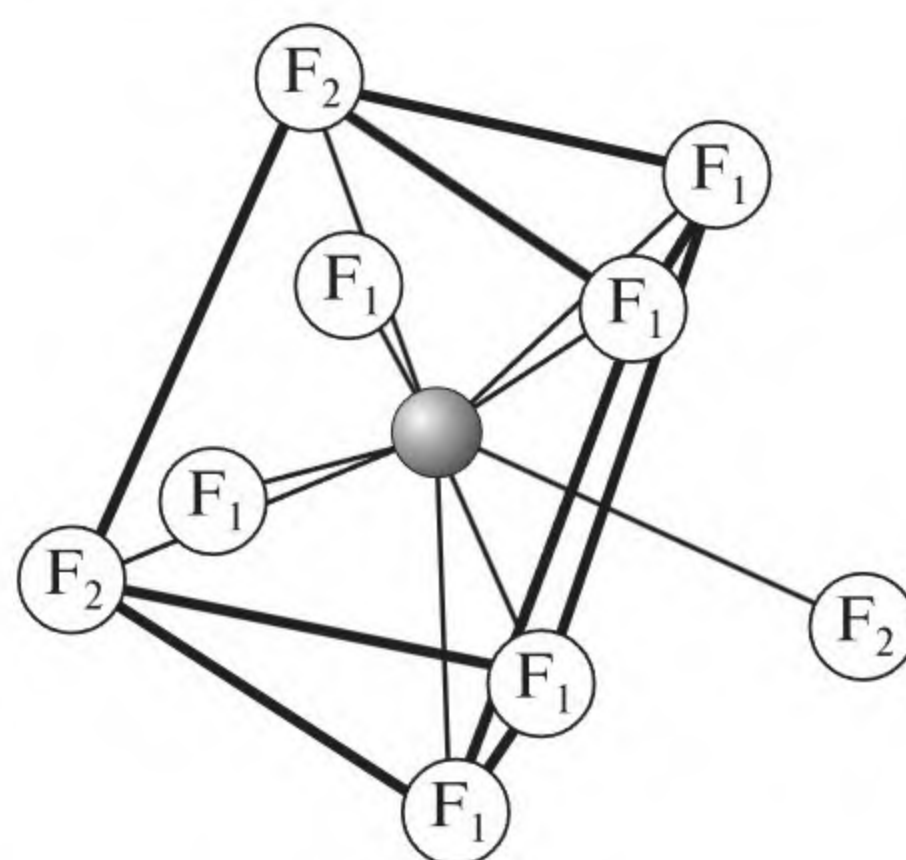
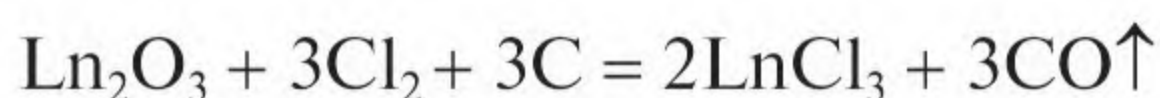


Рис. 18.10. Структурный тип α -YF₃ (КЧ = 9)

Поскольку процесс диспропорционирования UF₃ (с образованием UF₄ и U) протекает уже при 800 °С, применение более высокой температуры в ходе синтеза UF₃ нежелательно.

Для трифторидов LnF₃ характерны два типа структур: тисонита (условного состава (La,Ce)F₃, координационный полиэдр которого показан на рисунке 18.9), и β -YF₃ (рис. 18.10). Тип тисонита является диморфным и существует в низкотемпературной тригональной и высокотемпературной гексагональной модификациях, незначительно различаясь по структуре. Изменение типа структуры от тисонита LaF₃ к β -YF₃ имеет место в середине первой половины ряда лантанидов. Высокотемпературная модификация тисонита существует до середины второй половины ряда, как и ожидается с учетом действия тетрад-эффекта. В указанных структурах ионы металла имеют высокие координационные числа. Это объясняется большим размером катионов и высокой ионностью связей металл—лиганд. Структура тисонита описана также для AnF₃ (An = Ac, U—Cm; табл. 18.7).

Трихлориды лантана и лантанидов (табл. 18.8) чаще всего получают в ходе реакции хлорирования оксидов лантанидов(III) с использованием смеси Cl₂ + CCl₄ или Cl₂ + C либо взаимодействием соответствующих оксидов с молекулярным хлором и углем:



Во всех случаях температура хлорирования должна составлять примерно 450–500 °С. Для получения безводных хлоридов с высоким практическим выходом необходимо длительное выдерживание реакционной смеси. Так, для получения NdCl₃ время синтеза составляет ~24 часа (при непрерывном хлорировании); для получения LuCl₃ аналогичный процесс необходимо проводить не менее недели.

Поскольку получить чистые образцы довольно трудно, справочные данные по физическим свойствам заметно различаются.

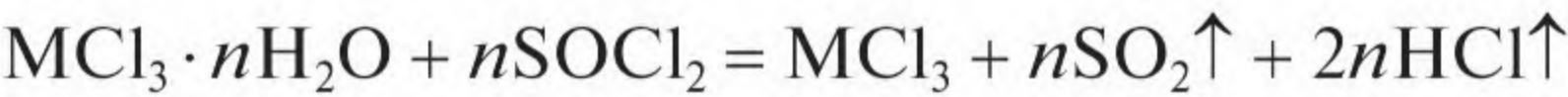
Таблица 18.7

Характеристики MF₃ (M = Ln, An)

М	Т. пл., °	Структурный тип	М	Т. пл., °	Структурный тип
La	1500	Тисонит	Tm	1159	β-YF ₃
Ce	1443		Yb	1155	
Pr	1404		Lu	1182	
Nd	1372		Ac	Не определена	Тисонит
Sm	1304	β-YF ₃	U	1500	
Eu	1258	β-YF ₃ (фаза высокого давления — высокотемпературный тисонит)	Np	1425	
Gd	1228		Pu	1426	
Tb	1166		Am	1393	
Dy	1147		Cm	1406	
Ho	1140	β-YF ₃	Bk	Не определена	β-YF ₃
Er	1134		Cf		

Хлориды PuCl₃ и AmCl₃ получают высокотемпературной дегидратацией соответствующих гидратов либо в токе HCl, либо при взаимодействии с хлоридом аммония (в случае производных наиболее тяжелых актинидов). Для получения особо чистых трихлоридов рекомендуется проводить их вакуумную дистилляцию при температуре выше 950 °С.

Безводные MCl₃ удобнее получать другими способами, например реакцией дегидратации соответствующего гидрата с помощью хлорида аммония или хлорида тионила при нагревании:



Кристаллические безводные хлориды от LaCl₃ до GdCl₃ и от AcCl₃ до CfCl₃ имеют каркасную структуру типа UCl₃ (гексагональная элементарная ячейка, КЧ = 9). В этой структуре координационный полиэдр представляет собой трехшапочную тригональную призму (рис. 18.11). Значения температуры плавления закономерно уменьшаются от LaCl₃ (862 °С) к GdCl₃ (602 °С) и от UCl₃ (835 °С) к CmCl₃

Таблица 18.8

Характеристики MCl_3 ($M = Ln, An$)

М	Т. пл., °	Структурный тип	М	Т. пл., °	Структурный тип
La	862	UCl ₃	Tm	824	AlCl ₃
Ce	817		Yb	865	
Pr	786		Lu	925	
Nd	758		Ac	Разлагается при нагревании	UCl ₃
Sm	682		U	835	
Eu	Разлагается при нагревании		Np	~800	
Gd	602		Pu	760	
Tb	582	AlCl ₃	Am	Разлагается при нагревании	
Dy	647		Cm	500	
Ho	720		Bk	Разлагается при нагревании	
Er	776		Cf		

(500 °C). Значения температуры плавления хлоридов «тяжелых» лантанидов (структурный тип $AlCl_3$, слоистая структура) увеличиваются от $TbCl_3$ (528 °C) к $LuCl_3$ (925 °C) (см. табл. 18.8).

Температуры кипения трихлоридов понижаются от $LaCl_3$ (1750 °C) к $LuCl_3$ (1480 °C), поскольку плотность упаковки в кристаллах мало влияет на процесс испарения и большое значение приобретают эффекты поляризации, интенсивность которых обратно пропорциональна размеру катионов.

Безводные трибромиды и трийодиды (табл. 18.9, 18.10) получают из гидратированных соединений, кристаллизующихся из водного раствора. Кристаллогидраты частично дегидратируют при относительно низкой температуре, а затем смесь полученных продуктов нагревают с бромидом или иодидом аммония до температуры, немного превышающей температуру плавления безводных соединений в инертной атмосфере. Для получения иодидов удобнее использовать взаимодействие стехиометрических количеств простых веществ при нагревании (в вакуумированных ампулах)¹⁸⁶.

¹⁸⁶ Бромиды UBr_3 , $PuBr_3$ окисляются кислородом даже при умеренных температурах, а при нагревании они разрушают стекло и кварц; UBr_3 при температуре выше 900 °C диспропорционирует.

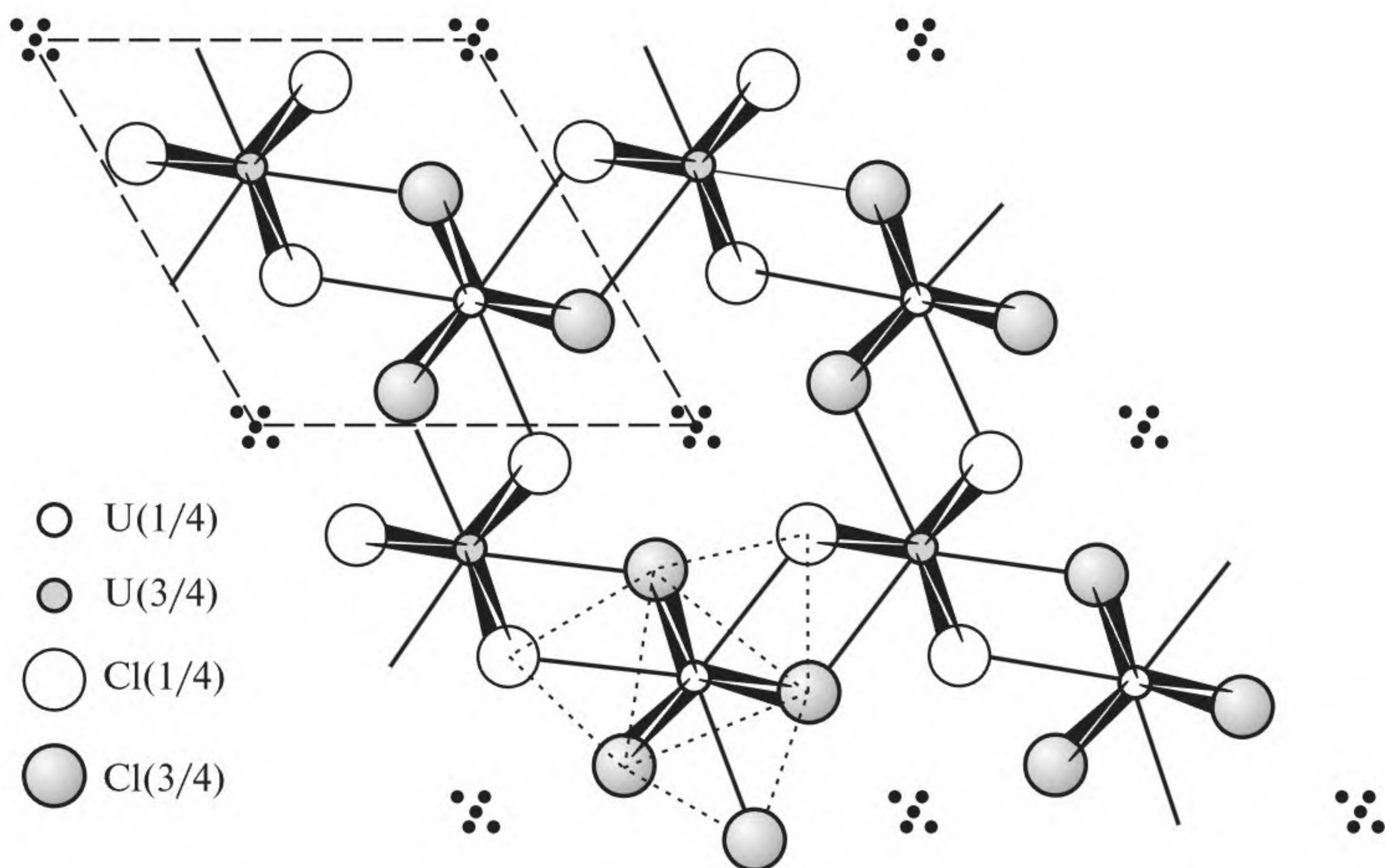


Рис. 18.11. Проекция кристаллической структуры UCl_3 ; точечками показаны координационные полиэдры — трехшапочные тригональные призмы

Состав гидратированных тригалогенидов $\text{MHal}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) зависит от природы металла и галогена, а также от условий кристаллизации. Так, для LnCl_3 известны моно-, три-, пента-, гекса- и гептагидраты (имеющие состав $\text{LnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно). Гидратированные хлориды, бромиды и иодиды хорошо растворимы, что делает удобным их применение в гидрометаллургических процессах. Кристаллогидраты MHal_3 получают упариванием водных растворов, образующихся при растворении оксидов, гидроксидов или металлов в соответствующих галогеноводородных кислотах.

Нагревание кристаллогидратов f -элементов на воздухе обычно сопровождается их гидролизом и образованием соответствующих оксогалогенидов. Однако если проводить обезвоживание кристаллогидратов в мягких условиях, например путем обработки хлоридом (бромидом) тионила при температуре ниже 100°C или нагреванием с соответствующим галогенидом аммония при $\sim 300^\circ\text{C}$, можно получить безводную соль. Дегидратация в потоке газообразного HHal также приводит к полному обезвоживанию гидрата. Однако, по данным рентгенографии, при этом часто образуются оксогалогениды (MOBr , MOI).

Безводные дигалогениды LnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) образуются при высокотемпературном взаимодействии металлов с тригалогенидами (как правило, в условиях так называемого **ампульного синтеза**). Стехиометрические хлориды Ln(II) известны для Eu , Sm , Yb , Nd и Dy . Получена также серия нестехиометрических хлоридов, содержащих одновременно Ln(III) и Ln(II) ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Сте-

Таблица 18.9

Характеристики MBr₃ (M = Ln, An)

M	Т. кип., °С	Структурный тип	M	Т. кип., °С	Структурный тип
La	789	UCl ₃	Tm	954	FeCl ₃
Ce	733		Yb	Разлагается при нагревании	
Pr	691		Lu	1025	
Nd	682	PuBr ₃	Ac	Не определена	UCl ₃
Sm	640		U	730	
Eu	Разлагается при нагревании		Np	Не определена	UCl ₃ , PuBr ₃
Gd	770	FeCl ₃	Pu	681	PuBr ₃
Tb	828		Am	Не определена	
Dy	879		Cm	400	
Ho	919		Bk	Не определена	
Er	923		Cf	определена	PuBr ₃ , AlCl ₃

Таблица 18.10

Характеристики MI₃ (M = Ln и An)

M	Т. кип., °С	Структурный тип	M	Т. кип., °С	Структурный тип
La	772	UCl ₃	Tm	1021	FeCl ₃
Ce	766		Yb	Разлагается при нагревании	
Pr	737		Lu	1050	
Nd	784	PuBr ₃	Pa	Не определена	PuBr ₃
Sm	850		U	730	
Eu	Разлагается при нагревании		Np	Не определена	
Gd	925	FeCl ₃	Pu	681	BiI ₃
Tb	957		Am	950	
Dy	978		Cm	400	
Ho	994		Bk	Не определена	FeCl ₃
Er	1015		Cf	определена	

хиометрические дибромиды (а также несколько нестехиометрических составов) получены для Eu, Sm и Yb, а диiodиды — для La, Ce, Pr, Nd, Gd, Sm, Eu, Tm и Yb.

Из-за неустойчивости атомов актинидов в степени окисления +II дигалогениды описаны только для некоторых An. Стехиометрический диiodид тория впервые был получен в ходе реакции ThI_4 с металлическим торием при невысокой температуре. По данным рентгеноструктурного анализа, эта соль не содержит Th(II) и ее можно представить как $\text{Th}^{4+}(\text{I}^-)_2(\bar{e})_2$. Дихлорид и дибромид америция были получены взаимодействием металлического америция с соответствующим галогенидом ртути. Для Cf(II) охарактеризованы галогениды CfBr_2 и CfI_2 .

Были получены также низшие галогениды, в которых степень окисления PЗЭ меньше, чем +II. Например, синтезированы кластерные смешанно-валентные Eu_4I_5 и M_7I_{12} ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}$), в которых присутствуют дискретные структурные фрагменты $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$. Известны также низшие галогениды состава M_2Cl_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Lu}$) и M_2Br_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$), структура которых состоит из октаэдров $[\text{M}_6\text{Hal}_8]$, связанных ребрами. Структура кластера Y_2Cl_3 показана на рисунке 18.12. Предполагают, что в рассматриваемых кластерах сохраняются структурные фрагменты, присутствующие в исходных металлах.

Для лантанидов известны тетрафториды CeF_4 , TbF_4 и PrF_4 , а для актинидов — тетрафториды всех элементов от ThF_4 до CfF_4 . Все эти галогениды кристаллизуются в структурном типе UF_4 (ZrF_4). Их структура — каркасная, а координационный полиэдр представляет собой архимедову антипризму с КЧ = 8 (рис. 18.13).

Соединения церия и тербия получают при взаимодействии тригалогенидов или оксидов лантанидов с молекулярным фтором (или с другими фтор-окислителями — F^\bullet , KrF_2 , ClF , ClF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6) при температуре 350–500 °С (в зависимости от свойств реагентов). Тетрафторид празеодима получают из фторокомплексов Pr(IV) с катионами щелочных металлов путем экстракции фторида

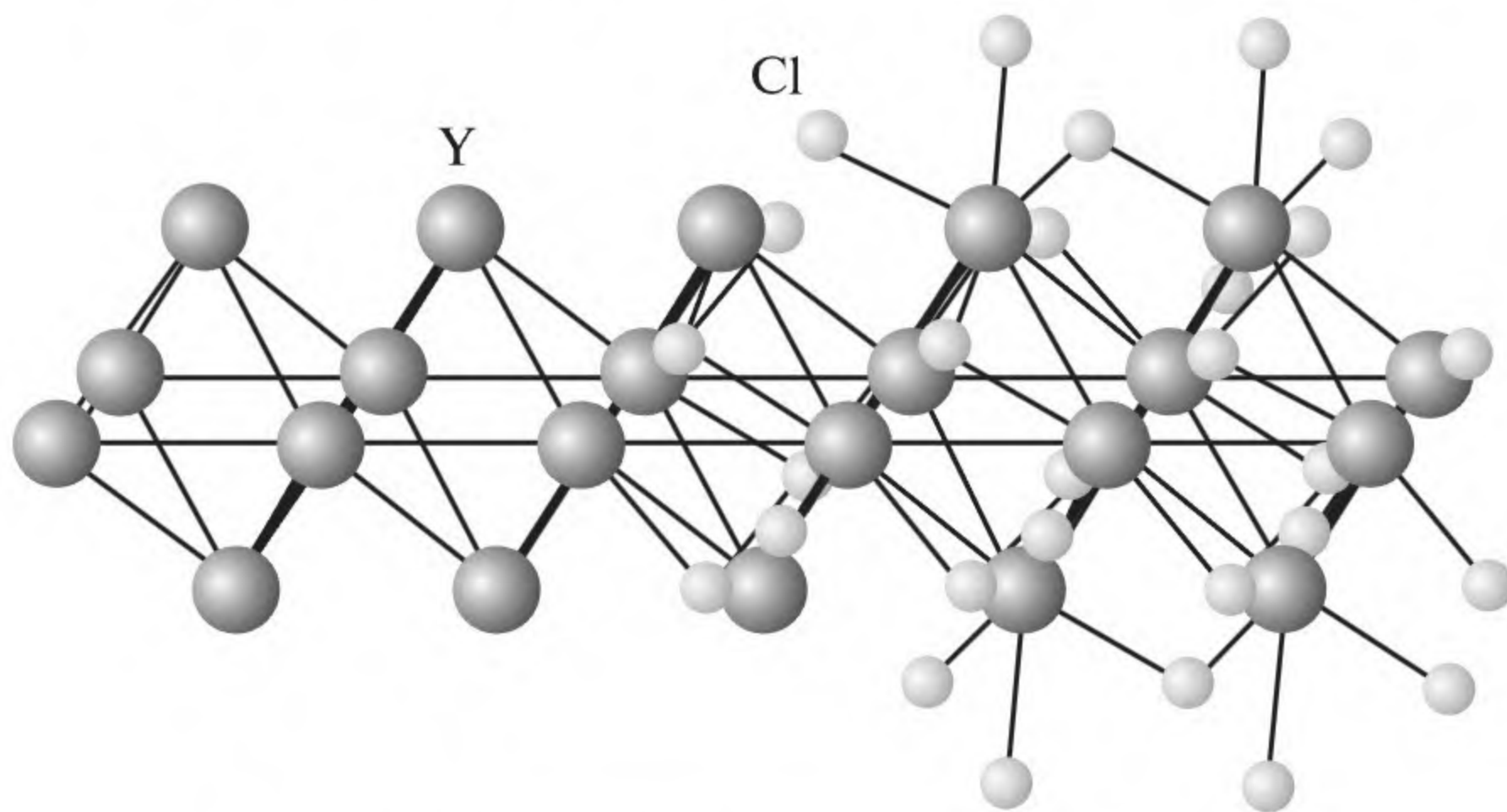


Рис. 18.12. Фрагмент структуры кластера Y_2Cl_3

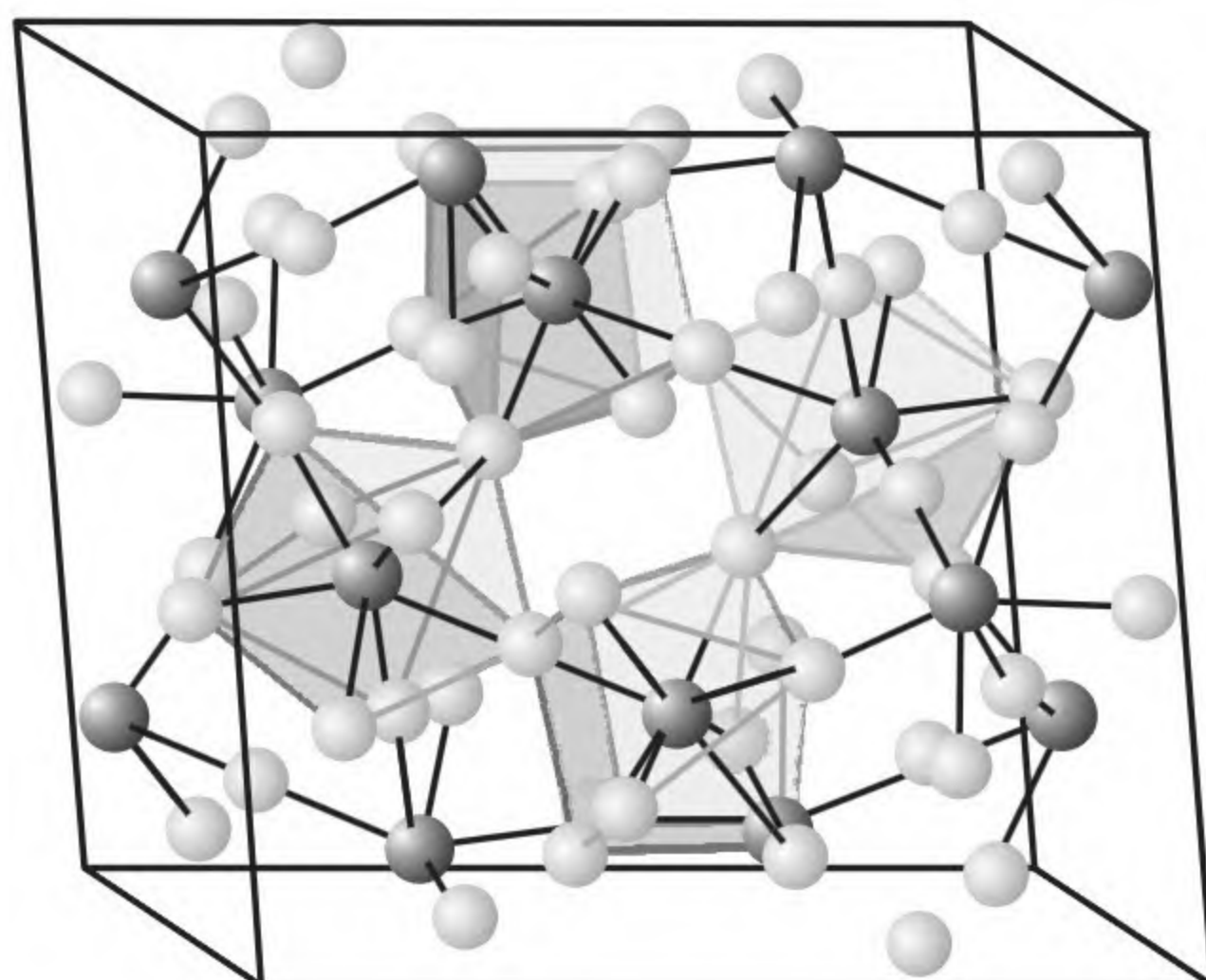


Рис. 18.13. Координационные полиэдры в структуре UF_4 (показаны искаженные антипризмы для двух кристаллографически неэквивалентных атомов урана)

щелочного металла безводным фтороводородом. Также PrF_4 получают взаимодействием PrO_2 с KrF_2 при комнатной температуре.

Тетрафторид церия CeF_4 устойчив в безводной атмосфере до $\sim 800^\circ\text{C}$, а тетрафторид тербия TbF_4 двухстадийно отщепляет фтор при $\sim 400^\circ\text{C}$ с образованием фторида $\text{TbF}_3 \cdot \text{TbF}_4$, который при 500°C превращается в TbF_3 . Тетрафторид празеодима PrF_4 разлагается до PrF_3 при $\sim 100^\circ\text{C}$ (именно поэтому его необходимо синтезировать при невысокой температуре).

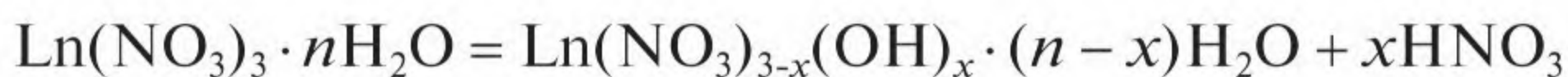
Тетрафторид тория ThF_4 удобнее всего получать термическим разложением фтораммонийных комплексов, а тетрафторид урана UF_4 — разложением UF_6 . Эти тетрафториды можно также синтезировать при обработке соответствующих диоксидов газообразным фтороводородом при нагревании. Тетрафторид протактиния PaF_4 легко образуется при обработке PaO_2 или Pa_2O_5 смесью HF с H_2 при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. В случае Np и Pu , в отличие от протактиния, при нагревании смеси HF с AnO_2 образуется только AnF_3 . Для получения NpF_4 и PuF_4 нагревание необходимо проводить в присутствии кислорода. Для превращения трифторидов более тяжелых актинидов в тетрафториды реакцию следует осуществлять в атмосфере фтора при 500°C .

Известно большое количество фторокомплексов Ln(IV) и An(IV) с различными внешнесферными катионами общего состава $\text{M}_x^{\text{I}}[\text{LnF}_{x+4}]$ и $\text{M}_x^{\text{I}}[\text{AnF}_{x+4}]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $x = 1\text{--}4$). Для Nd(IV) и Dy(IV) известны только фторокомплексы состава $(\text{M}^{\text{I}})_3[\text{LnF}_7]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), получен также $\text{Cs}_3[\text{TmF}_7]$. Эти соединения обычно синтезируют фторированием соответствующих стехиометрических смесей солей Ln(III) и щелочных металлов молекулярным фтором при нагревании. Производные Tm(IV) и Sm(IV) состава Cs_3LnF_7 получают при взаимодействии CsCl и Cs_2LnCl_6 с ди- или тетрафторидом ксенона при $\sim 350^\circ\text{C}$.

18.4.3. Соли

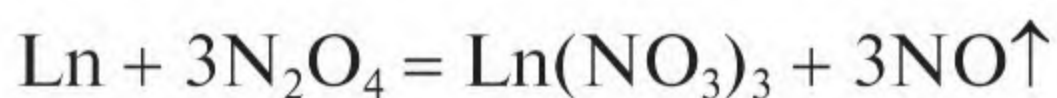
Для лантанидов и актинидов получено множество соединений с анионами всех известных неорганических и органических кислот. Помимо галогенидов наиболее применимы на практике нитраты, сульфаты, оксалаты и фосфаты.

Очень широко используются хорошо растворимые (более 300 г/л в пересчете на Ln_2O_3) нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Эти соли получают взаимодействием оксидов, гидроксидов, карбонатов, оксалатов и других соединений $\text{Ln}(\text{III})$ с HNO_3 . При упаривании растворов кристаллизуются главным образом гексагидраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осторожное нагревание $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию основных нитратов:



При быстром нагревании нитратов лантанидов до 300 °С и выше образуются оксиды Ln_2O_3 .

Безводные нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ можно получить только в неводных средах, например, в тетрагидрофуране:



Наибольшие значения температуры разложения имеют безводные нитраты иттрия и лантана, а затем термическая устойчивость нитратов падает от церия к лютецию.

Сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ умеренно растворимы в холодной воде, но с повышением температуры их растворимость уменьшается. Из водных растворов сульфаты $\text{Ln}(\text{III})$ кристаллизуются в виде октагидратов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В присутствии сульфатов щелочных металлов образуются двойные сульфаты, например:



Двойные сульфаты легких лантанидов малорастворимы в воде, что используется в химической технологии для разделения металлов. Поскольку элементы иттриевой подгруппы образуют в аналогичных условиях растворимые комплексные соединения $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$, становится возможным быстрое разделение лантанидов цериевой и иттриевой подгрупп.

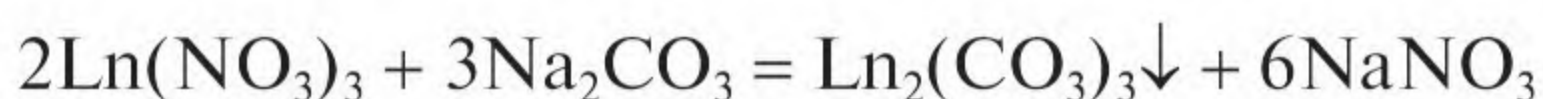
Гидратированные сульфаты получают аналогично нитратам. Термическая устойчивость $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ значительно выше, чем у соответствующих нитратов. Так, почти полное отщепление гидратной воды происходит при 500 °С; при 900 °С образуются оксосульфаты состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, а выше 1000 °С — оксиды Ln_2O_3 .

Простейшие карбоксилаты (соли карбоновых кислот) — ацетаты $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ — образуются при взаимодействии оксидов и гидроксидов $\text{Ln}(\text{III})$ с уксусной кислотой. Из водных растворов ацетаты

$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ выделяются в виде полигидратов $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Эти вещества используют при синтезе различных соединений Ln(III), в том числе для получения карбоксилатов, имеющих более объемный углеводородный радикал, например олигомерных пивалатов состава $\text{Ln}[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_3$, способных возгоняться при небольшом вакууме (300–400 °C, $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.).

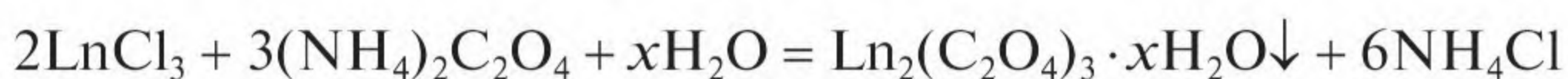
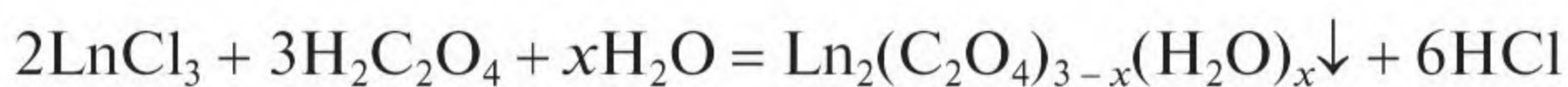
Перхлораты $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ получают в водных растворах действием HClO_4 на оксиды, гидроксиды и другие соединения Ln(III). Безводные перхлораты взрывоопасны, поэтому дегидратацию $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ следует проводить с большой осторожностью. Перхлораты $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ интересны тем, что в водных растворах они полностью диссоциируют (в отличие, например, от сульфатов с константой устойчивости $\sim 10^{-4}$). Поэтому при изучении свойств аквакатионов Ln^{3+} предпочитают использовать именно растворы $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$, в которых взаимное влияние гидратированного катиона и аниона минимально.

Карбонаты $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ практически нерастворимы в воде; их осаждают взаимодействием солей Ln^{3+} с растворами карбонатов, например:



В случае избытка осадителя образуются комплексные карбонаты, например состава $\text{Na}[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Условия осаждения определяют полноту протекания гидролиза этих соединений, в ходе которого могут образоваться малорастворимые основные карбонаты переменного состава $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_{3-x}(\text{OH})_{2x}$.

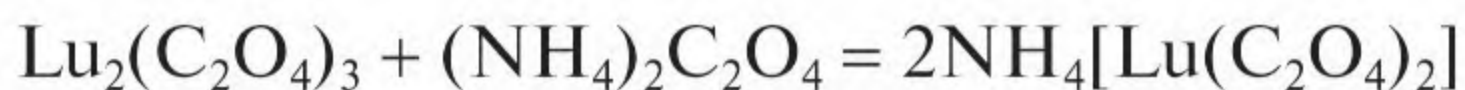
Оксалаты $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6-10$) плохо растворимы в воде; эти осадки хорошо отфильтровываются и поэтому широко применяются в химической технологии для выделения производных Ln(III) из растворов нитратов и хлоридов (чаще, чем другие малорастворимые соединения лантанидов, например гидроксиды или фториды). Получение осадка оксалатов Ln(III) позволяет отделять катионы лантанидов от катионов других элементов, образующих более растворимые оксалаты (или более прочные оксалатные комплексы), например от железа(III). Для этого к раствору той или иной соли Ln(III), не содержащему избытка минеральной кислоты, добавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Осаждение гидратированных оксалатов $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ происходит практически мгновенно и количественно. Осадок отфильтровывают, высушивают и прокаливают при ~ 800 °C до образования оксидов. Осаждение и прокаливание оксалатов используют также для количественного анализа растворов на содержание Ln^{3+} : полученные оксиды

Ln_2O_3 взвешивают и по их массе рассчитывают содержание лантанида в исходном растворе.

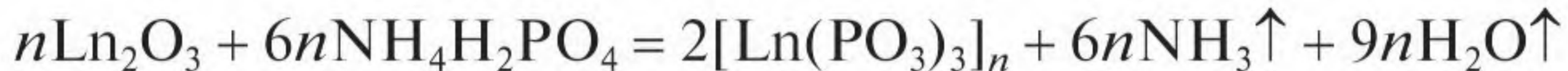
При осаждении $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})_x$ оксалатом аммония в твердую фазу количественно переходят только лантаниды с большим ионным радиусом, а ионы Ln^{3+} с малым ионным радиусом (Lu^{3+} , Yb^{3+} и др.), т. е. более сильные комплексообразователи, входят в состав комплексных оксалатов и остаются в растворе, например:



Оксалаты $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ по структуре и свойствам похожи на $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, однако они менее растворимы в воде, чем оксалат кальция. Разницу в растворимости оксалатов лантанидов и кальция используют в промышленности для очистки лантанидов от кальция, сопутствующего им в природных минералах.

Фосфаты различного состава образуются при взаимодействии соединений $\text{Ln}(\text{III})$ со всеми фосфорными кислотами.

Метафосфаты $[\text{Ln}(\text{PO}_3)_3]_n$ получают растворением Ln_2O_3 в концентрированной H_3PO_4 с последующим термолизом образовавшихся при этом гидрофосфатов, а также спеканием оксидов или оксалатов $\text{Ln}(\text{III})$ с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при температуре выше 500°C , например:



Метафосфаты разлагаются при нагревании выше 1200°C . Эти соединения не гидролизуются и не растворяются в воде (вероятно, из-за полимерного строения). Их используют в качестве сырья при изготовлении оптических стекол, а также термостойких покрытий и компонентов керамики.

Двойные метафосфаты состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, получают спеканием Ln_2O_3 , H_3PO_4 и карбонатов щелочных металлов при $200\text{--}350^\circ\text{C}$. Эти соединения так же химически инертны, как $[\text{Ln}(\text{PO}_3)_3]_n$, и термически устойчивы до $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Они используются в качестве лазерных материалов.

Ортофосфаты LnPO_4 плавятся при $\sim 2000^\circ\text{C}$ и не растворяются в воде. Эти соли получают гидротермальным синтезом из оксидов $\text{Ln}(\text{III})$ и H_3PO_4 при температуре выше 300°C . Их используют в качестве специфических люминофоров и активаторов люминесценции.

Кислые ортофосфаты (дигидрофосфаты) $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2\text{--}3$) в воде гидролизуются, а при нагревании превращаются в метафосфаты. Они используются как компоненты вяжущих материалов.

Смешанные ортофосфаты состава $(\text{M}^{\text{I}})_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$, $(\text{M}^{\text{I}})_3\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{M}^{\text{II}})_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ получают твердофазным синтезом из фосфатов соответствующих элементов. Эти вещества применяются в качестве модификаторов люминесценции и лазерных материалов.

Ультрафосфаты $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ синтезируют, нагревая Ln_2O_3 с ортофосфорной кислотой до температур выше 500°C . Они не растворяются в воде, разлагаются при температуре выше 900°C . Эти соединения применяют в качестве лазерных материалов.

Можно также отметить молибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, ниобаты и танталаты состава $\text{Ln}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$, $\text{Ln}_3(\text{Nb,Ta})\text{O}_7$, $\text{Ln}(\text{Nb,Ta})_3\text{O}_9$, используемые как матрицы люминофоров и лазерные материалы.

При спекании оксидов лантанидов и щелочноземельных элементов на воздухе при температуре $100\text{--}1200^\circ\text{C}$ (в присутствии следовых количеств воды) образуются оксолантанидаты(IV) состава $\text{M}^{\text{II}}\text{LnO}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb}$). При добавлении к исходной реакционной смеси ~ 15 масс. % Nd_2O_3 или Dy_2O_3 образуются соединения того же состава, легированные Nd(IV) или Dy(IV) . Аналогичный эффект наблюдается, если в качестве матрицы используется BaThO_3 или BaZrO_3 (хотя практический выход при этом оказывается меньше).

Все оксолантанидаты(IV) кристаллизуются в структурном типе перовскита CaTiO_3 (рис. 18.14), в котором атом переходного металла располагается в октаэдрическом окружении. Эта структура способствует стабилизации высшей степени окисления лантанидов благодаря большому вкладу ионной составляющей в связи M—O и образованию твердых растворов замещения. Так, изоморфное замещение атомов церия на атомы неодима и диспрозия обуславливает их стабилизацию в форме Ln(IV) .

В отличие от других лантанидов, Ce(IV) образует нитраты, сульфаты и даже хлориды. Промышленно производится нитрат церия(IV)-аммония, представляющий собой комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, и сульфат церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Эти соли используются, в частности, в химическом анализе в качестве окислителей.

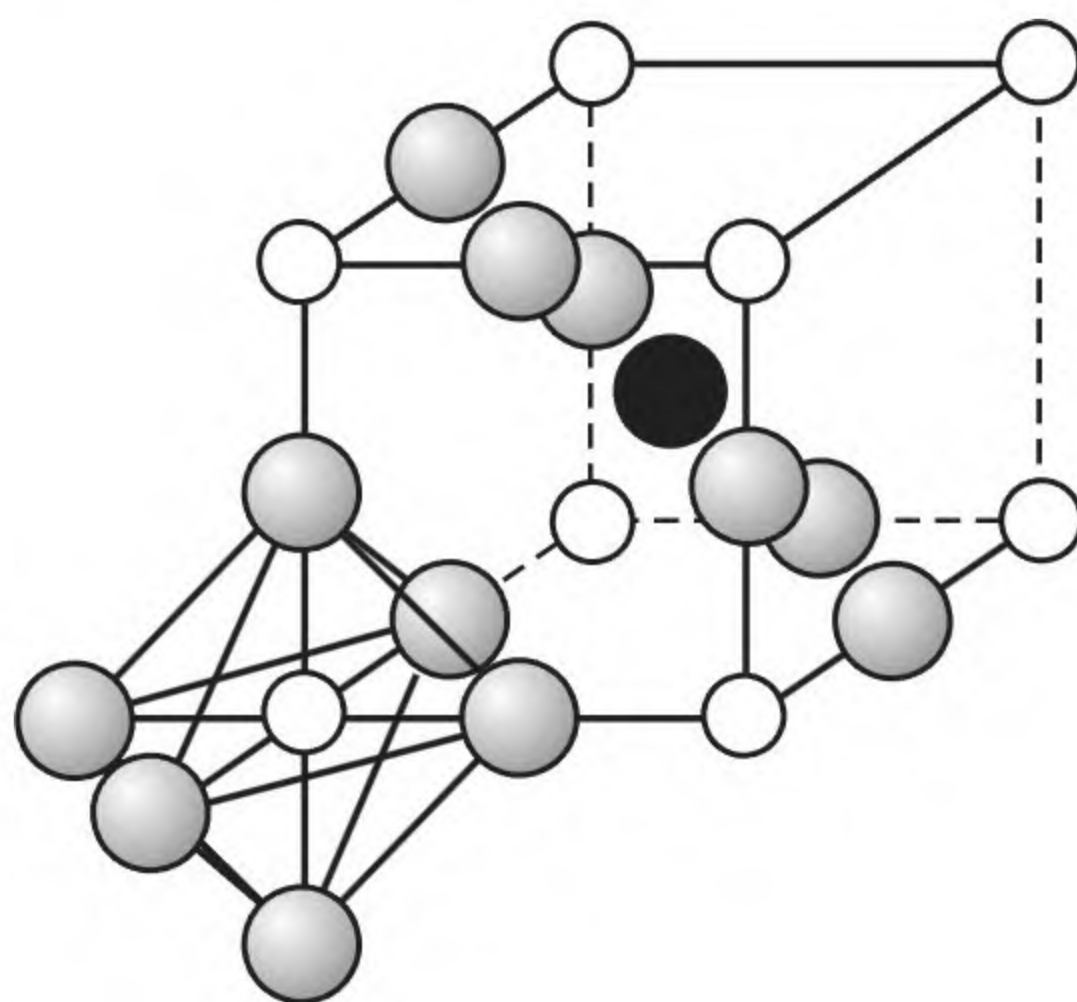


Рис. 18.14. Структура типа перовскита ABO_3 (темный шарик — катион А, серые — катионы В, белые — атомы кислорода)

18.4.4. Поведение в водных растворах

Состав комплексных частиц $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$, преобладающих в водных растворах при различных значениях pH , неоднократно изучался. На первом этапе исследования полагали, что при $\text{pH} < 3$ существуют ионы состава $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, поскольку именно такая группировка обнаруживалась при рентгеноструктурном анализе некоторых твердых кристаллогидратов. Существенно позднее было показано, что в растворе существуют ионы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ или $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (в зависимости от положения элемента в ряду лантанидов), связанные в цепочки. Оказалось, что в начале 4*f*-ряда координационное число атомов Ln равно 9, а далее значение КЧ понижается до 8 (независимо от концентрации растворов). Интересно, что в концентрированных растворах ближнее координационное окружение Ln^{3+} содержит больше молекул воды, чем в кристаллическом состоянии. Вероятно, это связано с отсутствием в растворе напряжений, обусловленных эффектами кристаллической решетки.

При разбавлении раствора или повышении pH катионы $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_n]^{3+}$ переходят в гидроксокомплексы, например $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_{n-1}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_{n-2}(\text{OH})_2]^+$. Такой гидролиз солей $\text{Ln}(\text{III})$ «по катиону» связан с большим зарядом иона Ln^{3+} и, следовательно, с сильной поляризацией гидратной воды в координационной сфере $\text{Ln}(\text{III})$. В результате молекулы гидратной воды легко превращаются в гидроксид-ион, что и приводит к образованию основных солей.

Основной критерий стабильности той или иной степени окисления — окислительно-восстановительный потенциал соответствующей сопряженной пары. Значения этих потенциалов для лантанидов и актинидов приведены в таблице 18.11. Заметно, что величина $\varphi^\circ(\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}})$ (и, соответственно, стабильность степени окисления +II) уменьшается в ряду $\text{Eu}—\text{Yb}—\text{Sm}—\text{Tm}—\text{Pm}—\text{Dy}—\text{Nd}$.

Этот ряд, полученный по результатам расчетов, хорошо согласуется с эмпирическими данными. В целом катионы $\text{Ln}(\text{II})$ — сильные восстановители, поэтому они легко окисляются, например, кислородом воздуха (особенно в водной среде). Наиболее устойчивы в водных растворах ионы $\text{Eu}(\text{II})$. Так, соединения $\text{Eu}(\text{II})$ можно получить электролизом водных растворов солей $\text{Eu}(\text{III})$ (чаще всего ацетата). В качестве катода используют металлическую ртуть, а анодом служит металл, инертный в условиях эксперимента (Pt , Ni). На катоде образуется амальгама Eu (Eu/Hg), а на аноде выделяется кислород из воды. После прекращения электролиза амальгаму разлагают, действуя на нее раствором кислоты-неокислителя (уксусной или соляной), например:

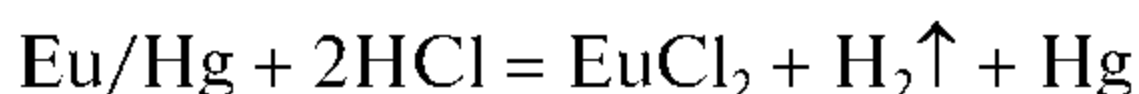
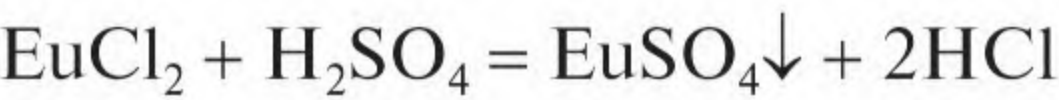


Таблица 18.11

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар Ln(III)/Ln(II) и An(III)/An(II)

Ln	φ°, В	An	φ°, В
La	−2,94 ± 0,08	Ac	—
Ce	−2,92 ± 0,08	Th	—
Pr	−2,84 ± 0,06	Pa	—
Nd	−2,62 ± 0,05	U	−2,60 ± 0,06
Pm	−2,44 ± 0,06	Np	−2,83 ± 0,07
Sm	−1,50 ± 0,01	Pu	−2,79 ± 0,07
Eu	−0,34 ± 0,01	Am	−2,28 ± 0,06
Gd	−2,85 ± 0,07	Cm	−2,78 ± 0,07
Tb	−2,83 ± 0,07	Bk	−2,52 ± 0,06
Dy	−2,56 ± 0,05	Cf	−1,63 ± 0,02
Ho	−2,79 ± 0,06	Es	−1,45 ± 0,02
Er	−2,87 ± 0,08	Fm	−1,18 ± 0,02
Tm	−2,22 ± 0,05	Md	−0,15 ± 0,01
Yb	−1,18 ± 0,01	No	1,45 ± 0,01

Неустойчивые катионы Ln(II) стабилизируют, переводя в состав малорастворимых соединений (стабилизация ионов обусловлена высокой энергией кристаллической решетки). Так, в случае европия осаждают малорастворимый сульфат европия(II) красно-коричневого цвета:



Этот осадок окисляется кислородом воздуха гораздо медленнее (в течение нескольких часов), чем соответствующие растворы. При этом образуется бледно-розовое соединение Eu(III). Однако аналогичные твердые соединения Yb(II) и Sm(II) окисляются на воздухе гораздо быстрее — за несколько минут.

Значения φ°(An^{III}/An^{II}) (см. табл. 18.11) уменьшаются от No к U достаточно монотонно. Восстановительная активность Md(II) примерно равна активности Eu(II), а Fm(II) и Es(II) похожи на Yb(II) и Sm(II) соответственно (т. е. могут, так же как лантаниды, существовать в водных растворах). В то же время соединения остальных An(II) довольно трудно синтезировать в растворе. Они могут быть получены, например, металлотермическим восстановлением соответствующих производных An(III) или An(IV) при нагревании, а также в «гостевых» матрицах.

Восстановление Ln(III) до Ln(II) используют в химической технологии для отделения Sm, Eu и Yb от соседей по ряду РЗЭ.

Таблица 18.12

Окислительно-восстановительные
потенциалы пар M(IV)/M(III)

Ln	φ° , В	An	φ° , В
Ce	1,75	Th	-3,7
Pr	3,4	Pa	-2,0
Nd	4,6	U	-0,63
Pm	4,9	Np	0,155
Sm	5,2	Pu	0,982
Eu	6,4	Am	2,34
Gd	7,9	Cm	3,1
Tb	3,3	Bk	1,64
Dy	5,0	Cf	3,2
Ho	6,2	Es	4,5
Er	6,1	Fm	4,9
Tm	6,1	Md	5,4
Yb	7,1	No	6,5
Lu	8,5	Lr	7,9

В таблице 18.12 приведены данные об окислительно-восстановительных потенциалах пар M(IV)/M(III). Наиболее разнообразные соединения M(IV) — фториды; число оксидов несколько меньше, а хлориды образует только Ce(IV). В растворах существуют только комплексы Ce(IV), Tb(IV) и Pr(IV).

Данные о поведении Ln(IV) в водных средах относятся в основном к соединениям Ce(IV). Эти соединения образуются в реакциях с участием окислителей (таких как бромат-ион). Они стабилизируются множеством неорганических лигандов, включая разнообразные ионные гетерополисоединения.

Соли Ce(IV) из-за слабо выраженных основных свойств очень сильно гидролизуются и существуют в растворимой форме только в очень кислых растворах. Гидролиз солей церия(IV) и осаждение Ce(OH)₄ начинается уже при pH << 1, тогда как гидроксиды Ln(III) (даже наименее основных элементов, например Lu) осаждаются только при pH > 6,5. Обладающий наиболее основными свойствами гидроксид лантана осаждается (в виде La(OH)₃) лишь при pH ~ 8. Эти различия используются при дробном осаждении гидроксидов для отделения церия от смеси остальных РЗЭ (в которой церий часто составляет более 50%). Отделение церия значительно упрощает разделение оставшейся суммы редкоземельных элементов.

Для остальных лантанидов степень окисления +IV неустойчива, что обусловлено большим значением окислительно-восстановительно-

го потенциала пар Ln(IV)/Ln(III) (см. табл. 18.12). Одно из немногих комплексных соединений, содержащих катион Ln(IV), — фосфорновольфрамат Pr^{IV} (фосфорновольфрамат — анион фосфорновольфровой кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Этот интенсивно окрашенный комплекс даже при невысокой концентрации в растворе при комнатной температуре существует лишь несколько минут и только в присутствии окислителя (пероксодисульфат-иона). Тербий(IV) также стабилизируется в присутствии фосфорновольфровой кислоты; растворы соответствующего комплекса можно хранить при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. При использовании фосфорновольфровой кислоты для стабилизации таких сильных окислителей, как катионы лантанидов (а также актинидов), комплексообразование существенно понижает значение φ° (более чем на 1 В по сравнению с соответствующими потенциалами для аквакатионов).

Аквакатионы An^{3+} аналогичны по строению соответствующим комплексам Ln^{3+} (рис. 18.15).

Все катионы актинидов(II) в водных растворах существуют в форме аквакатионов.

Соединения Am(II) были получены только в твердом виде. Ионы, содержащие Md(II) и No(II), были обнаружены также в водных растворах (наиболее стабилен аквакатион No(II)).

Более или менее устойчивые соединения An(IV) в растворах могут существовать в присутствии различных лигандов.

Катионы An^{n+} в водном растворе также существуют в гидратированном виде. Чем больше заряд катиона, тем больше степень его взаимодействия с растворителем. Многозарядные аквакатионы в растворе проявляют кислотные свойства:

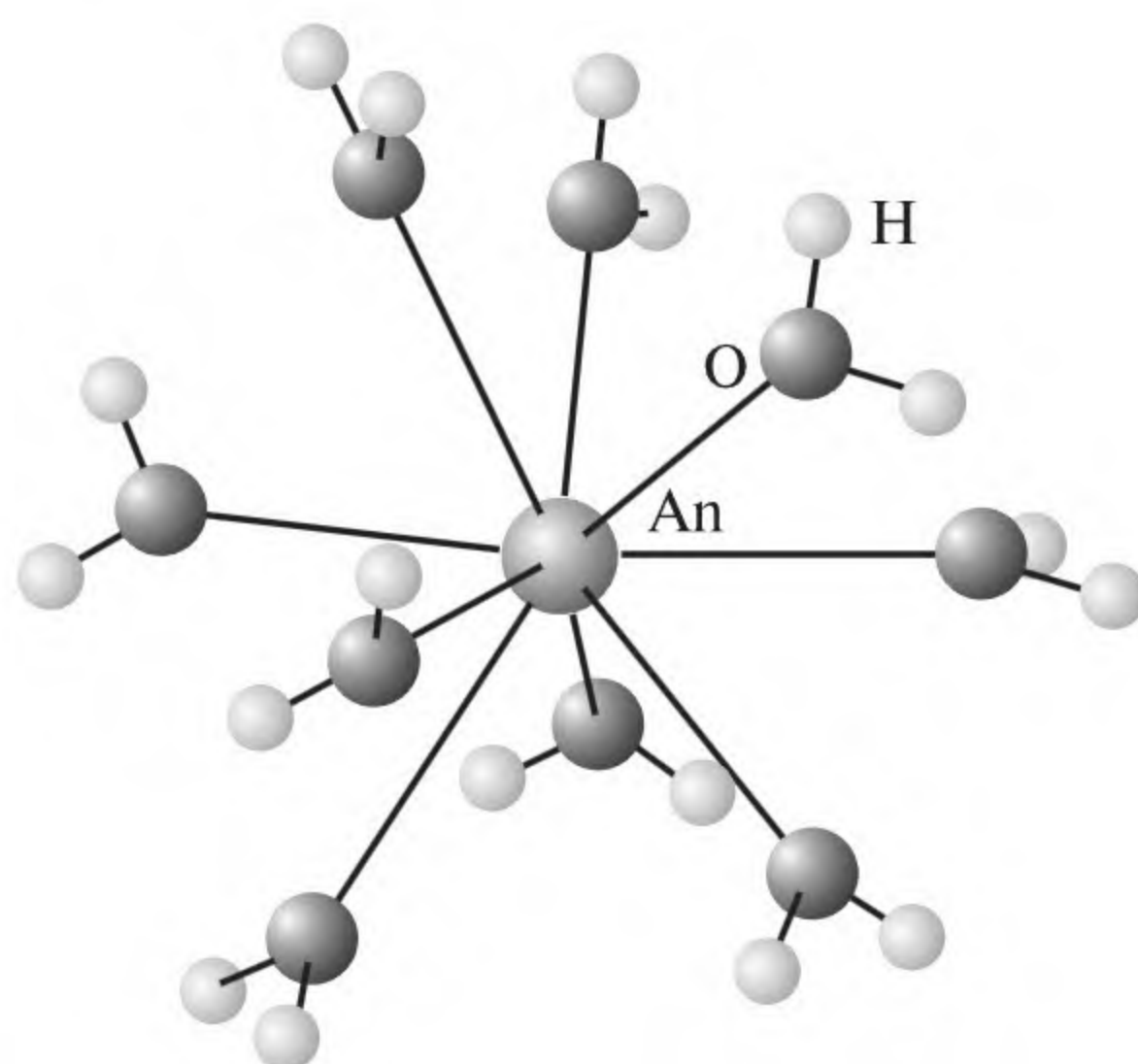
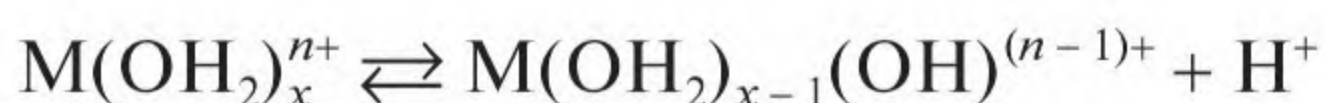


Рис. 18.15. Структура аквакатиона $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (An = U–Cm, Cf; КЧ = 9)

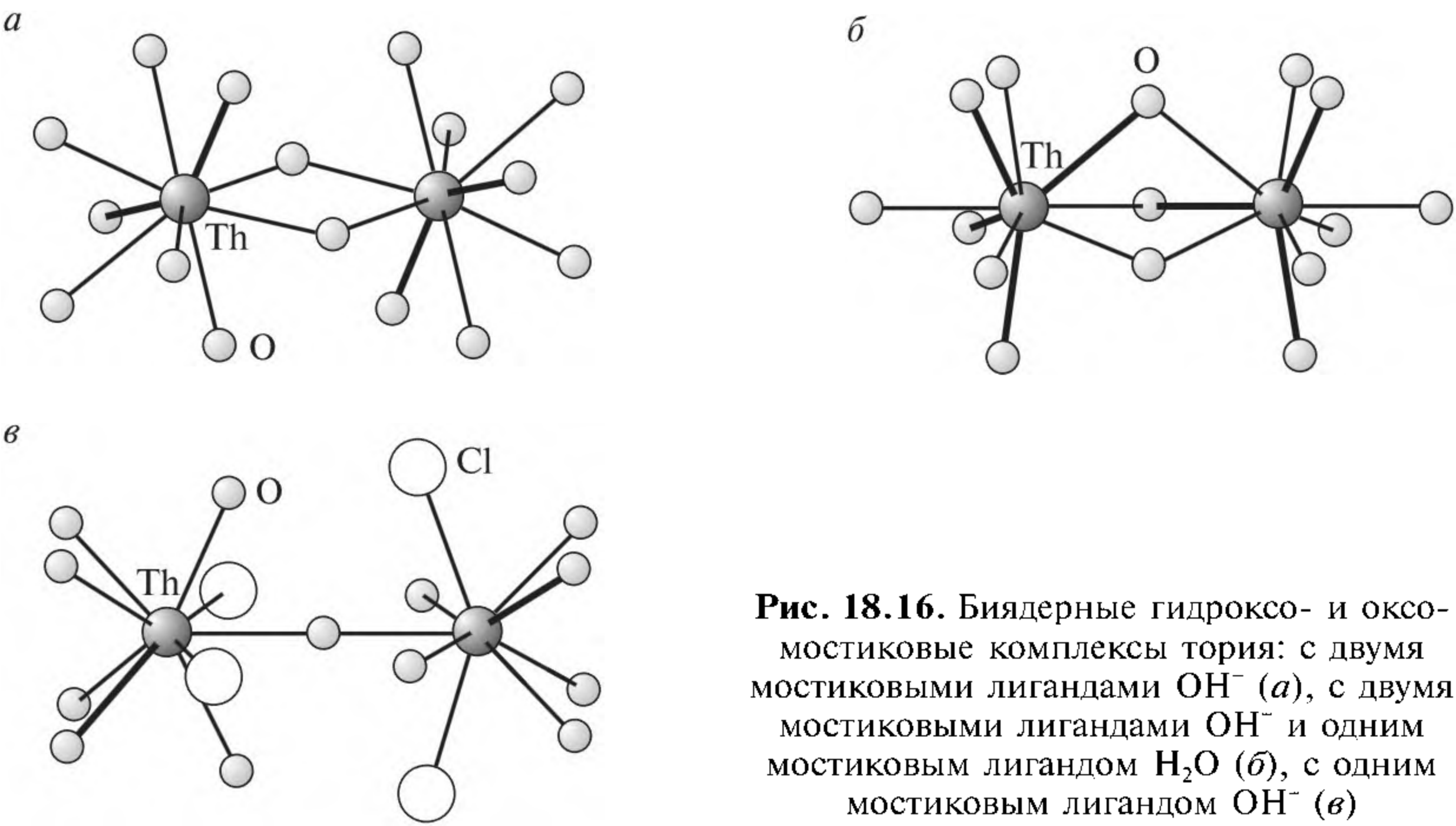


Рис. 18.16. Биядерные гидроксо- и оксо-мостиковые комплексы тория: с двумя мостиковыми лигандами OH^- (*a*), с двумя мостиковыми лигандами OH^- и одним мостиковым лигандом H_2O (*б*), с одним мостиковым лигандом OH^- (*в*)

Поскольку кислотные атомы водорода в составе воды, координированной ионами M^{3+} и M^{4+} , повышают заряд на катионе металла, актиниды в их наиболее часто устойчивых окисления активно вступают в гидролитические реакции.

Этот процесс наиболее изучен для аквакомплексов Th(IV) , образующихся при растворении в воде разнообразных солей тория (нитратов, хлоридов и т. п.). Аквакатионы Th(IV) даже в кислой среде ($\text{pH} \sim 2$) образуют гидроксокомплексы типа Th(OH)_3^+ . При более высоком pH образуются другие гидроксоформы, в том числе полимерные (с мостиковыми группировками OH^- и H_2O), вплоть до $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или Th(OH)_4). На рисунке 18.16 изображено строение некоторых таких комплексных ионов, а на рисунке 18.17 показаны примеры восьми-ядерного оксогидроксокатиона $[\text{Th}_8\text{O}_4(\text{OH})_8]^{16+}$ и аналогичного ему

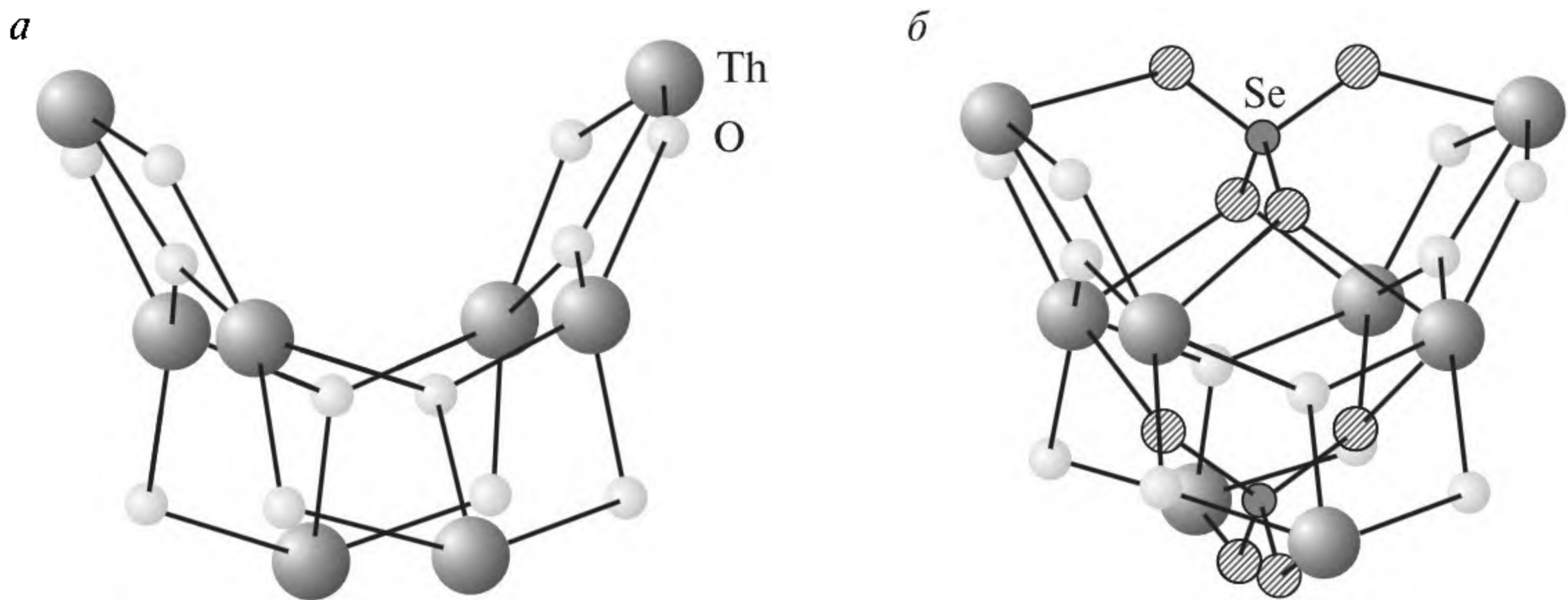


Рис. 18.17. Комплекс $[\text{Th}_8\text{O}_4(\text{OH})_8]^{16+}$ в индивидуальном виде (*a*) и стабилизированный селенат-ионами SeO_4^{2-} (*б*)

комплекса, стабилизированного селенат-ионами SeO_4^{2-} (атомы кислорода этой группировки на рисунке заштрихованы). Структура аквакомплекса тория с КЧ = 10 показана на рисунке 18.18. Этот комплекс, как и большинство других аквакатионов An(IV), достаточно легко гидролизуется, образуя ионы сложного строения и состава.

Состояние Pa(IV) неустойчиво к диспропорционированию и окислению, поэтому в растворах комплексы Pa(IV) существуют только в условиях, способствующих стабилизации этой степени окисления.

Соединения U(IV) устойчивы по отношению к воде, но медленно окисляются воздухом до иона уранила UO_2^{2+} ; Np(IV) ведет себя аналогично, но окисляется до NpO_2^+ . Ионы Pu(IV) гидролизуются даже в 0,1 М кислоте с образованием полимеров и коллоидных растворов. Так, по мере протекания гидролиза (до выпадения осадка) наблюдали образование положительно заряженных полимерных коллоидных частиц с молекулярными массами порядка 10^{10} . Полимеры Pu(IV) очень стабильны, что делает их перспективными для практического применения в различных областях. Однако непредсказуемое поведение растворов Pu(IV) может создавать большие трудности и — потенциально — серьезные опасности, особенно при обработке ядерного топлива.

В концентрированных кислотах (например, в 6 М HNO_3) ионы Pu(IV) относительно стабильны. При больших значениях pH эти ионы диспропорционируют, переходя в Pu(III) и PuO_2^{2+} . В щелочных растворах в присутствии окислителей типа пероксодисульфата гипохлорита или озона Pu(IV) способны окисляться до Pu(VII), а иногда и более глубоко.

В умеренно кислых растворах актиниды(IV) образуют с H_2O_2 нерастворимые пероксосоединения. Твердые пероксосоединения включают неорганические анионы (например, сульфат, нитрат или хлорид). Получено множество фосфатов, арсенатов, цианидов, цианатов, тиоцианатов, селеноцианатов, сульфитов, селенатов, селенитов, теллуридов и теллуридов некоторых актинидов, но эти соединения изучены пока недостаточно, поскольку их выделение в индивидуальном состоянии затруднено процессами гидролиза и окислительно-восстановительными реакциями между катионом и анионом.

Моноядерные частицы Pa(IV) состава $\text{PaO}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ существуют только в разбавленных растворах. Даже при концентрациях протактиния(IV) значительно ниже микромолярной (в экспериментах со следовыми количествами вещества) наблюдается полимеризация.

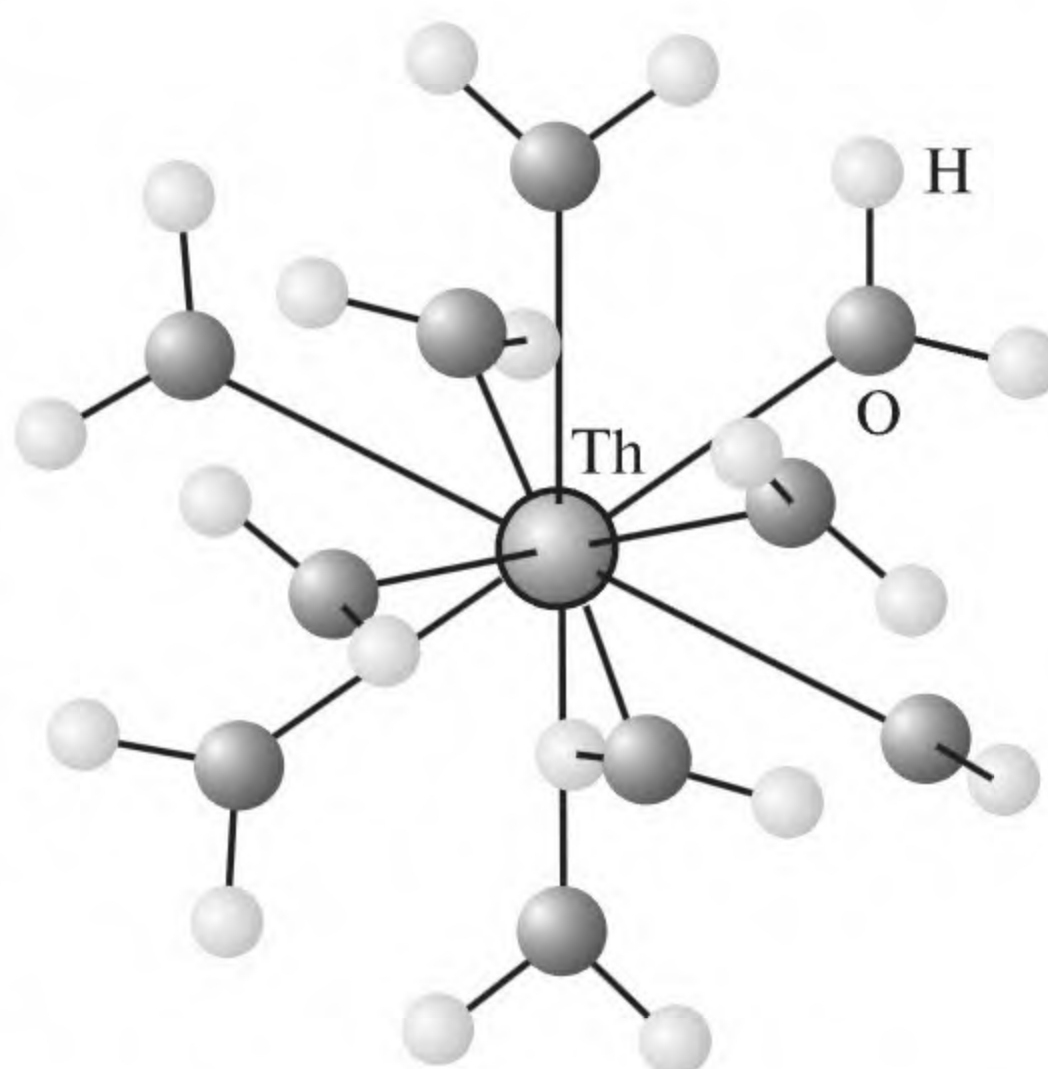


Рис. 18.18. Структурная формула $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$

Соединения U(IV) подвергаются гидролизу и полимеризации в водном растворе при $pH > 2,9$. Ион $U(OH)^{3+}$ был обнаружен в растворе при низких концентрациях урана(IV) и умеренной кислотности.

Соединения Am(IV) можно стабилизировать в водных средах лигандами типа гидроксид- или карбонат-ионов, а также гетерополианионами, например фосфорновольфрамат-ионом и кремнийвольфрамат-ионом.

Для Cm(IV) известны твердые CmO_2 и CmF_4 , а также комплексы, содержащиеся в концентрированных растворах CsF.

Соединения Cf(IV) были получены только в растворе, содержащем фосфорновольфрамат-ионы; сообщалось также об окислении Cf(III) до Cf(IV) в концентрированных карбонатных растворах.

В случае трансплутониевых элементов катионы An^{4+} получают так называемым **методом пульсирующего радиолиза**¹⁸⁷, заключающемся в инъекции (вбрасывании) электронов в водный раствор в присутствии N_2O ; в этих условиях формируются сильные окислители — радикалы $OH\cdot$. При такой обработке образуются, например, аквакомплексы Am(IV), существующие ~ 1 мс, и еще более короткоживущие аквакатионы Cm(IV).

Ионы $An(IV)$ проявляют свойства кислот Льюиса. Кислотность ионов An^{4+} уменьшается в ряду $Pu^{4+} \approx Np^{4+} > U^{4+} \gg Th^{4+}$. Расположение ионов Np^{4+} и Pu^{4+} в этом ряду до сих пор не нашло объяснения. С учетом возрастающего заряда и уменьшающегося ионного радиуса можно было бы предположить, что степень гидролиза катионов любого заряда в ряду актинидов должна увеличиваться по мере возрастания порядкового номера. Вероятно, во взаимодействие ионов актинидов с водой существенный вклад вносят дополнительные и пока еще неизвестные факторы.

Гидролитические свойства ионов M(IV) для Ce, Th, U, Pu в целом аналогичны. Положительно заряженные ионы в водных средах обладают способностью к гидратации. Степень гидратации определяется электронной структурой катиона; этот фактор остается почти неизменным для всех лантанидов и актинидов, а различия между отдельными элементами этих рядов зависят в основном от заряда и ионного радиуса. Максимальная степень гидратации и гидролиза наблюдается у наименьших по размеру членов *f*-семейств.

18.4.5. Комплексные соединения

Известно множество комплексных соединений лантанидов с разнообразными лигандами — как неорганическими, так и органическими. Обычно их получают путем взаимодействия растворов солей металлов и соответствующих лигандов.

¹⁸⁷ Пульсирующий радиолиз — широко используемый метод получения короткоживущих ионов, содержащих элементы в таких степенях окисления, которые трудно или невозможно реализовать в обычных химических процессах.

С простыми неорганическими лигандами (например, с молекулами NH_3 , ионами CN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , галогенид-ионами) образуются комплексы, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах. В концентрированных растворах образуются ионные ассоциаты, из которых можно выделить соответствующие двойные соли. Например, для разделения смесей РЗЭ цериевой подгруппы (Pr, Nd, Sm) используется нитратный комплекс $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6(\text{OH}_2)_6]_2$. Двойной нитрат Ln(III) и аммония состава $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (точнее, комплекс $(\text{NH}_4)_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6(\text{OH}_2)_4]$) эффективен при дробной кристаллизации для отделения лантана от остальных редкоземельных элементов и для его очистки. Для группового разделения лантанидов применяют комплекс $\text{Na}_2[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH}_2)_2]$.

С полидентатными лигандами, формирующими хелатные гетероциклы, лантаниды образуют достаточно устойчивые координационные соединения¹⁸⁸. Среди хелатов лантанидов давно известны, например, цитратные комплексы — соединения с трехоснóвной лимонной кислотой $\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ (обозначается H_3Cit) (рис. 18.19).

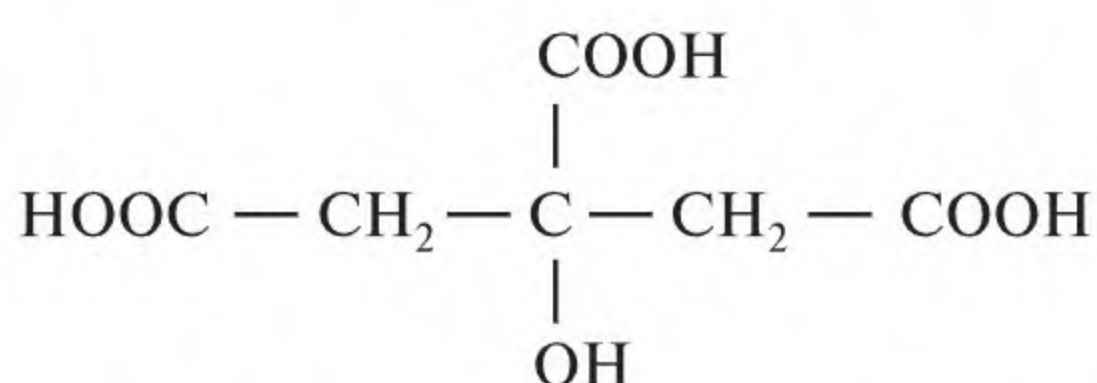
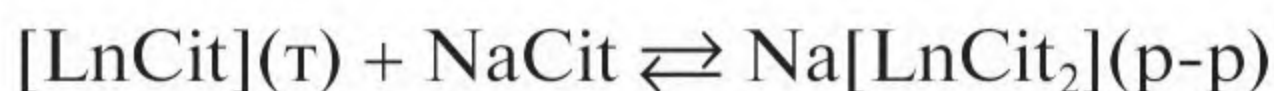


Рис. 18.19. Структурная формула лимонной кислоты

Цитрат-ион может быть три-, тетра- или даже гептадентатным в зависимости от числа донорных атомов кислорода, участвующих в связи $\text{Ln}-\text{L}$. Ионы Ln(III) образуют с H_3Cit в зависимости от условий синтеза комплексы различного состава. Хорошо изучены моноцитраты $[\text{LnCit}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и дицитраты $(\text{M}^I)[\text{LnCit}_2] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Моноцитраты малорастворимы, хотя в избытке лиганда комплекс $[\text{LnCit}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворяется, переходя в хорошо растворимый дицитрат:



При образовании комплексов LnL_x первый лиганд L координируется центральным ионом прочнее, чем второй, третий и т. д., что следует из значений соответствующих констант устойчивости. Так, логарифмы

¹⁸⁸ В соединениях лантанидов с полидентатными лигандами даже небольшое различие в величинах ионных радиусов становится ощутимым, так как полидентатный лиганд, образовавший хелатный комплекс, испытывает значительное напряжение (молекула органического реагента изгибается, при этом углы между связями и длины связей изменяются по сравнению со свободным лигандом). Даже незначительная разница в ионных радиусах лантанидов отражается на свойствах хелатных комплексов намного сильнее, чем на свойствах гидроксидов, нитратов, хлоридов и т. д. Именно поэтому хелатирующие лиганды позволяют разделять различные лантаниды.

констант устойчивости цитратов для одного из типичных элементов цериевой подгруппы — неодима — имеют следующие значения:

$$\lg \beta_1 = \lg \left(\frac{[\text{NdCit}]}{[\text{Nd}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]} \right) = 5,73;$$

$$\lg \beta_2 = \lg \left(\frac{[\text{NdCit}_2^{3-}]}{[\text{NdCit}][\text{Cit}^{3-}]} \right) = 4,4.$$

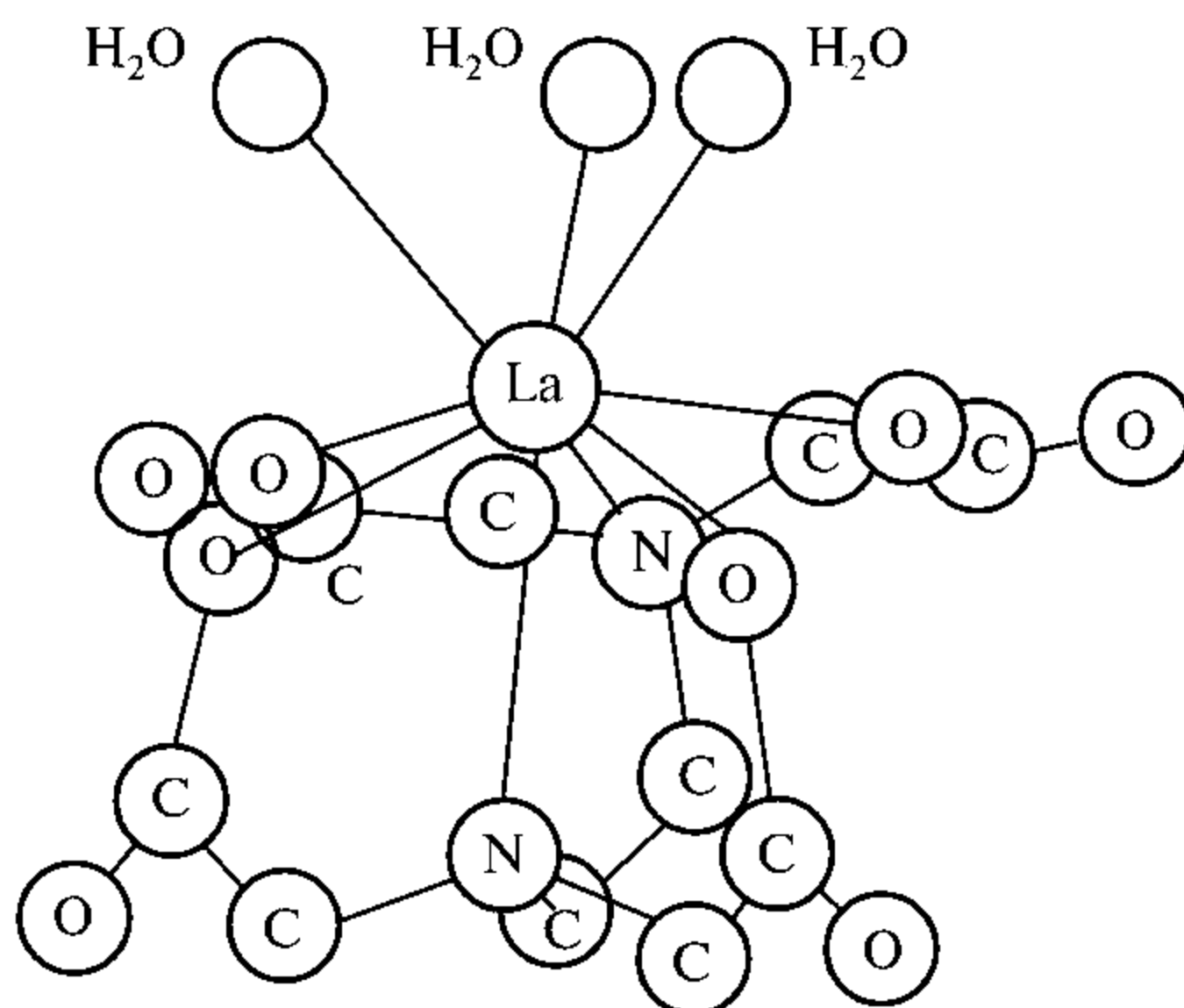
Низкая растворимость $[\text{LnCit}]$ обусловлена цепочечной структурой $[\text{LnCit}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Из-за большого ионного радиуса и высокой степени ионности связей $\text{Ln(III)}-\text{L}$ вокруг иона Ln^{3+} может разместиться большое число донорных атомов (КЧ трехзарядных ионов лантанидов цериевой подгруппы часто достигает 10 и даже 12). Поэтому ион Cit^{3-} в моноцитрате для заполнения координационной сферы Ln(III) использует все свои донорные атомы кислорода. В результате ион Cit^{3-} оказывается связанным сразу с несколькими ионами Ln^{3+} , что способствует формированию цепочечной структуры. Дицитрат $[\text{LnCit}_2]^{3-}$ содержит избыток лиганда по сравнению с моноцитратом, поэтому построен по островному типу структуры и растворим.

Именно цитраты были первыми комплексами, использованными для разделения смесей РЗЭ методом ионного обмена. В настоящее время метод ионообменной хроматографии, наряду с экстракционным, широко используется для разделения смесей редкоземельных элементов и актинидов, но вместо лимонной кислоты обычно применяют полидентатные комплексоны.

Наиболее известный комплексон — этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y). Она содержит 2 донорных атома азота и 8 донорных атомов кислорода, поэтому может быть лигандом с дентатностью до 10 (если все группы $-\text{COO}^-$ бидентатны). В приведенном фрагменте структуры комплексоната $\text{Na}[\text{La}(\text{Y})(\text{OH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 18.20) лиганд $(\text{Y})^{4-}$ гексадентатен. В комплексном анионе $[\text{La}(\text{Y})(\text{OH}_2)_3]^-$ лиганд образует вокруг иона La^{3+} полусферу, состоящую из пяти хелатных колец — одного этилендиаминового и четырех глициновых. Еще три места в ближней координационной сфере La^{3+} заняты молекулами воды. Такие комплексы крайне устойчивы. Если состав рассматриваемого комплекса (без учета гидратации) обозначить формулой $\text{La}(\text{Y})^-$, выражение для его константы устойчивости будет иметь вид

$$\beta([\text{La}(\text{Y})]^-) = \frac{[\text{La}(\text{Y})^-]}{[\text{La}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} \gg 10^{15}.$$

Для аналогичного комплексоната Lu(III) константа устойчивости на четыре порядка выше ($\beta \sim 10^{19}$). Возрастание устойчивости этих

Рис. 18.20. Структурная формула $\text{Na}[\text{La}(\text{Y})(\text{OH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

комплексов от La к Lu связано с лантанидным сжатием — чем меньше ионный радиус Ln^{3+} , тем сильнее ион-дипольное взаимодействие $\text{Ln(III)}-\text{L}$.

В 60-х гг. прошлого века был получен ряд летучих комплексов редкоземельных элементов. Это было важным открытием, так как прежде считалось, что ионные комплексы лантанидов должны разрушаться уже при слабом нагревании. Среди летучих комплексов РЗЭ наиболее известны (и чаще всего применяются на практике) хелатные трис(β -дикетонаты) (рис. 18.21). Молекула такого комплекса содержит три хелатных шестичленных цикла, отличающиеся высокой устойчивостью. Эти соединения имеют молекулярную структуру со слабыми межмолекулярными связями, характерными для органических мало-полярных веществ, несмотря на высокую степень ионности связи $\text{Ln}^{3+}-\text{L}^-$. Связь эффективно экранируется углеводородными радикалами β -дикетона, благодаря чему ионное соединение LnL_3 проявляет заметную летучесть уже при 100–200 °С. Наиболее высокая летучесть

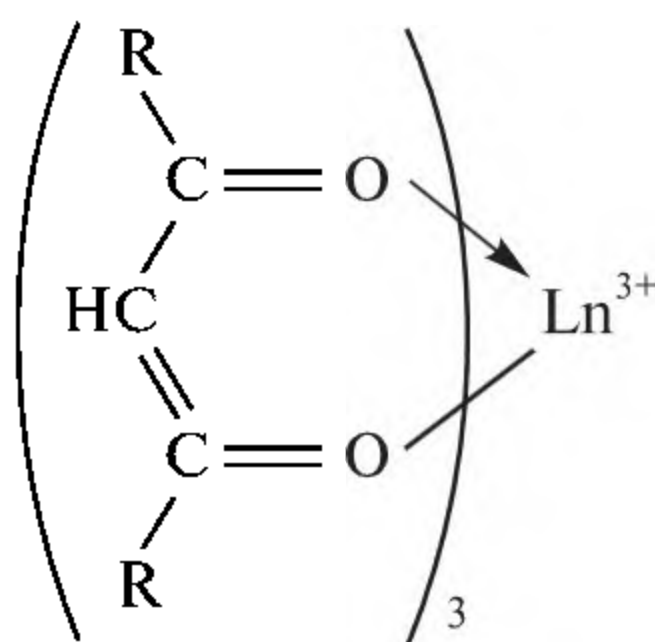


Рис. 18.21. Структурная формула трис(β -дикетонатного) комплекса:
 R — углеводородный радикал, Ln — лантанид, L — анион β -дикетона
 (простейший дикетон, когда $\text{R} = \text{CH}_3$, называется ацетилацетоном или асас)

($\sim 200^\circ\text{C}$, 10^{-2} мм рт. ст.) обнаружена у дипивалоилметанатов состава $\text{Ln}[\text{RCOCH}=\text{COR}]_3$ (где R — *трет*-бутильный радикал $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Это свойство комплексов Ln используется в различных областях.

Церий(IV) более сильный комплексообразователь, чем Ce(III); он образует прочные координационные соединения со всеми известными моно- и полидентатными лигандами, в том числе с комплексами и β -дикетонами. Ярко-оранжевые кристаллы анионного нитратного комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ можно выделить из азотнокислых растворов Ce(IV) в присутствии избытка NH_4NO_3 . Эти кристаллы легко отделяются фильтрованием и могут быть перекристаллизованы из азотной кислоты для получения соединений церия высокой чистоты. При обработке $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ концентрированной соляной кислотой раствор приобретает красно-коричневую окраску благодаря образованию ионов $[\text{CeCl}_6]^{2-}$. При введении в этот раствор CsCl или крупных органических катионов (например, четвертичных аммониевых оснований) выпадают желтые осадки гексахлороцератов состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NR}_4^+$, PR_4^+ , AsR_4^+ , H_3O^+ , Rb^+ , Cs^+). Соль Cs_2CeCl_6 , разлагающаяся при повышенной температуре ($\sim 330^\circ\text{C}$) с выделением хлора (структурный тип Cs_2PuCl_6), является удобной формой, используемой в гравиметрическом химическом анализе, а также при разделении катионов щелочных металлов. Другие твердые $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ существенно менее стабильны.

Гексахлороцераты интересны тем, что в них сосуществуют восстановитель (ионы Cl^-) и сильный окислитель (комплексообразователь). Комплексный анион $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ в водных средах существует достаточно долго, а избыток хлорид-ионов его даже несколько стабилизирует. Это связано с понижением окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ до 1,44 В (в HCl с концентрацией 1 моль/л) благодаря эффекту координации¹⁸⁹.

Актиний и актиниды во всех характерных для них степенях окисления образуют координационные соединения как с монодентатными, так и с полидентатными лигандами.

Комплексные соединения $\text{An}(\text{III})$ аналогичны комплексам $\text{Ln}(\text{III})$. В ряду $\text{An}(\text{III})$ от U к Cm вследствие актинидного сжатия устойчивость комплексов возрастает (так же как и для $\text{Ln}(\text{III})$), однако химическая связь $\text{An}-\text{L}$ более ковалентная, чем $\text{Ln}-\text{L}$, поэтому некоторые свойства соединений различаются. Те же закономерности характерны и для производных $\text{An}(\text{IV})$. Например, стабильность комплексов $\text{An}(\text{IV})-\text{L}$ повышается в ряду от Th(IV) к Cm(IV). Соответственно, гидролиз соединений $\text{An}(\text{IV})$ в последовательности Th(IV)—U(IV)—Np(IV)—Pu(IV) усиливается, так как склонность к образованию комплексных ионов

¹⁸⁹ Окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ в 1 М HCl принимался равным 1,28 В (относительно нормального водородного электрода) ранее, хотя это значение до сих пор широко используется в электрохимии.

в растворах в значительной степени обусловлена теми же факторами, которые способствуют гидролизу. Высокий положительный заряд на ионах M^{3+} или M^{4+} обеспечивает движущую силу для взаимодействия с нуклеофильными лигандами, в том числе с водой. Другие нуклеофилы, присутствующие в растворах, могут конкурировать с водой, образуя с электрофильными катионами комплексные ионы. В большинстве случаев молекулы воды, непосредственно связанные с комплексообразователем, замещаются (полностью или частично) вступающим лигандом; при этом образуются прочные внутрисферные комплексы. Для неорганических однозарядных анионов прочность комплексов с актинидными катионами уменьшается в ряду фторид > нитрат > хлорид > перхлорат, а для двухзарядных анионов — в ряду карбонат > оксалат > сульфат.

Стабильность комплексов для этих лигандов понижается в последовательности $M^{4+} > MO_2^{2+} \gg M^{3+} > MO_2^+$.

Для ионов с одинаковым зарядом стабильность комплексов увеличивается в первой половине ряда актинидов (по мере уменьшения ионного радиуса, т. е. увеличения отношения эффективного заряда к ионному радиусу), хотя встречаются некоторые исключения, так же как и в гидролитических свойствах актинидов(IV). Как правило, актинидные ионы образуют несколько более устойчивые комплексы, чем соответственные ионы лантанидов.

Анионы PO_4^{3-} и органические фосфаты образуют с ионами актинидов устойчивые комплексы. Фосфат-ион выступает в роли мостика между ионами металла, в результате чего образуются нерастворимые в воде агрегаты. Ионы An^{4+} образуют комплексы со многими органическими фосфатами, нейтральными или анионными, растворимыми преимущественно в неполярных алифатических углеводородах, например с трибутил- и дибутилфосфат-ионами, а также с фосфин-оксидами. Соединения с донорными атомами кислорода, такие как диизопропилкетон, метилизобутилкетон и диэтиловый эфир этиленгликоля (или дибутиловый эфир диэтиленгликоля), также образуют с ионами актинидов устойчивые комплексы.

Наиболее прочные комплексы образуют с актинидными ионами хелатирующие лиганды — например, β -дикетонаты, трополонаты, 8-гидрохинолинаты и ЭДТА.

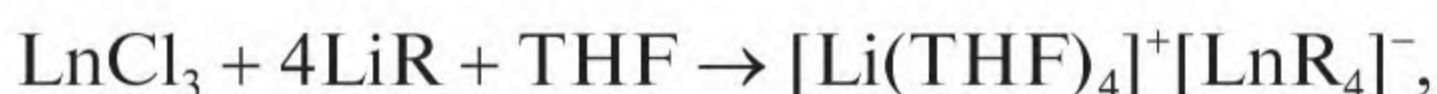
Типичный β -дикетон — ацетилацетон — в енольной форме образует очень прочные комплексы с ионами M^{4+} . Эти комплексы достаточно растворимы в воде, они легко и полностью экстрагируются бензолом, CCl_4 и другими неполярными растворителями. Структура дикетона может быть модифицирована для увеличения растворимости в неполярных органических растворителях. Так, модифицированный дикетон — 2-те-ноилтрифторацетон ($C_4H_3COCH_2COCF_3$) — широко используется для экстракции плутония из водных растворов в неполярные растворители.

Трополон ($C_7H_6O_2$, 2-гидрокси-2,4,6-циклогептатриенон) представляет собой семичленный циклический углеродный лиганд, содержащий кетогруппу и слабокислую гидроксильную группу. Обе эти группы могут образовывать прочные комплексы с многозарядными катионами металлов.

18.4.6. Металлоорганические соединения

Металлоорганические соединения содержат связь металл—углерод. Этим они отличаются от комплексных соединений с органическими лигандами (комплексонами, β -дикетонами, карбоновыми кислотами), связанными с катионом Ln^{3+} через донорные атомы кислорода, азота или серы. В атомах f -элементов частично заполненные f -орбитали слабо взаимодействуют с орбиталями лиганда и поэтому обратное π -дониrowание от Ln к L не реализуется. Вследствие этого образование металлоорганических соединений, содержащих σ -донорную и π -акцепторную связи, для Ln не характерно. Таким образом, типичные для переходных d -металлов соединения с π -акцепторными лигандами CO , CNR и PR_3 среди органических производных f -элементов считаются крайне редкими.

Металлоорганические σ -комплексы LnR_n и AnR_n малочисленны и нестабильны. Для них характерна реакция элиминирования (отщепления лигандов). Синтез этих соединений проводят так, чтобы полностью занять координационную сферу катиона (обычно с помощью объемных органических радикалов R), например:



где $Ln = Yb, Lu$, $R = 2,5-(CH_3)_2C_6H_3$; $Ln = Sm, Er, Y, Yb, Lu$; $R = t-Bu$.

Известны также нейтральные σ -алкильные комплексы Ln с объемными лигандами CH_2SiMe_3 и $CH(SiMe_3)_2$, образующиеся по схеме



где $Ln = Er, Tm, Yb, Lu$. Для лантана и самария в ходе аналогичных реакций были получены смешаннолигандные комплексы; их строение показано на рисунке 18.22.

Органические σ -производные актинидов еще более редки. В случае урана алкилирование избытком LiR или $RMgHal$ осуществить чаще всего не удается.

Комплексы лантанидов и актинидов с π -лигандами (особенно с $C_5H_5^-$ и $C_8H_8^{2-}$) намного разнообразнее. Циклопентадиенильные производные лантана и других f -переходных металлов образуют огромный класс элементоорганических соединений. Циклопентадиенил-

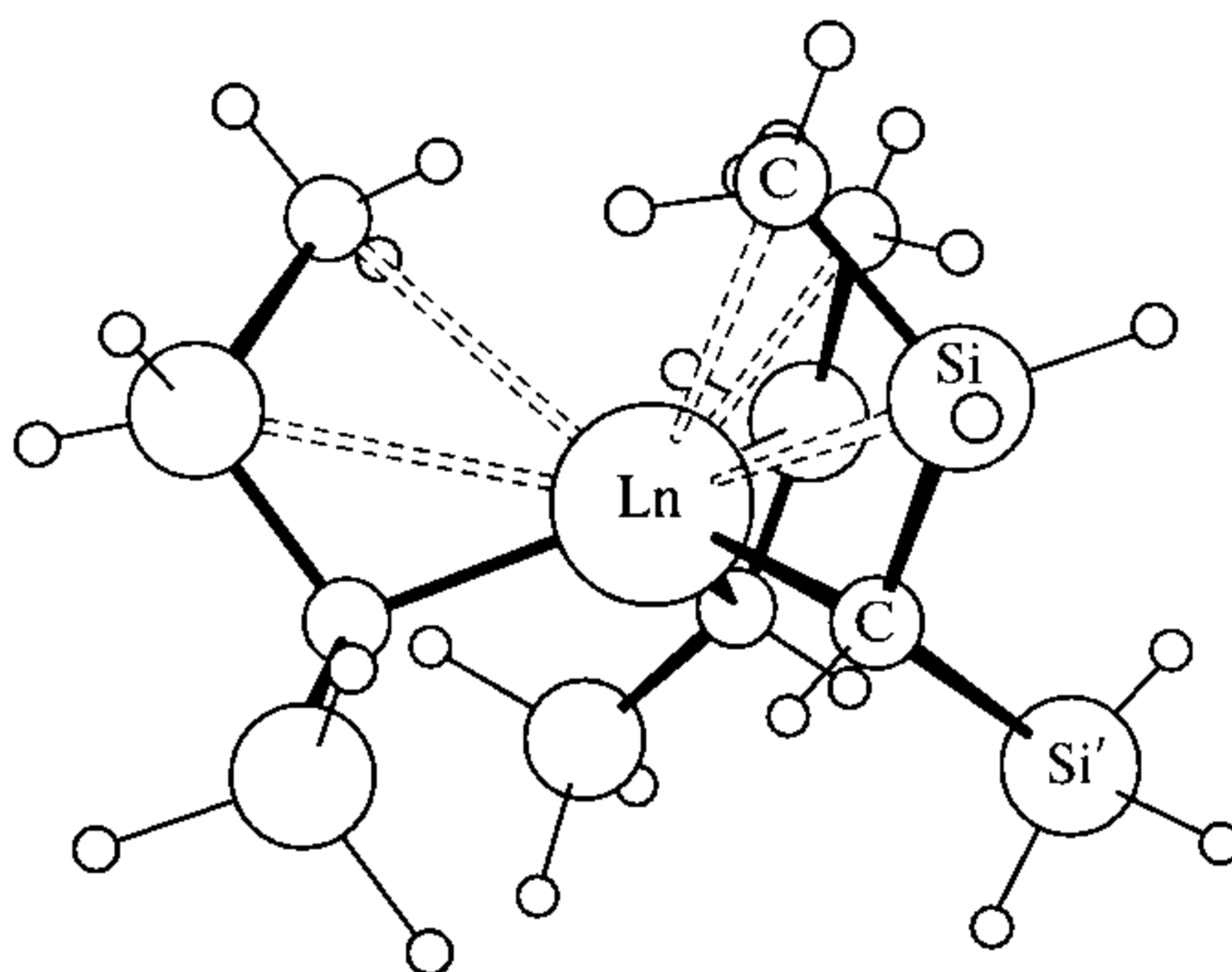


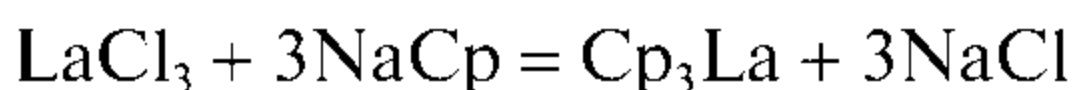
Рис. 18.22. Строение комплекса $[\text{Ln}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{CH}_3\text{SiMe}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; длины связей приведены в пм)

ион (Cr^-) содержит ароматическую систему π -электронов, способных образовывать связь с участием свободной d -орбитали переходного металла.

Первые цикlopентадиенильные производные лантанидов $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$, или Cr_3Ln (HCr — цикlopентадиен, $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), были открыты так же давно, как и ферроцен (1954). Эти соединения с ионной связью $\text{Ln}^{3+}-\text{Cr}^-$ малорастворимы в большинстве органических растворителей и разлагаются под действием влаги и кислорода воздуха.

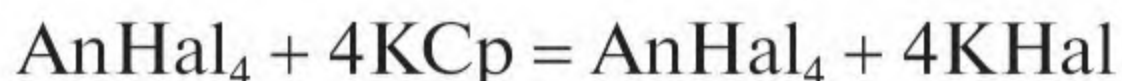
Первое цикlopентадиенильное соединение урана состава $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ было получено чуть позже (1956), а первое аналогичное соединение трансуранового элемента — трис(циклопентадиенил)хлорид нептуния — только в 1965 г. С тех пор синтезированы сотни металлоорганических соединений актинидных металлов. Некоторые из этих соединений содержат другие π -донорные лиганды типа инденил- и циклооктатетраенил-групп. Большие ионные радиусы ионов актинидов делают необходимым применение объемных лигандов — для того чтобы в ходе реакции были доступны только одна или несколько свободных координационных позиций. Соответственно, введение в эти комплексы большого числа π -донорных заместителей типа алкил- и силилзамещенных углеводородов позволило выделить в индивидуальном виде многочисленные молекулярные соединения.

Цикlopентадиенид лантана(III) синтезируют, например, путем взаимодействия (в среде чистого тетрагидрофурана) соли лантана(III) с NaCr :



Аналогично получают также цикlopентадиенильные соединения актинидов. Один из методов получения комплексов актинидов(IV)

основан на взаимодействии циклопентадиенида калия с безводным галогенидом актинида (AnHal_4):



В вакууме комплексы LnCr_3 возгоняются без разложения. Давление пара этих соединений сопоставимо с давлением пара при сублимации β -дикетонатов Ln (≤ 10 мм рт. ст.). Летучесть LnCr_3 , так же как в случае β -дикетонатов, связана со слабым межмолекулярным взаимодействием в молекулярных кристаллах LnCr_3 . Заметная летучесть характерна также для аналогичных производных актинидов. Эти соединения часто очищают сублимацией в высоком вакууме.

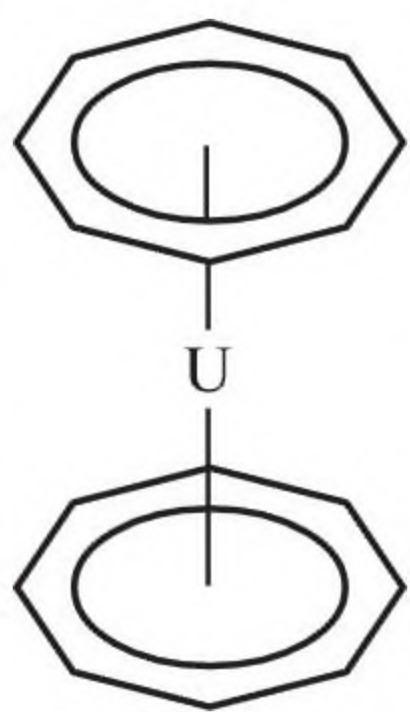


Рис. 18.23. Молекула ураноцена

Огромное влияние на развитие металлоорганической химии f -элементов оказал синтез сэндвичевого соединения бис(η^8 -циклооктатетраен)-урана ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂U — так называемого ураноцена (рис. 18.23). Молекулы этого соединения, представляющего собой зеленые кристаллы, парамагнитны, пирофорны и устойчивы к гидролизу (в отличие от лантанидных аналогов). Устойчивость ураноцена к гидролизу объясняется высокой степенью ковалентности связи в актинидных комплексах ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂An.

Впоследствии был получен ряд электронейтральных актиноценов состава ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂An ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$). Эти соединения не имеют аналогов среди лантанидов, поскольку в них реализуются высокие степени окисления комплексообразователя, которые не характерны для Ln . Существование актиноценов считается доказательством того, что $5f$ -орбитали играют большую роль в образовании связи M-L , чем $4f$ -орбитали¹⁹⁰. Это обусловлено меньшей степенью ионности связи M-L и более сильным спин-орбитальным взаимодействием для актинидов по сравнению с лантанидами.

Для лантанидов известны две серии соединений с циклооктатетраеном: ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$) LnX и $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ln}]^-$. Все они характеризуются сэндвичевой структурой, в которой между двумя плоскими кольцами лигандов располагается атом металла. Например, в соединении $[\text{K}(\text{DG})][(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}]$ (DG = диглим; рис. 18.24), представляющем собой бледно-зеленые парамагнитные кристаллы, чувствительные к

¹⁹⁰ В 60-е гг. прошлого века полагали, что из-за более высокого главного квантового числа $5f$ -орбитали имеют большую протяженность, чем $4f$ -орбитали, и поэтому лучше подходят для перекрывания. Кроме того, близость значений энергий $5f$ - и $6d$ -орбиталей легких актинидов Th , Pa и U допускает их совместную гибридизацию.

действию воздуха и воды, оба восьмичленных кольца плоские, а сольватированный ион K^+ расположен над центром одного из восьмичленных колец.

Высокая чувствительность комплекса $[(\eta^8-C_8H_8)_2Ln]^-$ к гидролизу и его способность переносить ион $C_8H_8^{2-}$ на другие металлы говорит о ионном характере связи $Ln-L$. Поскольку церий — единственный среди лантанидов элемент, способный образовывать ионы $Ln(IV)$, нейтральные комплексы получены только для этого лантанида. К ним относятся $(\eta^8-C_8H_8)_2Ce$ и его производные, например $(CH_3-\eta^8-C_8H_7)_2Ce$. В то же время широко распространены смешаннолигандные нейтральные соединения типа $(\eta^8-C_8H_8)Ln(\eta^5-C_5H_5)$ с металлом в степени окисления +III.

Ареновые соединения f -элементов, в отличие от соединений с циклооктатетраеном, получены относительно недавно. Например, производное самария $(\eta^6-C_6(CH_3)_6)Sm(AlCl_4)_3$ впервые синтезировано в 1986 г. Позднее были выделены аналоги с $Ln = Nd, Gd, Yb$. Считается, что определяющую роль в образовании связи $Ln-Ar$ ($Ar =$ арен) играют орбитали $Ln(5d)$, а вклад орбиталей $Ln(4f)$ остается незначительным.

Нейтральные комплексы $(\eta^6-Ar)_2Ln$ образуют широкий класс соединений, которые получают реакцией соконденсации паров металла и лигандов. Такие комплексы получены для $La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$.

Предполагается, что в нейтральных молекулах $[(\eta^6-Ar)_2Ln]^0$ происходит переход конфигурации $f^n s^2$ в конфигурацию $f^{n-1} d^1 s^2$. Если энергия такого перехода для центрального атома металла особенно велика, его комплексы оказываются нестабильными. Расстояния $Ln-C$ в комплексе $(\eta^6-Ar)_2Ln$ значительно короче, чем в $(\eta^6-Ar)_2Ln^{III}(AlCl_4)_3$, хотя $r(Ln^0) > r(Ln^{3+})$. При координации с Ln^0 длины связей $C-C$ в молекуле арена увеличиваются; магнитные моменты нейтральных комплексов $(\eta^6-Ar)_2Ln$ заметно отличаются от магнитных моментов свободных атомов Ln^0 , т. е. лиганд сильно искажает электронную структуру металла.

Связь $(\eta^6-Ar)-Ln$ термодинамически очень устойчива. Так, энергия связи $Ln-L$ в $[\eta^6-1,3,5-(t-Bu)_3C_6H_8]_2Gd$ равна 285 кДж/моль, что больше, например, энергии связи $M-L$ в крайне стабильном дибензолхроме (170 кДж/моль). Комплексы $(\eta^6-Ar)_2An$ в настоящее время неизвестны. Вероятно, это связано с большими атомными радиусами актинидов.

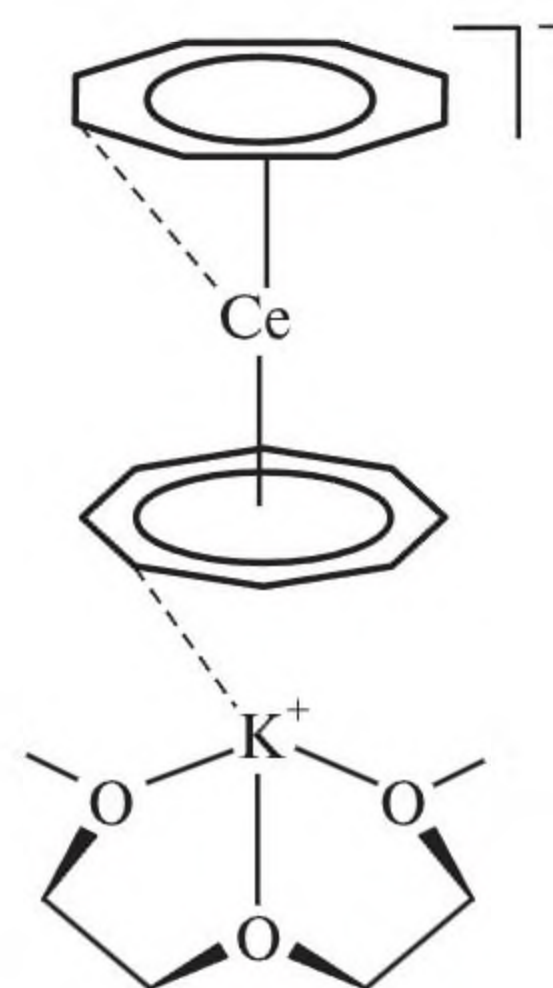


Рис. 18.24. Структурная формула $[K(DG)][(\eta^8-C_8H_8)_2Ce]$

18.5. Соединения актинидов в высоких степенях окисления

18.5.1. Кислородные соединения

Оксид Pa_2O_5 устойчив на воздухе до $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Его получают нагреванием на воздухе (при $800\text{ }^\circ\text{C}$) гидроксида $\text{Pa}(\text{OH})_4$ или оксалата $\text{Pa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. При восстановлении Pa_2O_5 водородом или углеродом образуются как PaO_2 , так и промежуточные фазы состава $\text{PaO}_{2,18-2,20}$, $\text{PaO}_{2,33}$, $\text{PaO}_{2,40-2,42}$ и $\text{PaO}_{2,42-2,44}$, которые идентифицируются рентгенографически.

Система уран—кислород крайне сложна. Это обусловлено небольшим изменением степени окисления урана при введении в решетку UO_2 избытка кислорода. Фазовая диаграмма системы $\text{UO}_2\text{—UO}_3$ показана на рисунке 18.25. В диапазоне составов от UO_2 до UO_3 описано ~12 фаз, многие из которых существуют в нескольких кристаллических модификациях. Так, для UO_3 известно шесть модификаций.

Для нептуния известны две оксидные фазы состава NpO_2 и Np_2O_5 . Несмотря на существование устойчивых производных нептуния и плутония в состоянии окисления +5 или +6, соответствующие твердые бинарные оксиды неизвестны. Предполагается только существование нестехиометрического PuO_{2+x} . По некоторым спектроскопическим данным, этот оксид содержит Pu(V) .

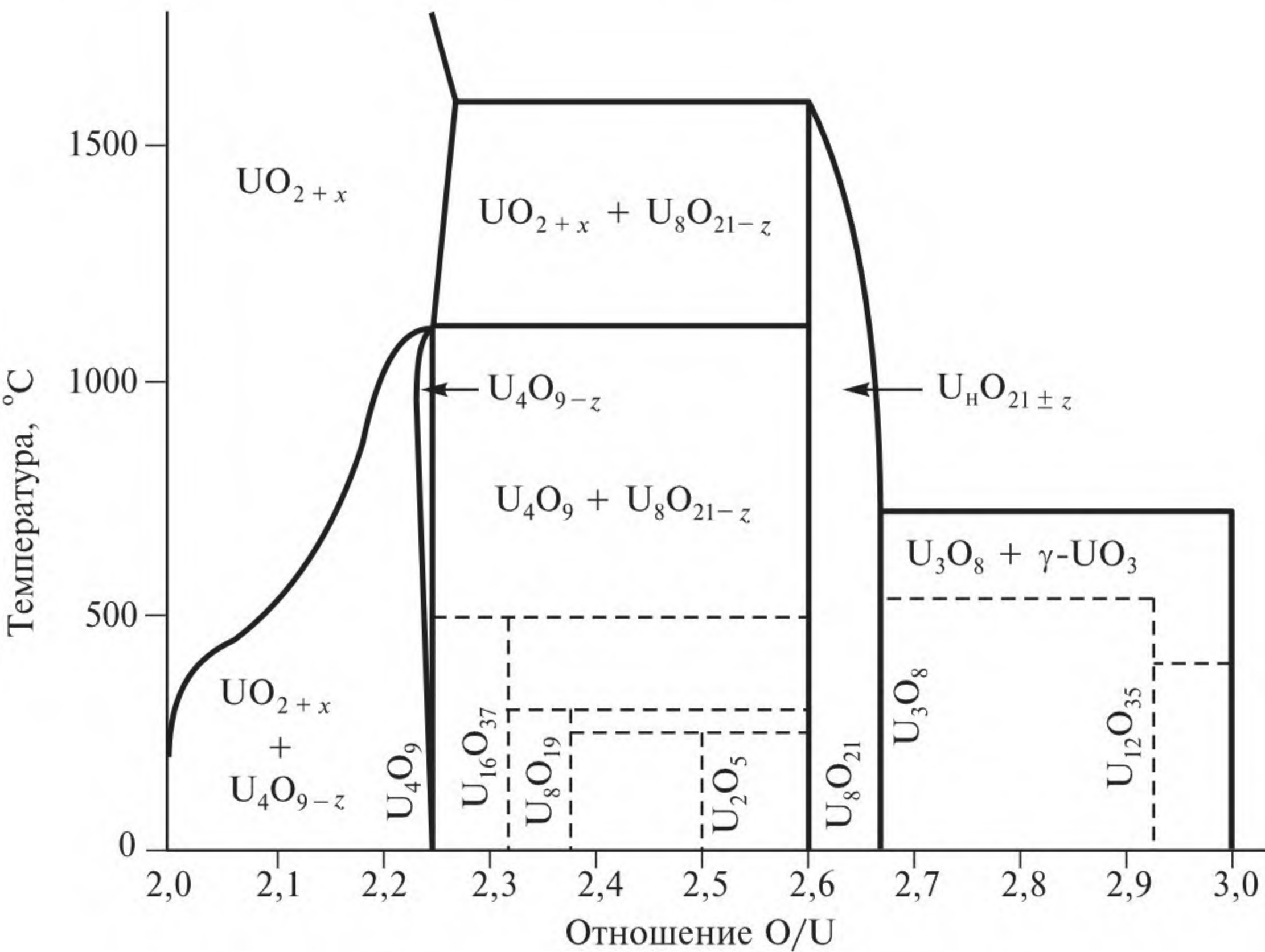


Рис. 18.25. Фазовая диаграмма системы $\text{UO}_2\text{—UO}_3$

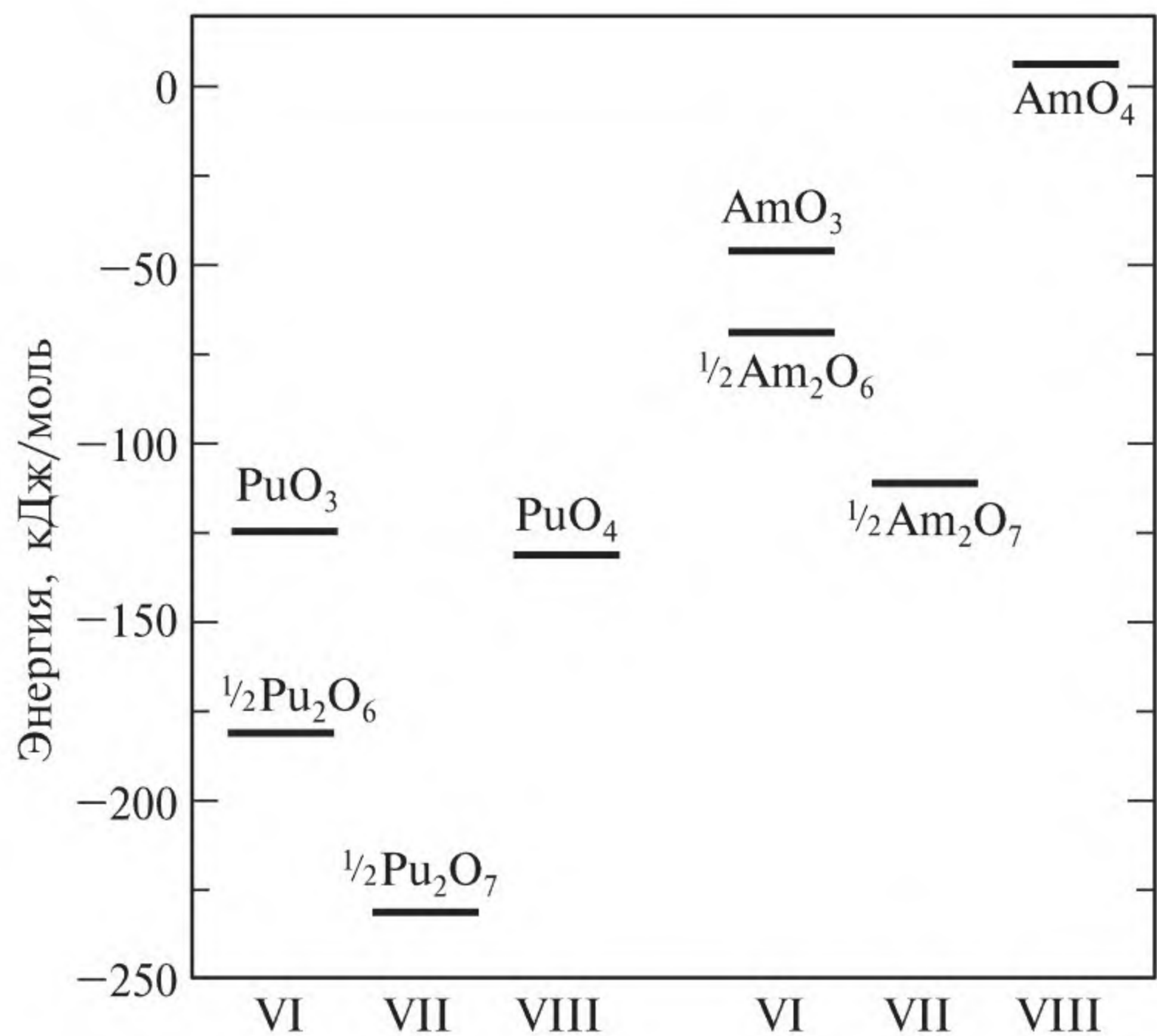


Рис. 18.26. Энергия различных оксидов плутония и америция в высших степенях окисления

Гидратированные оксиды нептуния и плутония состава $\text{AnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получены, однако, только в аморфном виде. Это не позволяет исследовать их структуру.

В 2009 г. было обнаружено, что соединения Pu(VII) способны улетучиваться при озонировании горячих щелочных растворов. Практический выход продукта при этом оказался невысоким, что, скорее всего, объясняется полимеризацией ионов плутония в растворе (особенно при нагревании). Судя по квантовохимическим расчетам (рис. 18.26), летучесть можно связать с образованием димеров состава Pu_2O_6 или даже Pu_2O_7 . Обнаружено также (2013), что из щелочных сред улетучивается и америций(VII), скорее всего, в форме Am_2O_7 .

18.5.2. Галогениды

Степень окисления +V наиболее характерна для протактиния. Производные Pa(V) обнаруживаются в растворах HF с концентрацией от 5 до 500 ммоль/л. Некоторые соединения Pa(V) , например PaF_5 , PaCl_5 , RbPaF_6 , K_2PaF_7 , Na_3PaF_8 , изоструктурны аналогичным соединениям U(V) . Пентахлорид PaCl_5 синтезируют путем взаимодействия оксида протактиния с CCl_4 , а также окислением PaCl_4 хлором или хлорированием Pa_2O_5 в присутствии углерода.

Для урана степень окисления +V неустойчива, поэтому U(V) легко подвергается диспропорционированию. Из галогенидов U(V) лучше других изучен пентафторид UF_5 — вещество, представляющее собой

голубоватые кристаллы, обратимо диспропорционирующие при нагревании до 150 °С:

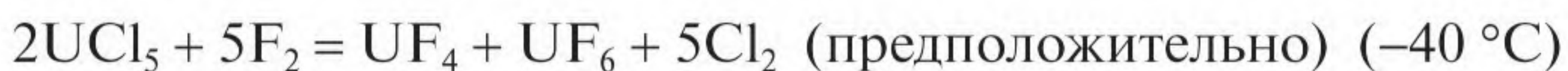
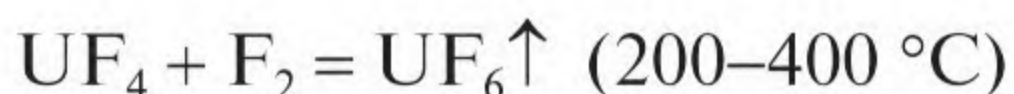


Поскольку эта реакция обратима, при варьировании условий эксперимента из смеси тетра- и гексафторида можно получить чистый пентафторид. Аналогичным способом может быть получен и NpF_5 .

Уран, нептуний, плутоний, америций и кюрий образуют соединения в степени окисления +VI. Для всех перечисленных элементов, кроме кюрия, эта степень окисления реализуется как в растворе, так и в твердых соединениях. Твердые соединения Cm(VI) были получены только в матричной системе.

Большое практическое значение имеют галогениды An(VI) . В первую очередь это касается гексафторидов UF_6 (и NpF_6), PuF_6 , которые еще со времен Манхеттенского проекта (1940-е гг.) используются для разделения изотопов урана и плутония.

Гексафторид урана образуется при взаимодействии металла или карбида с фтором или с другими реагентами. Фтор и другие сильные фтор-окислители (F^\bullet , KrF_2 , XeF_n , ClF_3 , BrF_5 и др.) превращают почти все бинарные соединения урана в гексафторид:



На рисунке 18.27 приведена схема реактора для промышленного получения PuF_6 . Этот реактор также пригоден и для синтеза более стабильного UF_6 . Однако из-за особенностей фтор-окислителей для проведения этих процессов требуются различные условия. При использовании F_2 и других газообразных фтор-окислителей UF_6 образуется при температуре 300–400 °С. Окислители KrF_2 и O_2F_2 требуют комнатной температуры (или даже более низкой).

Другой способ приготовления UF_6 заключается в обработке UF_4 (зеленой соли) сухим кислородом при 800 °С:



Легколетучие, твердые при обычных условиях гексафториды урана, нептуния, плутония испаряются при ~60 °С, а при комнатной температуре давление их пара составляет порядка 100–120 мм. рт. ст. Все эти вещества — сильные окислители, поэтому в присутствии восстановителей они легко переходят в низшие фториды. Фторид NpF_6 и особенно PuF_6 , образующиеся аналогично UF_6 , могут разлагаться не только при нагревании, но и под действием света или радиации (α - либо γ -излучения).

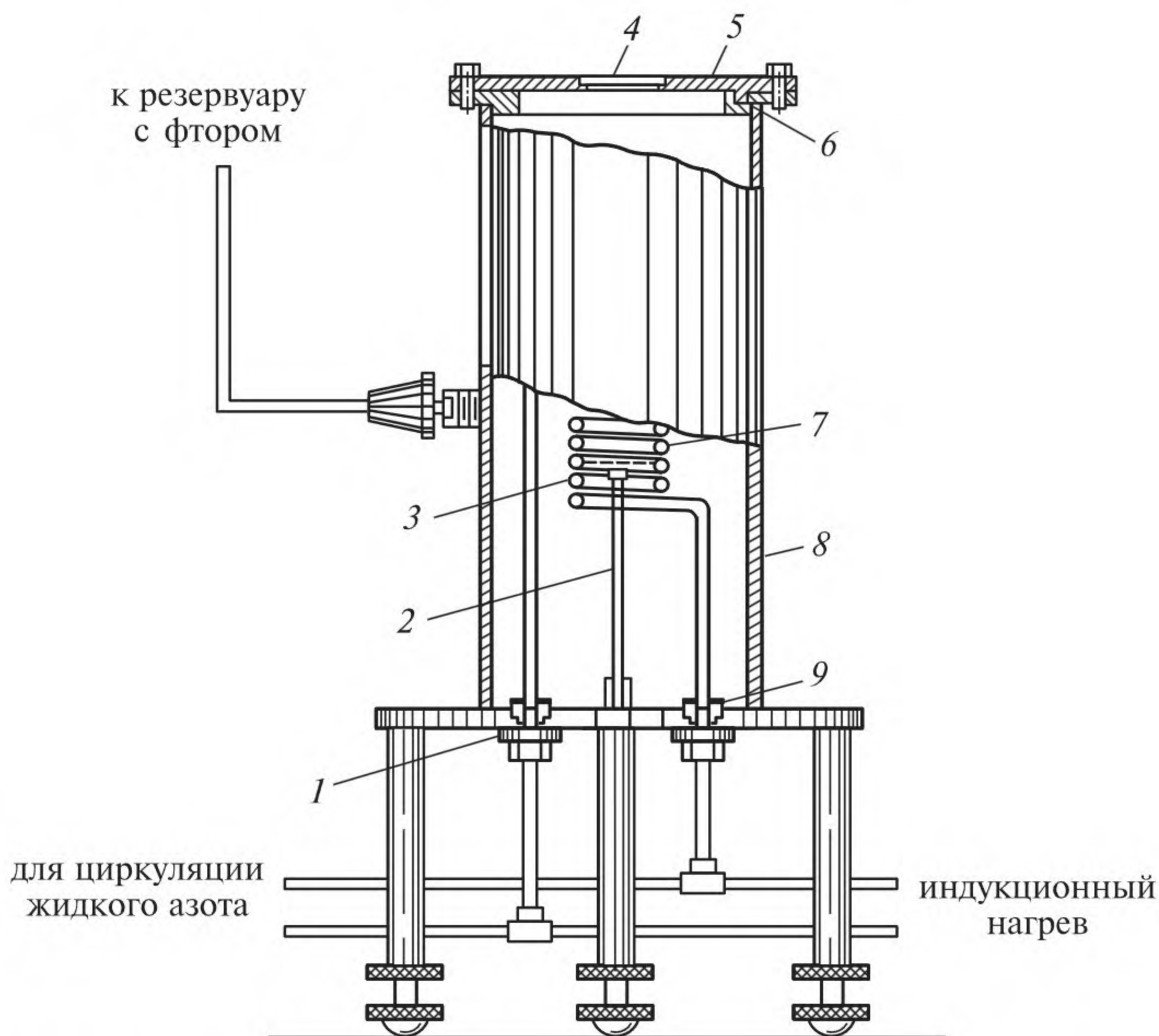


Рис. 18.27. Схема реактора для промышленного получения гексафторида плутония: 1 — слюдяной изолятор, 2 — никелевый опорный стержень, 3 — спираль из медной проволоки диаметром 5 мм, 4 — окошко из флюорита, 5 — съемная крышка для загрузки, 6 — распорки и тефлоновая прокладка для герметизации, 7 — тарелка (никель) для загрузки PuF_4 , 8 — корпус, 9 — уплотнитель и изолятор из тефлона

Устойчивость AnF_6 понижается от урана к плутонию. Недавно сообщалось о получении AmF_6 , но эти данные до сих пор не подтверждены.

Из высших хлоридов актинидов описан только UCl_6 . Этот гексахлорид можно получить термической обработкой UCl_5 (который диспропорционирует, образуя UCl_6 и UCl_4), либо хлорированием металлического урана, либо взаимодействием гексафторида урана с BCl_3 или AlCl_3 . Последний способ более предпочтителен, так как остальные достаточно непрактичны и приводят к получению примесных низших хлоридов.

18.5.3. Поведение в водных растворах

Актиниды отличаются от лантанидов наличием высоких степеней окисления, невозможных для лантанидов. Поэтому во многих соединениях существуют так называемые **актинильные ионы** состава $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ и $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, содержащие линейные группировки $\text{O}-\text{An}-\text{O}$.

Эти ионы значительно более слабые кислоты, чем мономерные ионы M^{4+} , и поэтому они менее подвержены гидролизу. Степень гидролиза уменьшается в ряду $M^{4+} > MO_2^{2+} > MO_2^+$ в соответствии с уменьшением отношения заряда иона к его размеру.

Актинильные ионы, типичные для $An(V)$ и $An(VI)$, по-видимому, образуются в водной среде с большой скоростью при протекании любых окислительно-восстановительных процессов, приводящих к производным актинидов в этих степенях окисления. Единственный практический способ удаления координированных кислородных атомов из образовавшихся ионов уранила, нептунила, плутонила и аме-рицила — их восстановление до соединений $M(IV)$ или $M(III)$.

Большинство процессов получения производных актинидов в выс-ших степенях окисления относятся к окислительно-восстановитель-ным реакциям. Значения соответствующих стандартных потенциалов (в виде диаграммы Латимера) показаны на рисунке 18.28. Заметно, что в случае плутония наблюдается отклонение от монотонности, ко-торое обусловлено относительной близостью значений потенциалов пар PuO_2^{2+}/Pu^{4+} , PuO_2^{2+}/PuO_2^+ , PuO_2^+/Pu^{4+} , Pu^{4+}/Pu^{3+} (около 1 В). Следо-вательно, ионы PuO_2^{2+} , PuO_2^+ , Pu^{4+} , Pu^{3+} при определенных условиях

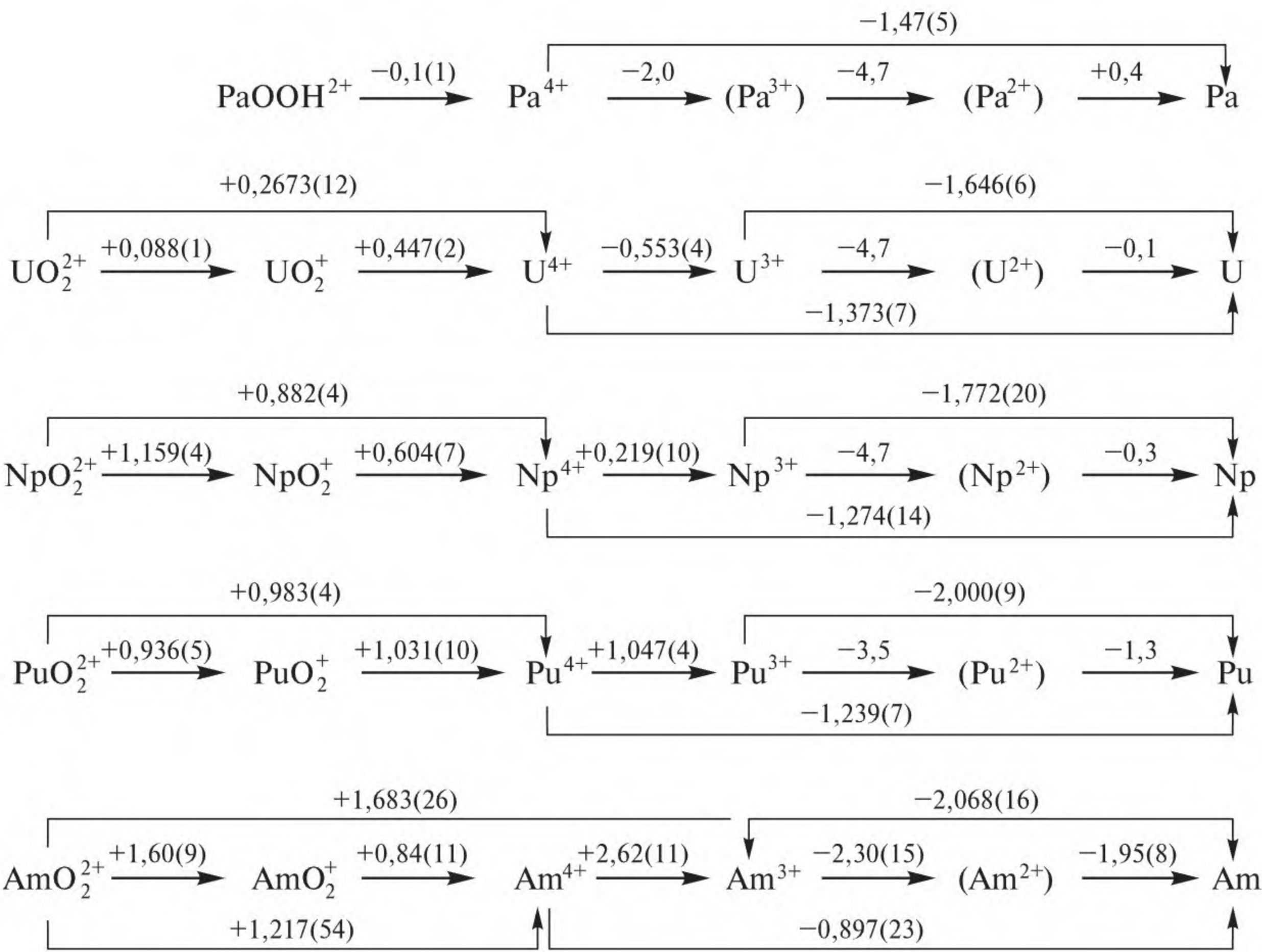


Рис. 18.28. Диаграммы Латимера для окислительно-восстановительных процессов актинидов

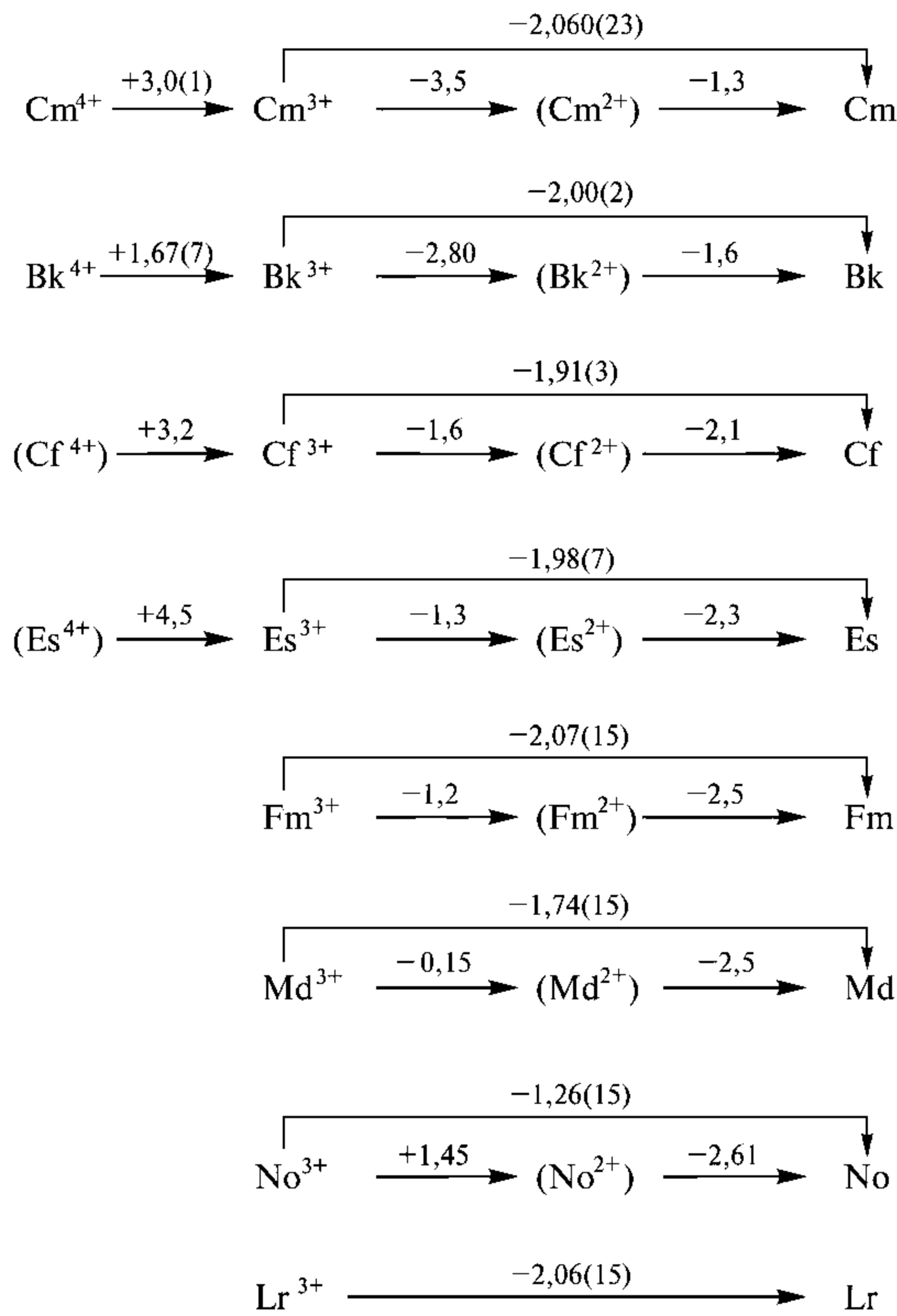


Рис. 18.28. (Окончание)

могут сосуществовать в кислых средах. Для других актинидов подобное явление не наблюдается.

В кислородсодержащих системах актинидов(V) образуются актинильные катионы AnO_2^+ , которые могут осаждаться, например, ионами калия из концентрированных карбонатных растворов. Гидроксиды или гидратированные оксиды ионов актинидов во всех степенях окисления нерастворимы в воде. Комплексные оксиды $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ и другие сходные металлы) осаждаются из умеренно щелочных растворов. Все ионы актинилов(V), за исключением производного Pa(V) , — слабые кислоты.

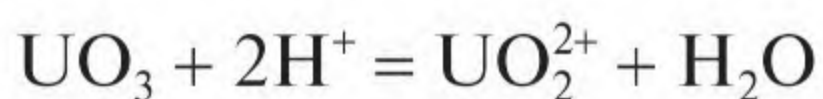
Ион PaO_2^+ — намного более сильная кислота, чем остальные AnO_2^+ , а производное Pa(V) — наименее гидролизующаяся частица. Тем не менее в очень разбавленных кислых растворах соединения Pa(V) довольно интенсивно гидролизуются с образованием PaO(OH)^{2+} .

Исследование химических свойств соединений протактиния крайне затруднено из-за образования сложных полимеров. Для преодоления этих трудностей используют реагенты, склонные к образованию устойчивых комплексов, например фториды.

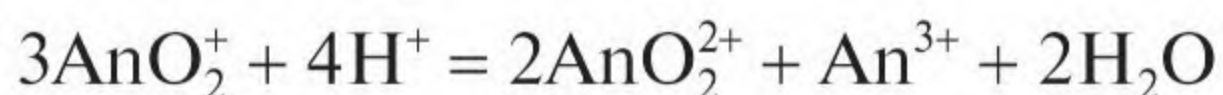
Катион $U^V O_2^+$ неустойчив и легко диспропорционирует на $U(IV)$ и UO_2^{2+} . Это происходит даже несмотря на стабилизирующее действие олиго- и полимерных структур (димерных или гексамерных фрагментов), существующих в твердом виде и в растворе. Известны также смешанно-валентные комплексы, например соединение общего состава $[U^V(H_2O)_2(U^{VI}O_2)_2O_4(OH)] \cdot 4H_2O$ (рис. 18.29).

Диспропорционирование характерно также для соединений нептуния(V), плутония(V) и америция(V).

С практической точки зрения наиболее важны соли уранила, которые получают растворением оксидов UO_3 или U_3O_8 в сильных кислотах:



Другие производные $An(VI)$ получают либо при окислении, либо при диспропорционировании, которые для плутония, нептуния и америция могут протекать немного по-разному:



В случае проведения этих реакций при нагревании и в концентрированных растворах доля соединений $An(VI)$ и $An(III)$ в продуктах увеличивается (особенно для Am и Pu).

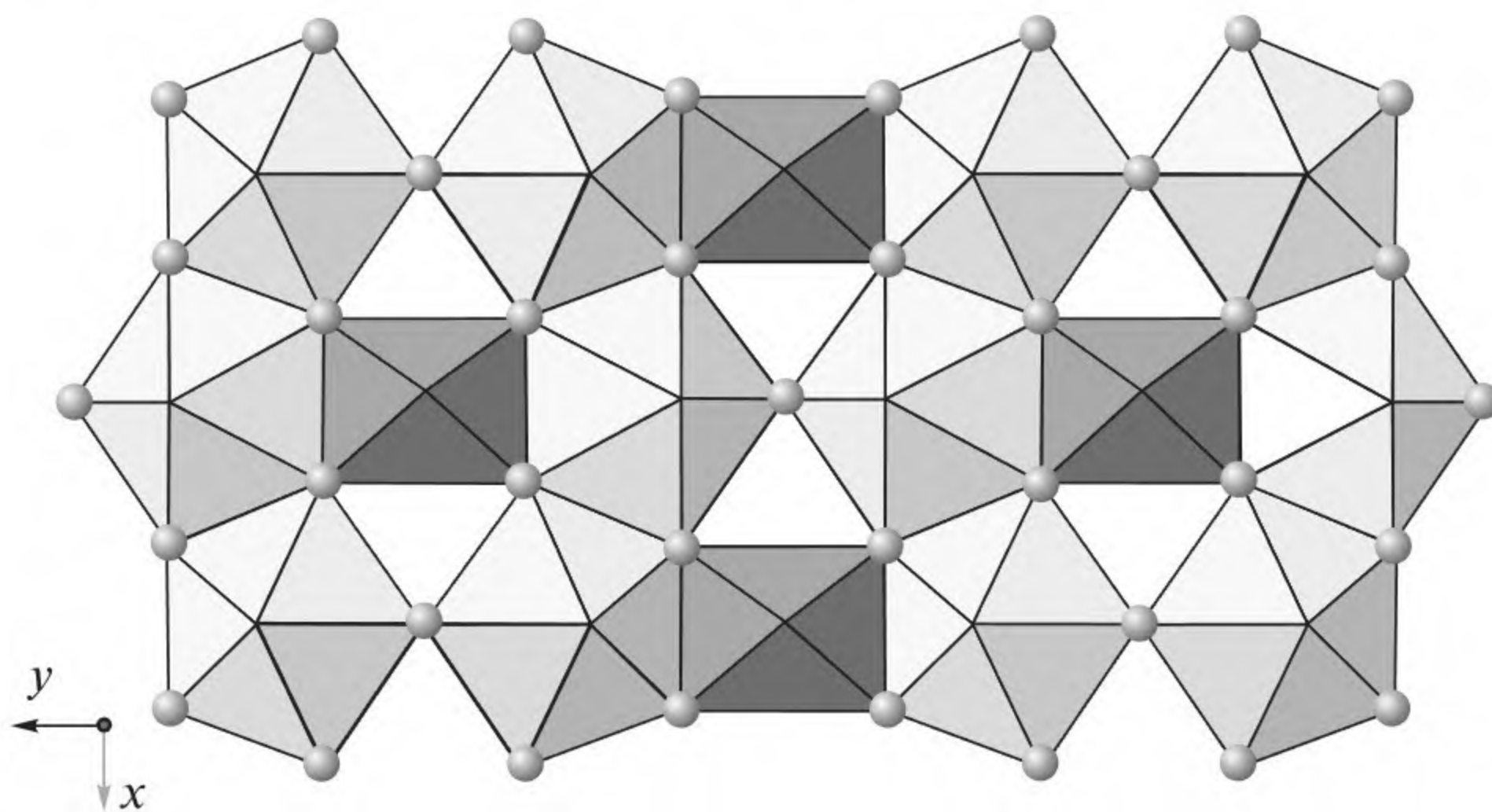


Рис. 18.29. Полиэдры μ -гидроксо- μ_3 -оксокомплекса $[U^V(H_2O)_2(U^{VI}O_2)_2O_4(OH)] \cdot 4H_2O$; светлые полиэдры представляют собой пентагональные бипирамиды $\langle U^{VI}O_2O_5 \rangle$, а более темные — квадратно-бипирамидальные полиэдры $\langle U^V O_2 O_4 \rangle$

Все ионы актинилов(VI) в заметной степени подвергаются гидролизу. Гидролиз ионов UO_2^{2+} даже в разбавленных растворах приводит к их почти полному превращению в многоядерные олигомерные частицы, содержащие до четырех атомов урана. Образование более крупных полимеров для актинильных(VI) ионов менее характерно, чем для катионов актинидов(IV). Скорость осаждения олигомерных частиц зависит от скорости формирования соответствующих коллоидных растворов. Так, актинильные(VI) ионы в растворах с высокой концентрацией ацетат-ионов образуют нерастворимые двойные соли состава $\text{NaAnO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$. Склонность водорастворимых полимеров актинильных ионов к образованию нерастворимых продуктов (даже при небольшой степени гидролиза) сильно затрудняет их изучение.

Комплексы урана(VI) играют важную роль при извлечении урана из природных минералов. Так, уранилсульфаты и уранилнитраты используют для концентрирования урана в процессе первичной переработки руды. Образование карбонатного комплекса $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ позволяет сохранить уранил-ион UO_2^{2+} в растворимом состоянии в щелочном растворе:



В аналогичных условиях Th(IV) образует осадок гидроксида $\text{Th}(\text{OH})_4$, что позволяет разделить Th и U.

Степень окисления +VI проявляют также Np, Pu, Am, Cm. Устойчивость этой степени окисления понижается по мере увеличения порядкового номера элемента. Атомы An(VI) обычно легко восстанавливаются до An(IV) или An(III).

Из солей Pu(VI) практический интерес представляют плутонилацетаты $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ — структурные аналоги соединений U, Np, Am того же состава.

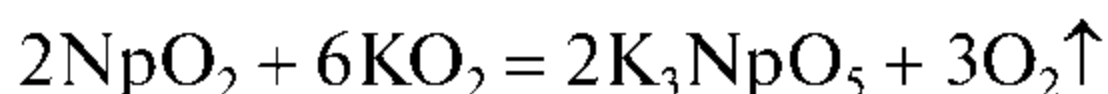
Соединения Pu(VI) легче восстанавливаются до An(IV), чем U(VI), а Pu(IV), соответственно, труднее окисляется до An(VI), чем U(IV). Это различие используется в технологии получения ядерного горючего для отделения урана от плутония. В так называемом лантан-фторидном цикле SO_2 восстанавливает Pu(VI) до Pu(IV) и Pu(III), которые в форме гидратированных фторидов соосаждаются с $\text{LaF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а U(VI) остается в растворе. Затем Pu(IV) и Pu(III) опять окисляют до Pu(VI); в результате он переходит в раствор, отделяясь от нерастворимого $\text{LaF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Согласно актинидной гипотезе Сиборга¹⁵⁴, высшая степень окисления актинидов должна составлять +VI и реализовываться, прежде всего, в соединениях урана. По ряду актинидов устойчивость этой степени окисления должна понижаться. Поэтому сообщение о синтезе соединений, содержащих Np(VII) и Pu(VII), сначала было встречено с недоверием. Однако впоследствии эти результаты были подтверждены.

Соединения плутония и нептуния (а позже и америция) в степени окисления +VII были впервые получены в Институте физической химии АН СССР в 1967 г. Окисление Np(VI) и Pu(VI) проводили озоном в щелочной среде. Впоследствии было обнаружено большое количество окислителей, способных переводить нептуний и плутоний в высшую степень окисления, например гипохлорит-, гипобромит-, персульфат- и пербромат-ионы. Под действием этих окислителей образуются оксоанионы состава $AnO_4(OH)_2^{3-}$, при этом окраска исходных суспензий и растворов изменяется в случае нептуния с желтой до интенсивно зеленой, а для плутония — с желтой до зеленовато-синей (в разбавленных щелочных растворах) или черной (в концентрированных растворах).

Ионы, содержащие Pu(VII), несколько более разнообразны. Их состав зависит от концентрации щелочи в реакционной смеси. Так, при концентрации от 0,5 до 18 моль/л были получены (1992) ионы состава $PuO_4(OH)_2^-$, $PuO_4(OH)(OH_2)^{2-}$, $PuO_4(OH)_2^{3-}$ (состав подтвержден рентгеноструктурным анализом монокристаллов), $PuO_5(OH)^{4-}$, PuO_6^{5-} .

Соединения нептуния можно окислить до Np(VII) не только в растворах, но и в твердой фазе — спеканием диоксида нептуния с надпероксидом калия:



Ионы An(VII) достаточно сильные окислители. Их окислительные свойства иногда используют при получении и анализе соединений других актинидов.

18.6. Лантаниды и актиниды в природе и технике

18.6.1. Природные формы

Как видно из таблицы 18.13, содержание большинства РЗЭ в природе составляет порядка 10^{-4} – $10^{-3}\%$ (между 40-м и 60-м местами по распространенности). В том же интервале располагаются такие давно известные элементы, как Sn, W, Cs, Cd, Hf, Ge. Содержание даже самых редких лантанидов (Tm, Yb, Lu) составляет $\sim 10^{-5}\%$ (между 70-м и 80-м местами). Таким образом, распространенность РЗЭ на самом деле не очень мала. Не исключено, что месторождения РЗЭ еще недостаточно разведаны и в будущем оценка содержания этих элементов в земной коре изменится в сторону увеличения.

Известно более 100 минералов, содержащих РЗЭ, однако промышленное значение имеют только два из них: монацит и бастнезит.

Таблица 18.13

Содержание РЗЭ в земной коре и их основные природные соединения

РЗЭ	Содержание в земной коре (масс. %)	Основной минерал
Sc	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Y	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Фергюсонит YNbO_4
La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Бастнезит $(\text{Ce}, \text{La}, \dots)\text{FCO}_3$
Ce	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \dots)\text{PO}_4$
Pr	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$
Nd	$3,7 \cdot 10^{-3}$	
Sm	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Гидроксоапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
Gd	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Ксенотим YPO_4
Tb	$4,3 \cdot 10^{-4}$	Гадолинит $\text{Y}_2\text{Fe}[\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$
Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$	
Ho	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Самарскит $\text{Y}(\text{Fe}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$
Er	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Эвксенит YNbTiO_6
Tm	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
Yb	$3,3 \cdot 10^{-5}$	Иттропаризит $\text{Y}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)\text{F}_2$
Lu	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Гагаринит $\text{Na}(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Na})_2\text{F}_6$

Монацит широко распространен во многих горных породах, но не образует больших скоплений. Из-за высокой плотности и инертности этот минерал накапливается при выветривании в песчаных породах на морском побережье, часто соседствуя с другими минералами, концентрирующимися подобным образом, например с ильменитом (FeTiO_3) и касситеритом (SnO_2). Залежи монацита встречаются в Южной Индии, в ЮАР, Бразилии, Австралии и Малайзии, найден он и в России. До 60-х гг. прошлого века эти месторождения обеспечивали мировое производство лантана и лантанидов. В 1949 г. было открыто очень большое месторождение минерала бастнезита в горах Сьерра-Невада (США). В настоящее время бастнезит в больших количествах добывают также в Китае. Этот минерал стал практически единственным источником лантана и лантанидов.

Из 14 элементов, входящих в число актинидов, в природе встречаются только четыре — Th, U и Pa, Ac (табл. 18.14). Актиний и протактиний содержатся, хотя и в малых количествах, в рудах урана

Таблица 18.14

Распространенность Ac, Th, Pa и U в природе

Элемент	Ac	Th	Pa	U
Содержание (масс. %)	$6 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

и тория. Остальные актинидные элементы получены искусственно с помощью ядерных реакций. Все изотопы актиния и актинидов радиоактивны.

Содержание в земной коре урана и тория сопоставимо с содержанием легких РЗЭ. В настоящее время насчитывается несколько сотен минералов, содержащих эти актиниды. Относительно большая распространенность Th и U объясняется тем, что период полураспада основных изотопов этих элементов сопоставим с возрастом Земли — $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Основные источники урана — минералы уранинит ($\text{UO}_{2,0-2,67}$), урановая смолка (U_3O_8), карнотит $\{\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, настуран (U_3O_8). Практическое значение имеют также некоторые титанаты (например, брауннерит (UTi_2O_6) , силикаты, фосфаты и арсенаты уранила — так называемые урановые слюдки. Крупные месторождения урана находятся в Австралии, Казахстане, Канаде, России, а также ЮАР, США, Франции.

Главный источник тория — минерал монацит. Торий слабо радиоактивен, но он обычно бывает загрязнен значительно более радиоактивными продуктами распада, например ^{228}Ra , поэтому переработка монацита требует осторожности (при переработке бастнезита таких трудностей не возникает). Определенное промышленное значение имеют также минералы торит (ThSiO_4) и торианит ($[\text{Th,U}]\text{O}_2$).

18.6.2. История открытия лантанидов

Особенностью истории открытия РЗЭ было то, что химики (табл. 18.15, 18.16) обнаруживали не сами элементы, а соответствующие оксиды, которые ранее называли землями. Так, Гадолин¹²³ в 1794 г. выделил из минерала итербит (позже переименованного в гадолинит) неизвестную ранее «иттровую землю». В 1803 г. Берцелиус⁶⁴ обнаружил в минерале бастнезите («тяжелом камне из Бастнеса») новую «цериевую землю». Образующий ее металл называли церием (в связи с открытием в 1801 г. астероида Церера), а минерал, из которого была получена новая «земля», — церитом. Соре¹⁹¹

¹⁹¹ СОРЕ Жак-Луи (1827–1890) — швейцарский химик и физик.

Таблица 18.15

История открытия «редких земель»,
выделенных из «цериевой земли»

Элемент	Перво-открыватель	Год открытия	Происхождение названия
Церий	К. Мосандер ¹²⁴	1839	В честь астероида Церера
Лантан	К. Мосандер	1839	От греч. λανθάνω — скрываюсь
Празеодим	А. фон Вельсбах ¹⁹²	1885	От греч. πρασιος — цвет зелени лука и διδυμος — близнец
Неодим	А. фон Вельсбах	1885	От греч. νεος — новый и διδυμος — близнец (двойник)
Самарий	Л. де Буабодран ⁵⁰	1879	От названия минерала самарскита
Европий	Э. Демарсе ¹⁹³	1901	От слова «Европа»

с помощью спектральных методов открыл гольмий (хотя его открытие часто приписывали химику Клеве¹²¹).

В XIX в. были разработаны многие методы синтеза соединений РЗЭ, успешно используемые в дальнейшем. Так, Менделеевым был предложен метод фракционной кристаллизации двойных нитратов, который затем Вельсбах¹⁹² применил для отделения лантана от дидима (смеси празеодима и неодима) и выделения из последнего двух новых элементов — неодима и празеодима. Урбен¹⁹⁴, М. Кюри³³ и другие химики также успешно применяли этот метод при разделении близких по свойствам *f*-элементов.

Последним из лантанидов был открыт прометий (1947). Его долго искали в минералах, содержащих РЗЭ, но обнаружили только среди продуктов радиоактивного распада ядерного топлива. Авторы открытия (Маринский¹⁹⁵ с сотрудниками) назвали элемент в честь титана Про-

¹⁹² ФОН ВЕЛЬСБАХ Карл Ауэр (1858–1929) — австрийский химик, исследователь редкоземельных элементов.

¹⁹³ ДЕМАРСЕ Эжен Анатоль (1852–1903) — французский химик. Известен работами в области органической и неорганической химии, а также спектроскопии.

¹⁹⁴ УРБЕН Жорж (1872–1938) — французский химик, исследовал физико-химические свойства редкоземельных элементов.

¹⁹⁵ МАРИНСКИЙ Джейкоб Акиба — американский химик, один из открывателей элемента прометия.

Таблица 18.16

История открытия «редких земель»,
выделенных из «иттровой земли»

Элемент	Перво-открыватель	Год открытия	Происхождение названия
Иттрий	К. Мосандер	1843	От названия города Иттербю
Тербий	К. Мосандер	1843	От названия города Иттербю
Эрбий	К. Мосандер	1843	От названия города Иттербю
Иттербий	Ж. Мариньяк ¹⁴⁰	1878	От названия города Иттербю
Скандий	Л. Нильсон ¹²⁰	1879	От слова «Скандинавия»
Гольмий	П. Клеве ¹²¹	1879	От лат. Holmia — Сток-гольм
Тулий ¹⁹⁶	П. Клеве	1879	От лат. Thule — остров Туле на севере Европы
Гадолиний	Ж. Мариньяк	1880	В честь Ю. Гадолина ¹²³
Диспрозий	Л. де Буабодран	1886	От греч. δυσπρόσιτος — труднодоступный
Лютеций ¹⁹⁷	Ж. Урбен ¹⁹⁴ , А. фон Вельсбах, Ч. Джеймс ¹⁹⁸	1907	От лат. Lutetia — Париж

метея, который, по греческой мифологии, похитил у бога Зевса огонь для людей и был за это наказан. Название было официально принято в 1950 г.

Свойства РЗЭ настолько схожи, что долгое время не существовало теста на индивидуальность этих элементов. Поэтому в период с 1794 г., когда Гадолин выделил «оксид иттрия», до 1907 г., когда был открыт лютеций, появилось почти 100 сообщений об открытии новых элементов, относящихся к семейству лантанидов. Окончательно

¹⁹⁶ Ранее писали Ту.
¹⁹⁷ До 1949 г. писали «lutecium».
¹⁹⁸ ДЖЕЙМС Чарльз (1880–1928) — американский химик.

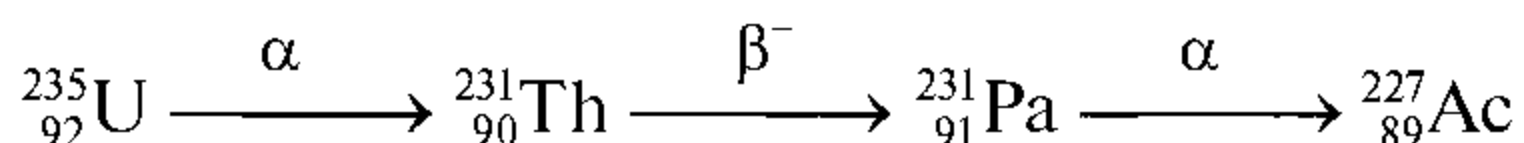
вопрос о количестве РЗЭ был решен лишь в 1922 г., когда на основе закона Мозли было показано, что между лантаном и гафнием могут находиться только 14 элементов.

18.6.3. История открытия и синтеза актинидов

Уран был открыт в 1789 г. Клапротом⁹⁰ в оксиде состава U_3O_8 , который долгое время считался простым веществом. Металлический уран впервые получил Пелиго¹⁹⁹ (1841) восстановлением тетрахлорида металлическим калием. Свое название элемент получил в связи с открытой незадолго до этого планеты Уран²⁰⁰.

Торий открыл (1828) Берцелиус⁶⁴, изучая минерал с острова Левен (Норвегия), названном позднее торитом. Сам элемент получил название по имени скандинавского бога грома Тора. Металлический торий первым получил Нильсон¹²⁰ (1882).

Протактиний был впервые идентифицирован в 1913 году Фаянсом²⁰¹ и Гёрингом²⁰² в продуктах радиоактивного распада урана и назван «бreviум» из-за короткого периода полураспада обнаруженного изотопа, т. е. протактиния-234 (^{234}Pa). Более стабильный изотоп протактиния (^{231}Pa), свойства которого уже можно было изучать, был выделен в 1917 г. Ганом²⁰³ и Мейтнер¹⁷⁰ (Германия) из продуктов радиоактивного распада ^{235}U , протекающего по следующей схеме:



Они и считаются первооткрывателями. Результаты Гана и Мейтнер были опубликованы в 1918 г. В этом же году об обнаружении элемента под порядковым номером 91 также объявили Содди¹¹⁸ и Крэнстон²⁰⁴ (Великобритания). Название элемента происходит от греч. *protos* (первый, исходный, начальный) и *actinium*, так как он является родоначальником актиния.

В 30-е гг. прошлого века физики начали целенаправленно работать над получением новых химических элементов, отсутствующих в природе. Так, вслед за получением в ядерных реакциях первых искусственных изотопов Тс и Ат были синтезированы первые транс-

¹⁹⁹ ПЕЛИГО Эжен Мелькьор (1811–1890) — французский химик, впервые получил металлический уран. Известен также работами в области органической химии.

²⁰⁰ В древнегреческой мифологии Уран — бог неба.

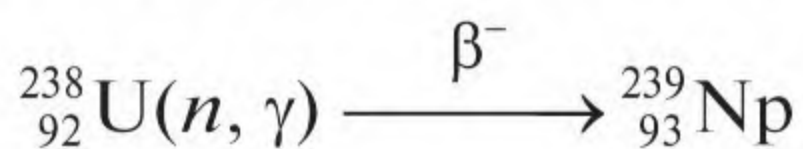
²⁰¹ ФАЯНС Казимир (1887–1975) — американский физико-химик.

²⁰² ГЁРИНГ Освальд Гельмут (1889–1915) — немецкий химик.

²⁰³ ГАН Отто (1879–1968) — немецкий химик, ученый-новатор в области радиохимии, открывший ядерную изомерию и расщепление урана. Получил Нобелевскую премию по химии за 1944 г.

²⁰⁴ КРЭНСТОН Джон Арнольд (1891–1972) — шотландский химик.

урановые элементы. Вначале был получен нептуний Np (США, 1940), в Периодической системе следующий непосредственно за U. Этот элемент получили Макмиллан²⁰⁵ с сотрудниками путем облучения металлического урана нейтронами на большом циклотроне Калифорнийского университета. При этом происходило ядерное превращение



В том же году Сиборг¹⁵⁴ с сотрудниками (США) при бомбардировке урана ядрами дейтерия синтезировали другой изотоп нептуния — ${}_{93}^{238}\text{Np}$. В результате радиоактивного распада этого изотопа был получен первый изотоп еще одного элемента — плутония ${}_{94}^{238}\text{Pu}$:



В последующем в аналогичных ядерных реакциях были синтезированы и другие трансурановые элементы (Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr), которые в совокупности с их предшественниками и составили ряд актинидов (табл. 18.17).

К началу XXI в. в ходе осуществления разнообразных ядерных реакций был синтезирован еще ряд химических элементов (так называемых **трансактинидов**), вплоть до элемента с порядковым номером 118.

18.6.4. Применение

Основную часть производимых РЗЭ и их соединений используют в виде смесей, в которых либо сохраняют природное соотношение элементов, либо удаляют 1–2 элемента. Эти смеси применяют в качестве катализаторов крекинга нефти, в производстве полирующих композиций, например для стекол оптических телескопов, а также легирующих добавок (мишметалл и силициды РЗЭ) к чугунам, сталям и цветным металлам. Значительное количество РЗЭ используют в виде концентратов. Концентраты на основе диоксида церия вводят в шихту для обесцвечивания оптических стекол. Концентраты лантана и дидима используют в качестве компонентов для получения бесцериевого мишметалла (при легировании цветных металлов), а также как добавку к сегнетоэлектрику титанату бария. Дидим вводят в состав стекол для защиты глаз при сварке, а также в сплавы магния (в качестве легирующей добавки). Концентрат с преимущественным содержанием празеодима применяют для окрашивания цирконовой керамики, концентрат на основе неодима — для окрашивания стекол (в фиолетовый цвет), а концентрат

²⁰⁵ МАКМИЛЛАН Эдвин Маттисон (1907–1991) — американский физик. Наиболее известны работы по ядерной физике, ускорительной технике. Лауреат Нобелевской премии по физике (1951).

Таблица 18.17

История открытия трансуранидов

Порядковый номер	An	Руководители научных групп, впервые получивших изотопы An	Год первого получения	
			отдельных атомов An	весовых количеств An
93	Np	Э. Макмиллан	1940	1944
94	Pu	Г. Сиборг ¹⁵⁴	1940–1941	—
	²³⁹ Pu	Дж. Кеннеди ²⁰⁶	1941	1942
95	Am	Г. Сиборг	1944–1945	1945
96	Cm		1944	1947
97	Bk	С. Томпсон ²⁰⁷	1949	1958
98	Cf		1950	1958
99	Es	А. Гиорсо ²⁰⁸	1952	1961
100	Fm		1953	—
101	Md		1955	
102	No	Г. Н. Флёрв ¹⁵⁰ , А. Гиорсо	1963	
103	Lr (первооткрывателями элемент назван жолиотием (Jo), но впоследствии переименован)		1961	

²⁰⁵ ²⁰⁶ КЕННЕДИ Джозеф Уильям (1916–1957) — американский химик, один из первооткрывателей плутония.

²⁰⁷ ТОМПСОН Стенли (1912–1976) — американский физик-ядерщик, принимавший участие в открытии берклия (Bk, элемент 97), калифорния (Cf, 98), эйнштейния (Es, 99), фермия (Fm, 100) и менделевия (Md, 101).

²⁰⁸ ГИОРСО Альберт (1915–2010) — американский физик и химик, соавтор открытия ряда новых химических элементов.

с преобладанием самария — при изготовлении постоянных магнитов на основе SmCo_5 . Соединения LnNi_5 перспективны в качестве абсорбентов водорода и катализаторов гидрирования углеводородов, а сплавы Ln—Fe—В могут применяться как магнитные материалы.

Безводные фториды РЗЭ используют в качестве главных компонентов монокристаллических оптических (в том числе лазерных) устройств, люминофоров, сцинтилляторов, акустических и оптико-акустических преобразователей и конвертеров света (перевод инфракрасного излучения в видимую область). Также фториды РЗЭ применяют при производстве стекловолокна с рекордно низким значением оптических потерь (для оптических средств связи) и в качестве добавок для улучшения светимости дуговых ламп в кинопроекционной аппаратуре. Безводные фториды La, Ce и Nd входят в состав специальных стекол, а LaF_3 является компонентом фтор-селективных электродов и носителем плутония(III) при его отделении от урана.

Фториды оказались удобными источниками металлических *f*-элементов. Практически все металлические Ln (и сам La), а также Ac и многие An (Th, U, Pu) можно получить металлотермически из соответствующих три- или тетрафторидов. Безводные иодиды нашли применение в галогеновых лампах с высокой светимостью²⁰⁹.

Достаточно широкое практическое применение находят нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ благодаря своей высокой растворимости в воде (а также в других протонных растворителях) и способности образовывать хорошо фильтрующиеся кристаллогидраты. Так, двойные нитраты $\text{Ln}(\text{III})$ с катионами магния и аммония используются для разделения смесей лантанидов методом дробной кристаллизации. Гидратированные нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ применяются при экстракционном разделении смесей Ln. Кроме того, нитраты Ln традиционно используют в нефтеперерабатывающей промышленности: крекинг нефти проводят на катализаторах с активными центрами, содержащими катионы Ln. Часто в роли носителей для таких катализаторов выступают цеолиты, обладающие ионообменными свойствами. При обработке цеолитов растворами $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в результате катионного обмена получают крайне эффективные катализаторы.

Среди актинидов наибольшее применение имеют уран, плутоний, торий и нептуний. Нуклиды ^{235}U и ^{239}Pu служат топливом в ядерной энергетике. Изотопы ^{238}Pu и ^{244}Cm используются в производстве ядерных источников электрического тока для бортовых космических систем. Торий — перспективное ядерное топливо в уран-ториевых реакторах, а Np применяется при производстве изотопов ^{238}Pu .

²⁰⁹ Вольфрамовые нити в таких лампах «самозалечиваются» благодаря образованию металлического вольфрама в ходе диссоциации на этих раскаленных нитях летучих иодидов вольфрама WI_x . В роли источника иода выступает галогенид LnI_3 , который подвергается термолизу при высокой температуре.

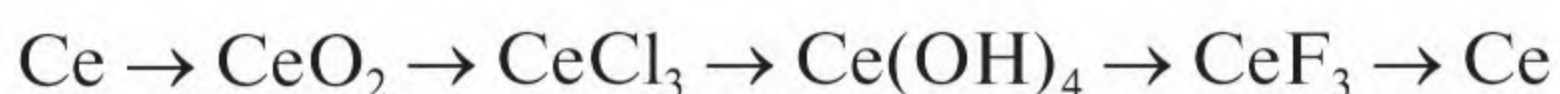
Кроме того, некоторые изотопы актинидов используют в медицине, дефектоскопии, активационном анализе и других областях.

18.6.5. Биологическое значение

Лантаниды не относятся к биологически важным элементам. Все актиниды — чрезвычайно сильные яды и представляют серьезную радиационную опасность для окружающей среды и живых организмов, что подтвердили последствия аварий на Чернобыльской АЭС и на АЭС в г. Фукусима.

Вопросы

18.1. Составьте уравнения химических реакций, отвечающих следующей цепочке превращений:



18.2. Как изменяется способность катионов $\text{Ln}(\text{III})$ к гидролизу от La к Lu?

18.3. Предположите, какие РЗЭ будут входить в состав двух фракций, последовательно осаждаемых при пропускании газообразного аммиака через раствор смеси их нитратов.

18.4. Как отделить от остальных РЗЭ следующие металлы: а) церий; б) европий; в) иттербий; г) самарий? Составьте уравнения соответствующих реакций.

18.5. Редкоземельные элементы имеют некоторое сходство со щелочноземельными элементами. Приведите примеры черт сходства и различий этих элементов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Химия s-элементов	3
1. Водород	4
1.1. Общая характеристика	4
1.1.1. Строение атома. Изотопы	4
1.1.2. Свойства атома	5
1.2. Простое вещество	6
1.2.1. Получение	6
1.2.2. Физические свойства	7
1.2.3. Химические свойства	8
1.3. Соединения	9
1.3.1. Водородные соединения элементов	9
1.3.2. Вода	11
1.4. Водород в природе и технике	13
1.4.1. Природные формы	13
1.4.2. История открытия	13
1.4.3. Применение	14
1.4.4. Биологическое значение	14
2. Элементы группы IA (1): Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	16
2.1. Общая характеристика	16
2.1.1. Строение атомов. Изотопы	16
2.1.2. Свойства атомов	17
2.2. Простые вещества	19
2.2.1. Получение	19
2.2.2. Физические свойства	21
2.2.3. Химические свойства	21
2.3. Соединения	25
2.3.1. Кислородные соединения	25
2.3.2. Гидроксиды	29
2.3.3. Соли	30
2.3.4. Бинарные соединения с неметаллами	35
2.3.5. Комплексные соединения	36
2.4. Особенности химии лития	38
2.4.1. Свойства атома	38
2.4.2. Соли	39

2.4.3. Литийорганические соединения	41
2.5. Щелочные элементы в природе и технике	43
2.5.1. Природные формы	43
2.5.2. История открытия	45
2.5.3. Применение	46
2.5.4. Биологическое значение	48
3. Элементы группы IIА (2): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	51
3.1. Общая характеристика	51
3.1.1. Строение атомов. Изотопы	51
3.1.2. Свойства атомов	52
3.2. Простые вещества	53
3.2.1. Получение	53
3.2.2. Физические свойства	54
3.2.3. Химические свойства	55
3.3. Соединения	58
3.3.1. Кислородные соединения	58
3.3.2. Гидроксиды	60
3.3.3. Соли	62
3.3.4. Галогениды	64
3.3.5. Бинарные соединения	67
3.3.6. Комплексные соединения	68
3.3.7. Металлоорганические соединения	70
3.4. Особенности химии бериллия	72
3.4.1. Свойства атома	72
3.4.2. Простое вещество	72
3.4.3. Поведение в водных растворах	72
3.4.4. Методы разделения бериллия и алюминия	73
3.5. Элементы группы IIА в природе и технике	74
3.5.1. Природные формы	74
3.5.2. История открытия	78
3.5.3. Применение	79
3.5.4. Биологическое значение	82
Химия р-элементов.	85
4. Элементы группы IIIА (13): B, Al, In, Ga, Tl, Nh	86
4.1. Общая характеристика	86
4.1.1. Строение атомов. Изотопы	86
4.1.2. Свойства атомов	86
4.2. Простые вещества	89
4.2.1. Получение	89
4.2.2. Физические свойства	91
4.2.3. Химические свойства	92
4.3. Соединения	94

4.3.1. Водородные соединения	94
4.3.2. Кислородные соединения	95
4.3.3. Соли	96
4.3.4. Галогениды	96
4.3.5. Халькогениды	97
4.4. Особенности химии бора	98
4.4.1. Свойства атома	98
4.4.2. Простое вещество	99
4.4.3. Водородные соединения (бораны)	100
4.4.4. Кислородные соединения	103
4.4.5. Бинарные соединения	107
4.5. Особенности химии алюминия	110
4.5.1. Простое вещество	110
4.5.2. Кислородные соединения	111
4.5.3. Поведение в водных растворах	113
4.5.4. Галогениды	114
4.6. Элементы группы IIIA в природе и технике	115
4.6.1. Природные формы	115
4.6.2. История открытия	117
4.6.3. Применение	119
4.6.4. Биологическое значение	120
5. Элементы группы IVA (14): C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl	124
5.1. Общая характеристика	124
5.1.1. Строение атомов. Изотопы	124
5.1.2. Свойства атомов	124
5.2. Простые вещества	127
5.2.1. Получение	127
5.2.2. Физические свойства	128
5.2.3. Химические свойства	130
5.3. Сложные вещества	133
5.3.1. Водородные соединения	133
5.3.2. Кислородные соединения	133
5.4. Особенности химии углерода	135
5.4.1. Простое вещество	135
5.4.2. Карбиды	136
5.4.3. Водородные соединения	137
5.4.4. Кислородные соединения	138
5.4.5. Псевдогалогениды и производные угольной кислоты	142
5.5. Особенности химии кремния	144
5.5.1. Простое вещество	144
5.5.2. Водородные соединения	145
5.5.3. Кислородные соединения	145
5.6. Особенности химии олова и свинца	149

5.6.1. Простые вещества	149
5.6.2. Кислородные соединения	151
5.6.3. Соединения олова(II) и свинца(II)	153
5.6.4. Соединения олова(IV) и свинца(IV)	154
5.7. Элементы группы IVA в природе и технике	155
5.7.1. Природные формы	155
5.7.2. История открытия	156
5.7.3. Применение	158
5.7.4. Биологическое значение	159
6. Элементы группы VA (15): N, P, As, Sb, Bi, Mc	164
6.1. Общая характеристика	164
6.1.1. Строение атомов. Изотопы	164
6.1.2. Свойства атомов	164
6.2. Простые вещества	167
6.2.1. Получение	167
6.2.2. Физические свойства	167
6.2.3. Химические свойства	168
6.3. Соединения	169
6.3.1. Водородные соединения	169
6.3.2. Кислородные соединения	170
6.3.3. Соединения с серой	172
6.4. Особенности химии азота	173
6.4.1. Простое вещество	173
6.4.2. Нитриды	174
6.4.3. Водородные соединения	174
6.4.4. Кислородные соединения	181
6.4.5. Взаимопревращения соединений азота	191
6.4.6. Соединения с галогенами	193
6.5. Фосфор	194
6.5.1. Простое вещество	194
6.5.2. Водородные соединения	195
6.5.3. Кислородные соединения	195
6.5.4. Галогениды	202
6.6. Элементы группы VA в природе и технике	203
6.6.1. Природные формы	203
6.6.2. История открытия	204
6.6.3. Применение	207
6.6.4. Биологическое значение	207
7. Элементы группы VIA (16): O, S, Se, Te, Po, Lv	211
7.1. Общая характеристика	211
7.1.1. Строение атомов. Изотопы	211
7.1.2. Свойства атомов	213
7.2. Простые вещества	213
7.2.1. Получение	213

7.2.2. Физические свойства	214
7.2.3. Химические свойства	215
7.3. Соединения	216
7.3.1. Водородные соединения	216
7.3.2. Кислородные соединения	217
7.3.3. Халькогениды металлов	220
7.4. Особенности химии кислорода	220
7.4.1. Простое вещество	220
7.4.2. Водородные соединения	222
7.4.3. Фториды кислорода	225
7.5. Особенности химии серы	226
7.5.1. Простое вещество	226
7.5.2. Водородные соединения	228
7.5.3. Кислородные соединения	232
7.5.4. Галогениды	240
7.6. Элементы группы VIA в природе и технике	241
7.6.1. Природные формы	241
7.6.2. История открытия	242
7.6.3. Применение	243
7.6.4. Биологическое значение	244
8. Элементы группы VIIA (17): F, Cl, Br, I, At, Ts	249
8.1. Общая характеристика	249
8.1.1. Строение атомов. Изотопы	249
8.1.2. Свойства атомов	249
8.2. Простые вещества	251
8.2.1. Получение	251
8.2.2. Физические свойства	252
8.2.3. Химические свойства	254
8.3. Соединения	258
8.3.1. Водородные соединения	258
8.3.2. Кислородные соединения	261
8.3.3. Межгалогенные соединения	267
8.4. Особенности химии фтора	268
8.4.1. Свойства атома и молекулы	268
8.4.2. Простое вещество	268
8.4.3. Атомарный фтор	269
8.4.4. Фтороводород	274
8.5. Галогены в природе и технике	275
8.5.1. Природные формы	275
8.5.2. История открытия	276
8.5.3. Применение	278
8.5.4. Биологическое значение	279
9. Элементы группы VIIIA (18): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og	284
9.1. Общая характеристика	284

9.1.1. Строение атомов. Изотопы	284
9.1.2. Свойства атомов	286
9.2. Простые вещества	286
9.2.1. Получение	286
9.2.2. Физические свойства	286
9.2.3. Химические свойства	288
9.3. Соединения	290
9.3.1. Соединения с фтором	290
9.3.2. Соединения с кислородом	293
9.4. Благородные газы в природе и технике	293
9.4.1. Природные формы	293
9.4.2. История открытия	294
9.4.3. Применение	295
9.4.4. Биологическое значение	296
Химия <i>d</i>-элементов	299
10. Элементы группы IIIB (3): Sc, Y, La, Ac	300
10.1. Общая характеристика	300
10.1.1. Строение атомов. Изотопы	300
10.1.2. Свойства атомов	301
10.2. Простые вещества	301
10.2.1. Получение	301
10.2.2. Физические свойства	302
10.2.3. Химические свойства	303
10.3. Соединения	303
10.3.1. Кислородные соединения	303
10.3.2. Соли	304
10.3.3. Комплексные соединения	304
10.4. Элементы группы IIIB в природе и технике	305
10.4.1. Природные формы	305
10.4.2. История открытия	305
10.4.3. Применение	306
10.4.4. Биологическое значение	307
11. Элементы группы IVB (4): Ti, Zr, Hf, Rf	308
11.1. Общая характеристика	308
11.1.1. Строение атомов. Изотопы	308
11.1.2. Свойства атомов	309
11.2. Простые вещества	309
11.2.1. Получение	309
11.2.2. Физические свойства	310
11.2.3. Химические свойства	311
11.3. Соединения	313
11.3.1. Кислородные соединения	313

11.3.2. Галогениды	316
11.3.3. Комплексные соединения	318
11.4. Элементы группы IVБ в природе и технике	321
11.4.1. Природные формы	321
11.4.2. История открытия	321
11.4.3. Применение	323
11.4.4. Биологическое значение	323
12. Элементы группы VB (15): V, Nb, Ta, Db	325
12.1. Общая характеристика	325
12.1.1. Строение атомов. Изотопы	325
12.1.2. Свойства атомов	325
12.2. Простые вещества	327
12.2.1. Получение	327
12.2.2. Физические свойства	327
12.2.3. Химические свойства	328
12.3. Соединения	329
12.3.1. Кислородные соединения	329
12.3.2. Химия водных растворов	332
12.3.3. Галогениды	334
12.3.4. Комплексные соединения	336
12.4. Элементы группы VB в природе и технике	339
12.4.1. Природные формы	339
12.4.2. История открытия	340
12.4.3. Применение	341
12.4.4. Биологическое значение	342
13. Элементы группы VIБ (6): Cr, Mo, W, Sg	344
13.1. Общая характеристика	344
13.1.1. Строение атомов. Изотопы	344
13.1.2. Свойства атомов	345
13.2. Простые вещества	345
13.2.1. Получение	345
13.2.2. Физические свойства	346
13.2.3. Химические свойства	346
13.3. Соединения	347
13.3.1. Кислородные соединения	347
13.3.2. Галогениды	352
13.3.3. Сульфиды	354
13.3.4. Комплексные соединения	355
13.4. Элементы группы VIБ в природе и технике	358
13.4.1. Природные формы	358
13.4.2. История открытия	359
13.4.3. Применение	360
13.4.4. Биологическое значение	360
14. Элементы группы VIIБ (7): Mn, Tc, Re, Bh	363
14.1. Общая характеристика	363

14.1.1. Строение атомов. Изотопы	363
14.1.2. Свойства атомов	363
14.2. Простые вещества	364
14.2.1. Получение	364
14.2.2. Физические свойства	365
14.2.3. Химические свойства	365
14.3. Соединения	368
14.3.1. Кислородные соединения	368
14.3.2. Сульфиды	372
14.3.3. Комплексные соединения	373
14.3.4. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца	375
14.4. Элементы группы VIIБ в природе и технике	377
14.4.1. Природные формы	377
14.4.2. История открытия	377
14.4.3. Применение	378
14.4.4. Биологическое значение	378
15. Элементы групп VIIIБ (8–10): Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt, Ds	381
15.1. Общая характеристика	381
15.1.1. Строение атомов. Изотопы	381
15.1.2. Свойства атомов	383
15.2. Простые вещества	384
15.2.1. Получение	384
15.2.2. Физические свойства	387
15.2.3. Химические свойства	389
15.3. Соединения	391
15.3.1. Кислородные соединения	391
15.3.2. Комплексные соединения	392
15.4. Семейство железа	393
15.4.1. Простые вещества	393
15.4.2. Оксиды и гидроксиды	395
15.4.3. Соли	398
15.4.4. Комплексные соединения	401
15.5. Платиновые металлы	409
15.5.1. Простые вещества	409
15.5.2. Оксиды и гидроксиды	410
15.5.3. Галогениды	413
15.5.4. Комплексные соединения	414
15.6. Элементы группы VIIIБ в природе и технике	418
15.6.1. Природные формы	418
15.6.2. История открытия	419
15.6.3. Применение	420
15.6.4. Биологическое значение	421

16. Элементы группы IB (11): Cu, Ag, Au, Rg	424
16.1. Общая характеристика	424
16.1.1. Строение атомов. Изотопы	424
16.1.2. Свойства атомов	426
16.2. Простые вещества	427
16.2.1. Получение	427
16.2.2. Физические свойства	428
16.2.3. Химические свойства	429
16.3. Соединения	430
16.3.1. Соединения с кислородом	430
16.3.2. Соли	434
16.3.3. Галогениды	436
16.3.4. Соединения с неметаллами	440
16.3.5. Комплексы	441
16.4. Элементы группы IB в природе и технике	445
16.4.1. Природные формы	445
16.4.2. История открытия	445
16.4.3. Применение	446
16.4.4. Биологическая активность	446
17. Элементы группы IIB (12): Zn, Cd, Hg, Cn	449
17.1. Общая характеристика	449
17.1.1. Строение атомов. Изотопы	449
17.1.2. Свойства атомов	450
17.2. Простые вещества	451
17.2.1. Получение	451
17.2.2. Физические свойства	452
17.2.3. Химические свойства	453
17.3. Соединения	455
17.3.1. Кислородные соединения	455
17.3.2. Сульфиды	457
17.3.3. Галогениды	459
17.3.4. Соли	462
17.3.5. Комплексы	464
17.4. Элементы группы IIB в природе и технике	468
17.4.1. Природные формы	468
17.4.2. История открытия	468
17.4.3. Применение	469
17.4.4. Биологическое значение	470
Химия <i>f</i>-элементов	473
18. Лантаниды и актиниды	474
18.1. Общая характеристика	474
18.1.1. Строение атомов	474
18.1.2. Специфика изучения радиоактивных актинидов ...	478

18.2. Общие закономерности в свойствах f -элементов	480
18.2.1. Закономерности в изменении степеней окисления	480
18.2.2. Изовалентная аналогия и актинидная концепция	482
18.2.3. Лантанидное и актинидное сжатие	485
18.2.4. Тетрад-эффект	487
18.3. Простые вещества	489
18.3.1. Получение	489
18.3.2. Физические свойства	492
18.3.3. Химические свойства	492
18.4. Соединения Ln(II), Ln(III), Ln(IV) и An(II), An(III), An(IV)	493
18.4.1. Кислородные соединения	493
18.4.2. Галогениды	497
18.4.3. Соли	506
18.4.4. Поведение в водных растворах	510
18.4.5. Комплексные соединения	516
18.4.6. Металлоорганические соединения	522
18.5. Соединения актинидов в высоких степенях окисления ..	526
18.5.1. Кислородные соединения	526
18.5.2. Галогениды	527
18.5.3. Поведение в водных растворах	529
18.6. Лантаниды и актиниды в природе и технике	534
18.6.1. Природные формы	534
18.6.2. История открытия лантанидов	536
18.6.3. История открытия и синтеза актинидов	539
18.6.4. Применение	540
18.6.5. Биологическое значение	543

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*. Технический редактор *Т. Ю. Федорова*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано к использованию 05.10.21.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

(ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА)

БЛОЧНЫЙ ВАРИАНТ

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

В авторском коллективе – опытные преподаватели Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА и химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Химия элементов – фундамент химического образования. Усвоение этих основ необходимо при изучении любой области химии и многих родственных дисциплин. Этот материал студенты изучают, как правило, на первом курсе.

Структура учебного пособия следует классическому подходу, в основе которого периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Материал сгруппирован по блокам элементов: s-элементы, p-элементы, d-элементы, f-элементы. В каждой главе рассматривается химия элементов, относящихся к одной группе Периодической системы. Каждая глава заканчивается заданиями, ответы на которые можно найти в представленном в учебнике материале или при использовании дополнительных источников информации.

Для студентов химических, химико-технологических и технических вузов.

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
академика РАН А. Ю. Цивадзе

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ЭХРН)

Li, K, Rb, Ba, Sr, Ca, Na, Ce, Mg, Be, Al, Ti, Mn, V, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Шкала электроотрицательности по Оллреду и Рохову

Элемент	Электро- отрицательность	Элемент	Электро- отрицательность
Fr	0,86	Ag	1,42
Cs	0,86	Ru	1,42
Rb	0,89	Hg	1,44
K	0,91	Pt	1,44
Na	0,93	Tl	1,44
Ra	0,97	Rh	1,45
Ba	0,97	V	1,45
Li	0,97	Cd	1,46
Sr	0,99	Re	1,46
Ac	1,00	Al	1,47
Ca	1,04	Be	1,47
La	1,08	In	1,49
Y	1,11	Os	1,52
Sc	1,20	Ir	1,55
Zr	1,22	Pb	1,55
Hf	1,23	Cr	1,56
Nb	1,23	Mn	1,60
Mg	1,23	Fe	1,64
Mo	1,30	Zn	1,66
Ti	1,32	Bi	1,67
Ta	1,33	Co	1,70
Pd	1,35	Sn	1,72
Tc	1,36	Ni	1,75
W	1,40	Cu	1,75
Au	1,42	Po	1,76

Окончание

Элемент	Электро- отрицательность	Элемент	Электро- отрицательность
Ga	1,82	Se	2,48
Sb	1,82	C	2,50
At	1,90	S	2,60
B	2,01	Br	2,74
Te	2,02	Cl	2,83
Ge	2,02	Kr	2,94
Rn	2,06	N	3,07
H	2,10	Ar	3,20
As	2,11	O	3,50
I	2,21	F	4,10
Si	2,25	Ne	4,84
P	2,32	He	5,50
Xe	2,40		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Кристаллические и ионные радиусы элементовСокращения: HS — высокоспиновый комплекс (от англ. *high spin*),LS — низкоспиновый комплекс (от англ. *low spin*)

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристал- лический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Ag	1	II		0,81	0,67
		IV		1,14	1
		IV		1,16	1,02
		V		1,23	1,09
		VI		1,29	1,15
		VII		1,36	1,22
		VIII		1,42	1,28
	2	IV		0,93	0,79
		VI		1,08	0,94
	3	IV		0,81	0,67
		VI		0,89	0,75

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Al	3	IV		0,53	0,39
		V		0,62	0,48
		VI		0,675	0,535
As	3	VI		0,72	0,58
	5	IV		0,475	0,335
		VI		0,6	0,46
Au	1	VI		1,51	1,37
	3	IV		0,82	0,68
		VI		0,99	0,85
	5	VI		0,71	0,57
B	3	III		0,15	0,01
		IV		0,25	0,11
		VI		0,41	0,27
Ba	2	VI		1,49	1,35
		VII		1,52	1,38
		VIII		1,56	1,42
		IX		1,61	1,47
		X		1,66	1,52
		XI		1,71	1,57
		XII		1,75	1,61
Be	2	III		0,3	0,16
		IV		0,41	0,27
		VI		0,59	0,45
Bi	3	V		1,1	0,96
		VI		1,17	1,03
		VIII		1,31	1,17
	5	VI		0,9	0,76
Br	-1	VI		1,82	1,96
	3	IV		0,73	0,59
	5	III		0,45	0,31
	7	IV		0,39	0,25
		VI		0,53	0,39

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
C	4	III		0,06	–0,08
		IV		0,29	0,15
		VI		0,3	0,16
Ca	2	VI		1,14	1
		VII		1,2	1,06
		VIII		1,26	1,12
		IX		1,32	1,18
		X		1,37	1,23
		XII		1,48	1,34
Cd	2	IV		0,92	0,78
		V		1,01	0,87
		VI		1,09	0,95
		VII		1,17	1,03
		VIII		1,24	1,1
		XII		1,45	1,31
Ce	3	VI		1,15	1,01
		VII		1,21	1,07
		VIII		1,283	1,143
		IX		1,336	1,196
		X		1,39	1,25
		XII		1,48	1,34
	4	VI		1,01	0,87
		VIII		1,11	0,97
		X		1,21	1,07
		XII		1,28	1,14
Cl	–1	VI		1,67	1,81
	5	III		0,26	0,12
	7	IV		0,22	0,08
		VI		0,41	0,27
Co	2	IV	HS	0,72	0,58
		V		0,81	0,67
		VI	HS	0,885	0,745
			LS	0,79	0,65
		VIII		1,04	0,9

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Co	3	VI	LS	0,685	0,545
			HS	0,75	0,61
	4	IV		0,54	0,4
		VI	HS	0,67	0,53
Cr	2	VI	HS	0,94	0,8
			LS	0,87	0,73
	3	VI		0,755	0,615
	4	IV		0,55	0,41
		VI		0,69	0,55
	5	IV		0,485	0,345
		VI		0,63	0,49
		VIII		0,71	0,57
	6	IV		0,4	0,26
		VI		0,58	0,44
Cs	1	VI		1,81	1,67
		VIII		1,88	1,74
		IX		1,92	1,78
		X		1,95	1,81
		XI		1,99	1,85
		XII		2,02	1,88
Cu	1	II		0,6	0,46
		IV		0,74	0,6
		VI		0,91	0,77
	2	IV		0,71	0,57
		IV		0,71	0,57
		V		0,79	0,65
		VI		0,87	0,73
	3	VI	LS	0,68	0,54
F	-1	II		1,145	1,285
		III		1,16	1,3
		IV		1,17	1,31
		VI		1,19	1,33
	7	VI		0,22	0,08

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Fe	2	IV	HS	0,77	0,63
		IV	HS	0,78	0,64
		VI	LS	0,75	0,61
			HS	0,92	0,78
		VIII	HS	1,06	0,92
	3	IV	HS	0,63	0,49
		V		0,72	0,58
		VI	HS	0,785	0,645
			LS	0,69	0,55
		VIII	HS	0,92	0,78
	4	VI		0,725	0,585
	6	IV		0,39	0,25
Ga	3	IV		0,61	0,47
		V		0,69	0,55
		VI		0,76	0,62
Gd	3	VI		1,078	0,938
		VII		1,14	1
		VIII		1,193	1,053
		IX		1,247	1,107
Ge	2	VI		0,87	0,73
	4	IV		0,53	0,39
		VI		0,67	0,53
H	1	I		-0,24	-0,38
		II		-0,04	-0,18
Hf	4	IV		0,72	0,58
		VI		0,85	0,71
		VII		0,9	0,76
		VIII		0,97	0,83
Hg	1	III		1,11	0,97
		VI		1,33	1,19
	2	II		0,83	0,69
		IV		1,1	0,96
		VI		1,16	1,02
		VIII		1,28	1,14

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Ho	3	VI		1,041	0,901
		VIII		1,155	1,015
		IX		1,212	1,072
		X		1,26	1,12
I	-1	VI		2,06	2,2
	5	III		0,58	0,44
		VI		1,09	0,95
	7	IV		0,56	0,42
		VI		0,67	0,53
In	3	IV		0,76	0,62
		VI		0,94	0,8
		VIII		1,06	0,92
Ir	3	VI		0,82	0,68
	4	VI		0,765	0,625
	5	VI		0,71	0,57
K	1	IV		1,51	1,37
		VI		1,52	1,38
		VII		1,6	1,46
		VIII		1,65	1,51
		IX		1,69	1,55
		X		1,73	1,59
		XII		1,78	1,64
La	3	VI		1,172	1,032
		VII		1,24	1,1
		VIII		1,3	1,16
		IX		1,356	1,216
		X		1,41	1,27
		XII		1,5	1,36
Li	1	IV		0,73	0,59
		VI		0,9	0,76
		VIII		1,06	0,92
Mg	2	IV		0,71	0,57
		V		0,8	0,66
		VI		0,86	0,72
		VIII		1,03	0,89

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Mn	2	IV	HS	0,8	0,66
		V	HS	0,89	0,75
		VI	LS	0,81	0,67
			HS	0,97	0,83
		VII	HS	1,04	0,9
		VIII		1,1	0,96
	3	V		0,72	0,58
		VI	LS	0,72	0,58
			HS	0,785	0,645
		IV		0,53	0,39
	4	VI		0,67	0,53
		IV		0,47	0,33
	5	IV		0,395	0,255
	6	IV		0,39	0,25
		VI		0,6	0,46
Mo	3	VI		0,83	0,69
	4	VI		0,79	0,65
	5	IV		0,6	0,46
		VI		0,75	0,61
	6	IV		0,55	0,41
		V		0,64	0,5
		VI		0,73	0,59
		VII		0,87	0,73
N	-3	IV		1,32	1,46
	3	VI		0,3	0,16
	5	III		0,044	-0,104
		VI		0,27	0,13
Na	1	IV		1,13	0,99
		V		1,14	1
		VI		1,16	1,02
		VII		1,26	1,12
		VIII		1,32	1,18
		IX		1,38	1,24
		XII		1,53	1,39

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Nb	3	VI		0,86	0,72
	4	VI		0,82	0,68
		VIII		0,93	0,79
	5	IV		0,62	0,48
		VI		0,78	0,64
		VII		0,83	0,69
		VIII		0,88	0,74
Nd	2	VIII		1,43	1,29
		IX		1,49	1,35
	3	VI		1,123	0,983
		VIII		1,249	1,109
		IX		1,303	1,163
		XII		1,41	1,27
Ni	2	IV		0,69	0,55
		IV		0,63	0,49
		V		0,77	0,63
		VI		0,83	0,69
	3	VI	LS	0,7	0,56
			HS	0,74	0,6
	4	VI	LS	0,62	0,48
O	-2	II		1,21	1,35
		III		1,22	1,36
		IV		1,24	1,38
		VI		1,26	1,4
		VIII		1,28	1,42
Os	4	VI		0,77	0,63
	5	VI		0,715	0,575
	6	V		0,63	0,49
		VI		0,685	0,545
	7	VI		0,665	0,525
	8	IV		0,53	0,39
P	3	VI		0,58	0,44
	5	IV		0,31	0,17
		V		0,43	0,29
		VI		0,52	0,38

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Pb	2	IV		1,12	0,98
		VI		1,33	1,19
		VII		1,37	1,23
		VIII		1,43	1,29
		IX		1,49	1,35
		X		1,54	1,4
		XI		1,59	1,45
		XII		1,63	1,49
	4	IV		0,79	0,65
		V		0,87	0,73
		VI		0,915	0,775
		VIII		1,08	0,94
Pd	1	II		0,73	0,59
	2	IV		0,78	0,64
		VI		1	0,86
	3	VI		0,9	0,76
	4	VI		0,755	0,615
Pr	3	VI		1,13	0,99
		VIII		1,266	1,126
		IX		1,319	1,179
	4	VI		0,99	0,85
		VIII		1,1	0,96
Pt	2	IV		0,74	0,6
		VI		0,94	0,8
	4	VI		0,765	0,625
	5	VI		0,71	0,57
Rb	1	VI		1,66	1,52
		VII		1,7	1,56
		VIII		1,75	1,61
		IX		1,77	1,63
		X		1,8	1,66
		XI		1,83	1,69
		XII		1,86	1,72
		XIV		1,97	1,83

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Re	4	VI		0,77	0,63
	5	VI		0,72	0,58
	6	VI		0,69	0,55
	7	IV		0,52	0,38
		VI		0,67	0,53
Rh	3	VI		0,805	0,665
	4	VI		0,74	0,6
	5	VI		0,69	0,55
Ru	3	VI		0,82	0,68
	4	VI		0,76	0,62
	5	VI		0,705	0,565
	7	IV		0,52	0,38
	8	IV		0,5	0,36
S	-2	VI		1,7	1,84
	4	VI		0,51	0,37
	6	IV		0,26	0,12
		VI		0,43	0,29
Sb	3	IV		0,9	0,76
		V		0,94	0,8
		VI		0,9	0,76
	5	VI		0,74	0,6
Sc	3	VI		0,885	0,745
		VIII		1,01	0,87
Se	-2	VI		1,84	1,98
	4	VI		0,64	0,5
	6	IV		0,42	0,28
		VI		0,56	0,42
Si	4	IV		0,4	0,26
		VI		0,54	0,4
Sn	4	IV		0,69	0,55
		V		0,76	0,62
		VI		0,83	0,69
		VII		0,89	0,75
		VIII		0,95	0,81

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Sr	2	VI		1,32	1,18
		VII		1,35	1,21
		VIII		1,4	1,26
		IX		1,45	1,31
		X		1,5	1,36
		XII		1,58	1,44
Ta	3	VI		0,86	0,72
	4	VI		0,82	0,68
	5	VI		0,78	0,64
		VII		0,83	0,69
		VIII		0,88	0,74
Tc	4	VI		0,785	0,645
	5	VI		0,74	0,6
	7	IV		0,51	0,37
		VI		0,7	0,56
Te	-2	VI		2,07	2,21
	4	III		0,66	0,52
		IV		0,8	0,66
		VI		1,11	0,97
	6	IV		0,57	0,43
		VI		0,7	0,56
Ti	2	VI		1	0,86
	3	VI		0,81	0,67
	4	IV		0,56	0,42
		V		0,65	0,51
		VI		0,745	0,605
		VIII		0,88	0,74
Tl	1	VI		1,64	1,5
		VIII		1,73	1,59
		XII		1,84	1,7
	3	IV		0,89	0,75
		VI		1,025	0,885
		VIII		1,12	0,98

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
U	3	VI		1,165	1,025
	4	VI		1,03	0,89
		VII		1,09	0,95
		VIII		1,14	1
		IX		1,19	1,05
		XII		1,31	1,17
	5	VI		0,9	0,76
		VII		0,98	0,84
	6	II		0,59	0,45
		IV		0,66	0,52
		VI		0,87	0,73
		VII		0,95	0,81
		VIII		1	0,86
V	2	VI		0,93	0,79
	3	VI		0,78	0,64
	4	V		0,67	0,53
		VI		0,72	0,58
		VIII		0,86	0,72
	5	IV		0,495	0,355
		V		0,6	0,46
		VI		0,68	0,54
W	4	VI		0,8	0,66
	5	VI		0,76	0,62
	6	IV		0,56	0,42
		V		0,65	0,51
		VI		0,74	0,6
Xe	8	IV		0,54	0,4
		VI		0,62	0,48
Y	3	VI		1,04	0,9
		VII		1,1	0,96
		VIII		1,159	1,019
		IX		1,215	1,075
		VIII		1,125	0,985
		IX		1,182	1,042

Окончание

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Zn	2	IV		0,74	0,6
		V		0,82	0,68
		VI		0,88	0,74
		VIII		1,04	0,9
Zr	4	IV		0,73	0,59
		V		0,8	0,66
		VI		0,86	0,72
		VII		0,92	0,78
		VIII		0,98	0,84
		IX		1,03	0,89

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

**Константы кислотности кислотно-основных пар
в водном растворе при 298,15 К**

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
$\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AgOH}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{AlOH}^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$
$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / [\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{Be}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{BeOH}^+$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CdOH}^+$	$2,40 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CoOH}^+$	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CrOH}^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CuOH}^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{FeOH}^+$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{FeOH}^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
HBrO/BrO^-	$2,06 \cdot 10^{-9}$
$\text{HBrO}_3/\text{BrO}_3^-$	$2,00 \cdot 10^{-1}$
HCN/CN^-	$4,93 \cdot 10^{-10}$
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$4,27 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$1,78 \cdot 10^{-4}$
HClO/ClO^-	$2,82 \cdot 10^{-8}$
$\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$1,07 \cdot 10^{-2}$
HF/F^-	$6,67 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{F}_2/\text{HF}_2^-$	$2,63 \cdot 10^{-3}$
$\text{HIO}_3/\text{IO}_3^-$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
HN_3/N_3^-	$1,90 \cdot 10^{-5}$
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	$5,13 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	$2,38 \cdot 10^{-12}$
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)/\text{PH}_2\text{O}_2^-$	$7,94 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2(\text{PHO}_3)/\text{H}(\text{PHO}_3)^-$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	$1,05 \cdot 10^{-7}$
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
$\text{HSe}^-/\text{Se}^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{Se}/\text{HSe}^-$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_3^{2-}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$

Окончание

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
$\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{HSeO}_3^-$	$2,45 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$1,58 \cdot 10^{-10}$
$\text{HTe}^-/\text{Te}^{2-}$	$6,76 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{Te}/\text{HTe}^-$	$2,29 \cdot 10^{-3}$
$\text{Hg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HgOH}^+$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MgOH}^+$	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MnOH}^+$	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,89 \cdot 10^{-9}$
$\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,35 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ni}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NiOH}^+$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
$\text{Pb}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{PbOH}^+$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_3^-$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SnOH}^+$	$7,94 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ZnOH}^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

Произведения растворимости (ПР) малорастворимых сильных электролитов в водном растворе при 298,15 К

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Hg_2Br_2	$7,9 \cdot 10^{-23}$
AgBrO_3	$5,8 \cdot 10^{-5}$	Hg_2Cl_2	$1,5 \cdot 10^{-18}$
Ag_2CO_3	$8,7 \cdot 10^{-12}$	Hg_2I_2	$5,4 \cdot 10^{-29}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	KIO_4	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Li_2CO_3	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$
AgI	$2,3 \cdot 10^{-16}$	Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$	MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,7 \cdot 10^{-32}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
BaCO_3	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$
BaCrO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
BaSO_4	$1,8 \cdot 10^{-10}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
BaWO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$	PbBr_2	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,0 \cdot 10^{-36}$	PbC_2O_4	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Bi_2S_3	$8,9 \cdot 10^{-105}$	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CaCO_3	$4,4 \cdot 10^{-9}$	PbCrO_4	$2,8 \cdot 10^{-13}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-16}$
CaWO_4	$1,6 \cdot 10^{-9}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbSO_4	$1,7 \cdot 10^{-8}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$	RaSO_4	$4,3 \cdot 10^{-11}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$
CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$	SrCrO_4	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-30}$	SrSO_4	$2,1 \cdot 10^{-7}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	Tl_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CuCl	$2,2 \cdot 10^{-7}$	TlCl	$1,9 \cdot 10^{-4}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Tl_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	Tl_2S	$3,0 \cdot 10^{-9}$

Окончание

Вещество	ПР	Вещество	ПР
CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$	Tl ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.

Стандартные потенциалы E° окислительно-восстановительных пар (водный раствор, 298,15 К)

Сокращения: кисл. — кислотная среда; нейтр. — нейтральная среда; щел. — щелочная среда; **ОФ** — окисленная форма; **ВФ** — восстановленная форма

ОФ/ВФ	E° , В
Ag ⁺ /Ag	+0,80 (кисл.)
[Ag(CN) ₂] ⁻ /Ag, CN ⁻	-0,43 (щел.)
Al ³⁺ /Al	-1,70 (кисл.)
Al(OH) ₃ /Al	-1,49 (нейтр., pH 6)
[Al(OH) ₄] ⁻ /Al	-2,34 (щел.)
At ₂ /At ⁻	+0,20 (кисл., щел.)
Au ³⁺ /Au	+1,50 (кисл.)
[Au(CN) ₂] ⁻ /Au, CN ⁻	-0,76 (щел.)
Be ²⁺ /Be	-1,85 (кисл.)
[Be(OH) ₄] ²⁻ /Be	-2,52 (щел.)
Bi ³⁺ /Bi	+0,32 (кисл.)
Bi(OH) ₃ /Bi	-0,38 (щел.)
Br ₂ /Br ⁻	+1,09 (кисл., щел.)
BrO ⁻ /Br ₂	+0,43 (щел.)
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	+1,51 (кисл.)
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	+0,52 (щел.)
CH ₃ CHO/C ₂ H ₅ OH	+0,19 (кисл.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,47 (кисл.)
Ca^{2+}/Ca	-2,86 (кисл.)
Cd^{2+}/Cd	-0,40 (кисл.)
Cl_2/Cl^-	+1,40 (кисл., щел.)
ClO^-/Cl_2	+0,48 (щел.)
ClO^-/Cl_2	+2,14 (кисл.)
$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$	+0,48 (щел.)
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	+0,48 (щел.)
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	+1,47 (кисл.)
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	+1,19 (кисл.)
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	+1,38 (кисл.)
$\text{CoO(OH)}/\text{Co(OH)}_2$	+0,19 (щел.)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,41 (кисл.)
$\text{Cr(OH)}_3/\text{Cr(OH)}_2$	-1,18 (щел.)
$\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$	-0,17 (щел.)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1,33 (кисл.)
Cu^{2+}/Cu	+0,34 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$	+0,21 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Br}^-/\text{CuBr}$	+0,66 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{CN}^-/[\text{Cu(CN)}_2]^-$	+1,11 (щел.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^-/\text{CuCl}$	+0,55 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^-/[\text{CuCl}_2]^-$	+0,49 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}$	+0,86 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/[\text{CuI}_2]^-$	+0,69 (кисл.)
$[\text{Cu(NH}_3)_2]^+/\text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,12 (щел.)
$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,07 (щел.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	+0,47 (кисл.)
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	-0,37 (щел.)
Fe^{2+}/Fe	-0,44 (кисл.)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77 (кисл.)
$\text{FeO}(\text{OH})/\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,67 (щел.)
F_2/F^-	+2,87 (щел.)
F_2/HF	+3,09 (кисл.)
H^+/H_2	$\pm 0,00$ (кисл.)
H^+/H_2	-0,42 (нейтр., pH 7)
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	-0,83 (щел.)
$\text{H}_2, \text{Ca}^{2+}/\text{CaH}_2$	-2,16 (кисл.)
HBrO/Br_2	+1,57 (кисл.)
HClO/Cl_2	+1,63 (кисл.)
$\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$	+0,88 (щел.)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,76 (кисл.)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$	+0,94 (щел.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$	-0,39 (кисл.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2(\text{PHO}_3)$	-0,28 (кисл.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}$	-0,38 (кисл.)
HSO_3^-/S	+0,48 (кисл.)
Hg^{2+}/Hg	+0,85 (кисл.)
$\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$	+0,66 (кисл.)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-$	+0,27 (кисл.)
$[\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}, \text{I}^-$	-0,04 (кисл.)
$[\text{I}(\text{I}_2)]^-/\text{I}^-$	+0,54 (кисл., щел.)
I_2/I^-	+0,54 (кисл., щел.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
IO_3^-/I^-	+1,08 (кисл.)
IO_3^-/I^-	+0,25 (щел.)
IO_3^-/I_2	+1,19 (кисл.)
IO_3^-/I_2	+0,20 (щел.)
Mg^{2+}/Mg	-2,37 (кисл.)
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$	-2,69 (щел.)
$\text{MnO}(\text{OH})/\text{Mn}(\text{OH})_2$	+0,17 (щел.)
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	+1,24 (кисл.)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+0,62 (нейтр., pH 8)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+1,73 (нейтр., pH 6)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,56 (щел.)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,53 (кисл.)
N_2/NH_4^+	+0,27 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,74 (щел.)
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1,12 (щел.)
$\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+$	-1,87 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3,04 (щел.)
NO_2^-/NO	+1,20 (кисл.)
NO_2^-/NO	-0,45 (щел.)
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$	+0,16 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	+0,93 (кисл.)
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+0,01 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,12 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	+0,88 (кисл.)
NO_3^-/NO	+0,96 (кисл.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$	+0,77 (кисл.)
Na^+/Na	-2,71 (кисл., щел.)
$\text{Na}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+$	+2,86 (кисл.)
$\text{Na}_2\text{O}_2/\text{OH}^-, \text{Na}^+$	+1,20 (щел.)
$\text{NaBiO}_3/\text{Bi}(\text{OH})_3, \text{Na}^+$	+0,37 (щел.)
$\text{NaBiO}_3/\text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$	+1,81 (кисл.)
Ni^{2+}/Ni	-0,23 (кисл.)
$\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}^{2+}$	+2,25 (кисл.)
$\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$	+0,78 (щел.)
O_2/HO_2^-	-0,08 (щел.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,23 (кисл.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	+0,69 (кисл.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	-0,13 (щел.)
Pb^{2+}/Pb	-0,13 (кисл.)
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	+1,46 (кисл.)
$\text{PbO}_2/[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	+0,19 (щел.)
$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4/\text{Pb}^{2+}$	+2,16 (кисл.)
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}$	+0,14 (кисл.)
S/S^{2-}	-0,44 (щел.)
SO_2/S	+0,45 (кисл.)
$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,39 (кисл.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	-0,66 (щел.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	+0,58 (кисл.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	-0,59 (щел.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	+0,31 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$	+0,35 (кисл.)

Окончание

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$	-0,75 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	+0,15 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	-0,67 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	+0,16 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	-1,50 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,93 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,10 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,28 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cu}^{2+}/\text{CuS}$	+0,42 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}, \text{Fe}^{3+}/\text{FeS}$	+0,33 (кисл.)
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,02 нейтр.
$\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	+1,96 (кисл.)
$\text{SO}_3\text{S}^{2-}/\text{S}$	+0,51 (кисл.)
Sn^{2+}/Sn	-0,14 (кисл.)
$[\text{SnCl}_3]^-/\text{Sn}, \text{Cl}^-$	-0,20 (кисл.)
$[\text{SnCl}_6]^{2-}/[\text{SnCl}_3]^-$	+0,14 (кисл.)
SnO_2/Sn	-0,12 (кисл.)
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-/\text{Sn}$	-0,90 (щел.)
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}/[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	-0,96 (щел.)
$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	+1,28 (кисл.)
Zn^{2+}/Zn	-0,76 (кисл.)
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}, \text{NH}_3$	-1,03 (щел.)
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}$	-1,26 (щел.)

ПРИЛОЖЕНИЕ 7.

**Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298,15)$,
стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298,15)$
некоторых неорганических веществ и стандартные
энтропии S° при 298,15 К**

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15)$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15)$, кДж/моль	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль · К)
Ag (крист.)	0	0	42,55
AgBr (крист.)	-100,7	-97,2	107,1
AgCl (крист.)	-127,1	-109,8	96,1
AgCN (крист.)	145,9	156,9	107,2
AgI (крист.)	-61,9	-66,4	115,5
AgNO ₃ (крист.)	-124,5	-33,6	140,9
Ag ₂ O (крист.)	-31,1	-11,3	121,0
Ag ₂ SO ₄ (крист.)	-717,2	-619,6	199,8
Al (крист.)	0	0	28,34
AlCl ₃ (крист.)	-704,2	-628,6	109,3
AlF ₃ (крист.)	-1510,4	-1431,1	66,5
AlI ₃ (крист.)	-307,9	-304,1	190
AlBr ₃ (крист.)	-513,88	-490,60	180,25
Al ₂ O ₃ (крист.)	-1675,7	-1582,3	50,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	-3441,8	-3100,9	239,2
As (крист.)	0	0	35,61
AsCl ₃ (ж)	-315,5	-268,4	212,5
AsF ₃ (ж)	-956,9	-909,6	181,2
AsH ₃ (г)	66,4	68,9	222,97
AsI ₃ (крист.)	-64,9	-65,8	213,0
As ₄ O ₆ (крист.)	-1334,7	-1176,4	233
As ₂ O ₅ (крист.)	-926,4	-783,8	105,4

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
As ₂ S ₃ (крист.)	–159,0	–158,0	164
Au (крист.)	0	0	47,4
AuBr ₃ (крист.)	–54	–18,0	155
AuCl (крист.)	–36,4	–14,6	85,9
AuCl ₃ (крист.)	–118	–54	164
AuF ₃ (крист.)	–431,4	–	–
Au(OH) ₃ (крист.)	–477,8	–349,8	121
Au ₂ O ₃ (крист.)	–13,0	78,7	–
B (крист.)	0	0	5,86
BBr ₃ (ж)	–239,3	–237,5	228
BN (крист.)	–252,6	–226,8	14,8
B(OH) ₃ (крист.)	–1094,2	–968,8	88,7
B ₂ H ₆ (г)	38	90	232
B ₂ O ₃ (крист.)	–1272,9	–1193,8	54,0
HBO ₂ (крист.)	–803,8	–736,1	49
Ba (крист.)	0	0	62,5
BaCO ₃ (крист.)	–1211	–1132,2	112,1
BaCl ₂ (крист.)	–844,0	–795,7	123,7
BaCl ₂ · 2H ₂ O (крист.)	–1446,4	–1282,9	203,3
BaCrO ₄ (крист.)	–1428,8	–1332	172,01
Ba(NO ₃) ₂ (крист.)	–978,6	–783,2	213,8
BaO (крист.)	–548	–520	72,0
BaO ₂ (крист.)	–623	–	–
Ba(OH) ₂ (крист.)	–941	–855	109
BaS (крист.)	–456	–451	78,4

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
BaSO ₄ (крист.)	–1458,9	–1347,9	132,2
BaSiO ₃ (крист.)	–1617	–1534	109,6
Be (крист.)	0	0	9,50
BeCO ₃ (крист.)	–1046	–965	52
BeCl ₂ (крист.)	–496,2	–449,5	75,8
BeF ₂ (крист.)	–1027,3	–979,9	53,3
BeO (крист.)	–609,2	–579,9	13,77
Be(OH) ₂ (крист.)	–905,8	–816,5	45,56
BeSO ₄ (крист.)	–1201,2	–1089,8	77,9
Be ₂ C (крист.)	–117,2	–	–
Be ₃ N ₂ (крист.)	–587,9	–532,5	34,3
Bi (крист.)	0	0	56,9
BiCl ₃ (крист.)	–378,7	–313,1	172
Bi ₂ S ₃ (крист.)	–155,6	–152,9	200
Bi ₂ O ₃ (крист.)	–577,8	–497,3	151,5
Bi(OH) ₃ (крист.)	–712,1	–	–
Br ₂ (г)	30,91	3,13	245,37
Br ₂ (ж)	0	0	152,2
HBr (г)	–36,3	–53,3	198,59
C (крист., алмаз)	1,83	2,83	2,37
C (крист., графит)	0	0	5,74
CCl ₄ (г)	–102,9	–60,7	309,9
CCl ₄ (ж)	–135,4	–64,6	214,4
CF ₄ (г)	–933,0	–888,4	261,37
CHCl ₃ (г)	–101,3	–68,6	295,9

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
CO (г)	–110,52	–137,14	197,54
CO ₂ (г)	–393,51	–394,38	213,67
COCl ₂ (г)	–221	–207	284
HCN (г)	134,7	124,3	201,71
HNCS (г)	127,61	112,89	248,03
Ca (крист.)	0	0	41,6(63)
CaC ₂ (крист.)	–60	–65	70,0
CaCl ₂ (крист.)	–795,9	–749,4	108,4
CaCO ₃ (крист.)	–1206,8	–1128,4	91,7
CaF ₂ (крист.)	–1220,9	–1168,5	68,5
Ca(OH) ₂ (крист.)	–985,1	–897,1	83,4
CaHPO ₄ (крист.)	–1808,6	–1675,4	111,4
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (крист.)	–3114,6	–2811,8	189,5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (крист.)	–4120,8	–3885,0	236,0
Ca(NO ₃) ₂ (крист.)	–938,8	–743,5	193,3
CaO (крист.)	–635,1	–603,5	38,1
CaS (крист.)	–476,98	–471,93	56,61
CaSO ₄ (крист.)	–1436,3	–1323,9	106,7
Cd (крист.)	0	0	51,76
CdCl ₂ (крист.)	–390,8	–343,2	115,3
CdO (крист.)	–259,0	–229,3	54,8
CdSO ₄ (крист.)	–934,41	–823,88	123,05
CdS (крист.)	–157	–153,2	71,1
HCl (г)	–92,31	–95,30	186,79
HClO ₄ (ж)	–34,9	84,0	188,3

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
ClO ₂ (г)	104,60	122,34	257,02
Cl ₂ O (г)	75,73	93,40	266,23
Co (крист.)	0	0	30,04
CoCl ₂ (крист.)	–310,0	–267,3	109,7
CoO (крист.)	–238,9	–215,1	52,7
CoSO ₄ (крист.)	–867,76	–760,83	113,39
Cr (крист.)	0	0	23,6(64)
CrCl ₃ (крист.)	–570	–501	124,7
Cr ₂ O ₃ (крист.)	–1140,6	–1059,0	81,2
CrO ₃ (крист.)	–590	–513	73,2
CrO ₂ Cl ₂ (г)	–528,9	–492,5	330
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (крист.)	–1807	–	–
Cs (крист.)	0	0	85,23
CsCl (крист.)	–442,44	–414,0	101,17
CsOH (крист.)	–416,6	–372	103
Cs ₂ SO ₄ (крист.)	–1444,3	–1325,0	211,9
Cu (крист.)	0	0	33,1
CuCl (крист.)	–137,3	–120,1	87
CuCl ₂ (крист.)	–205,85	–161,71	108,07
Cu ₂ O (крист.)	–173,2	–150,6	92,9
CuO (крист.)	–162,0	–134,3	42,63
CuS (крист.)	–53,14	–53,58	66,53
Cu ₂ S (крист.)	–79,50	–86,27	120,92
CuSO ₄ (крист.)	–770,9	–661,79	109,2
CuSO ₄ · 5H ₂ O (крист.)	–2279,4	–1880	300

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
F ₂ (г)	0	0	202,7
HF (г)	–273,30	–275,41	173,67
Fe (крист.)	0	0	27,15
FeCl ₂ (крист.)	–341,7	–303,4	118
FeCl ₃ (крист.)	–399,4	–	–
FeCO ₃ (крист.)	–738,15	–665,09	95,40
Fe(CO) ₅ (ж)	–764	–695	338
FeO (крист.)	–265	–244	60,8
Fe(OH) ₂ (крист.)	–562	–479,7	88
Fe(OH) ₃ (крист.)	–827	–699,6	105
Fe ₂ O ₃ (крист.)	–822	–740	87
Fe ₃ O ₄ (крист.)	–1117,13	–1014,17	146,19
FeSO ₄ (крист.)	–927,59	–819,77	107,53
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	–2580	–2253	283
FeS (крист.)	–100,42	–100,78	60,29
FeS ₂ (крист.)	–177,40	–166,05	52,93
Ga (крист.)	0	0	41,09
Ga ₂ O ₃ (крист.)	–1089,10	–998,24	84,98
Ge (крист.)	0	0	31,13
GeCl ₄ (г)	–504,6	–466,0	347,7
GeH ₄ (г)	90,8	113,2	217,1
GeO ₂ (крист.)	–580,2	–521,6	39,7
H ₂ (г)	0	0	130,52
Hg (ж)	0	0	75,9
HgCl ₂ (крист.)	–228,24	–180,90	140,02

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
Hg ₂ Cl ₂ (крист.)	–265,06	–210,81	192,76
HgBr ₂ (крист.)	–169,45	–152,22	170,31
Hg ₂ Br ₂ (крист.)	–207,07	–181,35	217,70
HgI ₂ (крист.)	–105,44	–103,05	184,05
HgO (крист., красн.)	–90,88	–58,65	70,3
HgO (крист., желт.)	–90,46	–58,52	71,3
HgS (крист.)	–59,0	–51,42	82,42
Hg ₂ SO ₄ (крист.)	–744,7	–627,51	200,71
I ₂ (г)	62,43	19,37	260,6
I ₂ (крист.)	0	0	116,1
HI (г)	26,57	1,78	206,48
In (крист.)	0	0	57,82
In ₂ O ₃ (крист.)	–925,92	–831,98	107,95
In ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	–2725,50	–2385,87	302,08
K (крист.)	0	0	64,68
KAl(SO ₄) ₂ (крист.)	–2465,00	–2235	204,50
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O (крист.)	–6063,2	–5143,1	687
KBr (крист.)	–393,5	–380,1	95,9
KBrO ₃ (крист.)	–376,1	–287,0	149,2
KCN (крист.)	–113,4	–101,9	127,8
K ₂ CO ₃ (крист.)	–1150,18	–1064,87	155,52
KCl (крист.)	–436,56	–408,6	82,55
KClO ₃ (крист.)	–389,1	–287,5	142,97
KClO ₄ (крист.)	–427,2	–297,4	151,04
KF (крист.)	–566,1	–536,4	66,5

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
КН (крист.)	–57,82	–34,0	50
КНF ₂ (крист.)	–925,9	–857,8	104,3
КI (крист.)	–327,74	–322,76	106,06
KMnO ₄ (крист.)	–833,9	–734,0	171,7
KNO ₃ (крист.)	–494,5	–394,6	132,9
КОН (крист.)	–424,67	–378,9	78,9
K ₂ CrO ₄ (крист.)	–1407,9	–1299,8	200
K ₂ Cr ₂ O ₇ (крист.)	–2062	–1882	291
K ₂ O (крист.)	–362	–322	96
KO ₂ (крист.)	–283	–238	117
KO ₃ (крист.)	–261	–181	105
K ₂ S (крист.)	–387	–373	113
K ₂ SO ₄ (крист.)	–1439,3	–1321,3	175,6
K ₃ [Fe(CN) ₆] (крист.)	–253,6	–131,5	420,9
K ₄ [Fe(CN) ₆] (крист.)	–600,4	–458,6	419,1
Li (крист.)	0	0	29,1
LiBr (крист.)	–351,0	–341,7	74,01
LiCl (крист.)	–408,4	–384,1	59,29
LiH (крист.)	–90,67	–68,7	20,6
LiNO ₃ (крист.)	–483,2	–380,5	88
LiOH (крист.)	–484,9	–439,0	42,8
Li ₂ O (крист.)	–597,9	–561,2	37,61
Li ₂ CO ₃ (крист.)	–1216,00	–1132,67	90,16
Li ₂ SO ₄ (крист.)	–1435,86	–1321,28	114,00
Mg (крист.)	0	0	32,7

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
MgCl ₂ (крист.)	–644,8	–595,3	89,54
MgO (крист.)	–601,5	–569,3	27,07
Mg(OH) ₂ (крист.)	–924,7	–833,7	63,2
MgCO ₃ (крист.)	–1095,85	–1012,15	65,10
MgSO ₄ (крист.)	–1287,4	–1173,2	91,5
Mn (крист.)	0	0	32,0
MnO (крист.)	–385,1	–363,34	61,5
MnO ₂ (крист.)	–521,5	–466,7	53,1
Mn ₂ O ₃ (крист.)	–957,72	–879,91	110,46
Mn ₃ O ₄ (крист.)	–1387,60	–1282,91	154,81
MnCO ₃ (крист.)	–881,66	–811,40	109,54
MnCl ₂ (крист.)	–481,16	–440,41	118,24
MnS (крист.)	–214,35	–219,36	80,75
MnSO ₄ (крист.)	–1066,8	–959,0	112,5
Mo (крист.)	0	0	28,62
MoO ₂ (крист.)	–589,1	–533,2	46,28
MoO ₃ (крист.)	–745,2	–668,1	77,7
N ₂ (г)	0	0	191,5
NH ₂ OH (г)	–50,9	–3,62	235,6
NH ₃ (г)	–46,2	–16,71	192,6
NH ₄ Cl (крист.)	–314,2	–203,2	95,81
NH ₄ NO ₂ (крист.)	–256,1		
NH ₄ NO ₃ (крист.)	–365,43	–183,83	151,04
(NH ₄) ₂ SO ₄ (крист.)	–1180,31	–901,53	220,08

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
NO (г)	90,2	86,6	210,6
NOCl (г)	52,59	66,37	263,50
NO ₂ (г)	33,5	51,55	240,2
N ₂ H ₄ (г)	95,3	159,1	238,5
N ₂ O (г)	82,01	104,12	219,86
N ₂ O ₄ (г)	9,6	98,4	303,8
N ₂ O ₄ (ж)	-19,0	97,9	209,2
N ₂ O ₅ (крист.)	-42,7	114,1	178,2
N ₂ O ₅ (г)	13,30	117,14	355,65
HNO ₃ (ж)	-173,00	-79,90	156,16
Na (крист.)	0	0	51,30
NaAlO ₂ (крист.)	-1133,03	-1069,20	70,29
Na ₃ AlF ₆ (крист.)	-3309,54	-3158,53	283,49
NaBr (крист.)	-361,2	-349,1	86,94
NaCl (крист.)	-411,41	-384,4	72,13
NaF (крист.)	-572,8	-542,6	51,17
NaI (крист.)	-288,06	-284,84	98,6
NaNO ₃ (крист.)	-466,70	-365,97	116,50
NaOH (крист.)	-495,93	-379,8	64,43
Na ₂ B ₄ O ₇ (крист.)	-3289	-3094	189,5
NaHCO ₃ (крист.)	-949,08	-851,1	101,3
Na ₂ CO ₃ (крист.)	-1129,43	-1045,7	135,0
Na ₃ PO ₄ (крист.)	-1924,64	-1811,31	224,68
NaH ₂ PO ₄ (крист.)	-1544,90	-1394,24	127,57
Na ₂ HPO ₄ (крист.)	-1754,86	-1615,25	150,60

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
Na ₂ S (крист.)	–374,47	–358,13	79,50
Na ₂ SO ₃ (крист.)	–1095,0	–1006,7	146,02
Na ₂ SO ₄ (крист.)	–1389,5	–1271,7	149,62
Na ₂ S ₂ O ₃ (крист.)	–1117,13	–1043	225
Na ₂ SiO ₃ (крист.)	–1561,43	–1467,50	113,76
Na ₄ SiO ₄ (крист.)	–2106,64	–1976,07	195,81
Na ₂ O (крист.)	–414,84	–376,1	75,3
Na ₂ O ₂ (крист.)	–512,5	–449,0	94,6
Ni (крист.)	0	0	29,9
Ni(OH) ₂ (крист.)	–543,5	–458,4	80
NiO (крист.)	–239,74	–211,60	37,99
NiCl ₂ (крист.)	–304,18	–258,03	98,07
NiSO ₄ (крист.)	–873,49	–763,76	103,85
NiS (крист.)	–79,50	–76,87	52,97
O ₂ (г)	0	0	205,04
O ₃ (г)	142,2	162,7	238,8
H ₂ O (крист.)	–291,85	–	39,33
H ₂ O (г)	–241,82	–228,61	188,72
H ₂ O (ж)	–285,83	–237,25	70,08
H ₂ O ₂ (ж)	–187,78	–120,38	109,5
P (г)	316,5	280,1	163,08
P (крист., белый)	0	0	41,09
P (крист., красный)	–17,4	–11,9	22,8
PCl ₃ (ж)	–311,7	–274,49	218,49
PCl ₅ (крист.)	–445,89	–318,36	170,80

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
P_4O_6 (крист.)	–1640	–	–
P_4O_{10} (крист.)	–2984,03	–2698	228,86
PH_3 (г)	5,4	13,4	210,2
H_3PO_4 (крист.)	–1279,05	–1119,20	110,50
H_3PO_4 (ж)	–1266,90	–1134,00	200,83
Pb (крист.)	0	0	64,8
$PbCl_2$ (крист.)	–359,82	–314,56	135,98
$PbCl_2$ (г)	–173,64	–182,02	315,89
$PbBr_2$ (крист.)	–282,42	–265,94	161,75
PbI_2 (крист.)	–175,23	–173,56	175,35
$PbCO_3$ (крист.)	–699,56	–625,87	130,96
$Pb(NO_3)_2$ (крист.)	–451,7	–256,9	218
PbO_2 (крист.)	–276,6	–218	71,9
Pb_3O_4 (крист.)	–723,41	–606,17	211,29
PbS (крист.)	–100	–99	91,2
$PbSO_4$ (крист.)	–920,48	–813,67	148,57
Pt (крист.)	0	0	41,55
$PtCl_2$ (крист.)	–106,69	–93,35	219,79
$PtCl_4$ (крист.)	–229,28	–163,80	267,88
Rb (крист.)	0	0	76,73
RbCl (крист.)	–435,2	–407,4	95,2
RbOH (крист.)	–418,7	–373,3	92
Rb_2SO_4 (крист.)	–1437,1	–1318,4	197,5
S (крист., монокл.)	0,377	0,188	32,6
S (крист., ромб.)	0	0	31,9

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
S (г)	278,81	238,31	167,75
SOCl ₂ (г)	–212,8	–198,0	307,94
SO ₂ (г)	–296,90	–300,21	248,07
SO ₂ Cl ₂ (г)	–363,2	–318,9	311,3
SO ₂ Cl ₂ (ж)	–394,13	–321,49	216,31
SO ₃ (г)	–395,8	–371,2	256,7
SO ₃ (ж)	–439,0	–	–
H ₂ S (г)	–20,9	–33,8	205,69
H ₂ SO ₄ (ж)	–814,2	–690,3	156,9
Sb (крист.)	0	0	45,7
SbCl ₃ (крист.)	–381,16	–322,45	183,26
SbCl ₃ (г)	–312,0	–299,5	338,5
SbCl ₅ (ж)	–437,2	–345,4	295
SbH ₃ (г)	145,1	147,6	233,0
Sb ₂ O ₃ (крист.)	–715,46	–636,06	132,63
Sb ₂ O ₅ (крист.)	–1007,51	–864,74	125,10
Sb ₂ S ₃ (черн.)	–157,74	–156,08	181,59
Se (крист.)	0	0	42,13
H ₂ Se (г)	33	19,7	218,8
Si (крист.)	0	0	18,82
SiC (крист.)	–63	–60	16,61
SiCl ₄ (ж)	–687,8	–620,75	239,7
SiF ₄ (г)	–1614,94	–1572,66	282,38
SiH ₄ (г)	34,73	57,18	204,56
SiO ₂ (крист., кварц)	–910,94	–856,67	41,84

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
SiO ₂ (крист., кристобалит)	–908,3	–854,2	42,68
Sn (крист., белое)	0	0	51,5
Sn (крист., серое)	–2,092	0,126	44,1
SnCl ₂ (крист.)	–331,01	–288,40	131,80
SnCl ₄ (ж)	–528,86	–457,74	258,99
SnO (крист.)	–285,98	–256,88	56,48
SnO ₂ (крист.)	–580,8	–519,9	52,30
SnH ₄ (г)	162,8	187,8	228,7
Sr (крист.)	0	0	55,7
Sr(NO ₃) ₂ (крист.)	–984,1	–785,0	194,6
SrO (крист.)	–590,5	–559,8	55,2
Sr(OH) ₂ (крист.)	–965	–876	94
SrSO ₄ (крист.)	–1459,0	–1346,9	121,81
Te (крист.)	0	0	49,5
TeO ₂ (крист.)	–321,7	–264,6	59
TeCl ₄ (крист.)	–323,84	–236,00	200,83
TeF ₆ (г)	–1369,00	–1273,11	335,89
H ₂ Te (г)	99,7	85,2	228,8
Ti (крист.)	0	0	30,63
TiCl ₂ (крист.)	–516	–467	87
TiCl ₃ (крист.)	–720	–653	140
TiCl ₄ (ж)	–804	–737	252,40
TiO ₂ (крист., рутил)	–943,9	–888,6	50,33
TiO ₂ (крист., анатаз)	–933,03	–877,65	49,92
Tl (крист.)	0	0	64,18

Окончание

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
TiCl (крист.)	–204,18	–184,98	111,29
Ti ₂ O (крист.)	–167,36	–138,57	134,31
V (крист.)	0	0	28,9
VCl ₂ (крист.)	–461	–415	97,1
VCl ₃ (крист.)	–581,2	–511,9	131,0
V ₂ O ₅ (крист.)	–1552	–1421	131,0
W (крист.)	0	0	32,7
WCl ₆ (крист.)	–598,3	–469,0	230
WO ₂ (крист.)	–589,5	–533,7	50,5
WO ₃ (крист.)	–842,7	–763,8	75,90
WS ₂ (крист.)	–200,4	–192,8	71
Zn (крист.)	0	0	41,63
ZnCl ₂ (крист.)	–415,1	–369,4	111,5
ZnCO ₃ (крист.)	–812,53	–730,66	80,33
ZnO (крист.)	–350,6	–320,7	43,51
Zn(OH) ₂ (крист.)	–645,43	–555,92	77,0
ZnS (крист.)	–205,4	–200,7	57,7
ZnSO ₄ (крист.)	–981,4	–870,12	110,54
Zr (крист.)	0	0	38,99
ZrCl ₄ (крист.)	–979,8	–889,3	181
Zr(OH) ₄ (крист.)	–1661	–	–
ZrO ₂ (крист.)	–1100,6	–1042,8	50,4

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.

Константы образования одноядерных комплексов в водном растворе при 298,15 К

Сокращения: en — этилендиамин $C_2H_4(NH_2)_2$.

Комплекс	Общая константа устойчивости
$[Ag(CN)_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$[Ag(SO_3S)_2]^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$
$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$	$3,2 \cdot 10^{32}$
$[Be(OH)_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
$[Cd(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^9$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^5$
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$[Co(NH_3)_6]^{13+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$[Cr(OH)_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^{14}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[CuCl_2]^-$	$3,5 \cdot 10^5$
$[Cu(en)_2]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{20}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{10}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$[Cu(SO_3S)_2]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$
$[FeF_4]^-$	$5,5 \cdot 10^{15}$
$[Fe(H_2O)_3(NCS)_3]$	$4,3 \cdot 10^4$
$[Fe(H_2O)_4(HPO_4)]^+$	$7,8 \cdot 10^{10}$
$[Fe(H_2PO_4)_4]^-$	$1,4 \cdot 10^9$

Окончание

Комплекс	Общая константа устойчивости
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{29}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^8$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,3 \cdot 10^{13}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$8,5 \cdot 10^{11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{63}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^8$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{16}$