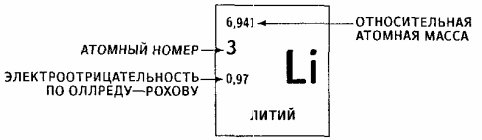
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,00794 1 2,20 **H** ВОДОРОД																	4,002602 2 5,50 **He** ГЕЛИЙ
2	6,941 3 0,97 **Li** ЛИТИЙ	9,012182 4 1,47 **Be** БЕРИЛЛИЙ											10,811 5 2,01 **B** БОР	12,011 6 2,50 **C** УГЛЕРОД	14,00674 7 3,07 **N** АЗОТ	15,9994 8 3,50 **O** КИСЛОРОД	18,9984032 9 4,10 **F** ФТОР	20,1797 10 4,84 **Ne** НЕОН
3	22,989768 11 1,01 **Na** НАТРИЙ	24,3050 12 1,23 **Mg** МАГНИЙ											26,981539 13 1,47 **Al** АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 1,74 **Si** КРЕМНИЙ	30,973762 15 2,06 **P** ФОСФОР	32,066 16 2,44 **S** СЕРА	35,4527 17 2,83 **Cl** ХЛОР	39,948 18 3,20 **Ar** АРГОН
4	39,0983 19 0,91 **K** КАЛИЙ	40,078 20 1,04 **Ca** КАЛЬЦИЙ	44,955910 21 1,20 **Sc** СКАНДИЙ	47,88 22 1,32 **Ti** ТИТАН	50,9415 23 1,45 **V** ВАНАДИЙ	51,9961 24 1,56 **Cr** ХРОМ	54,93805 25 1,60 **Mn** МАРГАНЕЦ	55,847 26 1,64 **Fe** ЖЕЛЕЗО	58,93320 27 1,70 **Co** КОБАЛЬТ	58,69 28 1,75 **Ni** НИКЕЛЬ	63,546 29 1,75 **Cu** МЕДЬ	65,39 30 1,66 **Zn** ЦИНК	69,723 31 1,82 **Ga** ГАЛЛИЙ	72,61 32 2,02 **Ge** ГЕРМАНИЙ	74,92159 33 2,20 **As** МЫШЬЯК	78,96 34 2,48 **Se** СЕЛЕН	79,904 35 2,74 **Br** БРОМ	83,80 36 2,94 **Kr** КРИПТОН
5	85,4678 37 0,89 **Rb** РУБИДИЙ	87,62 38 0,99 **Sr** СТРОНЦИЙ	88,90585 39 1,11 **Y** ИТТРИЙ	91,224 40 1,22 **Zr** ЦИРКОНИЙ	92,90638 41 1,23 **Nb** НИОБИЙ	95,94 42 1,30 **Mo** МОЛИБДЕН	97,9072 43 1,36 **Tc** ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 1,42 **Ru** РУТЕНИЙ	102,90550 45 1,45 **Rh** РОДИЙ	106,42 46 1,35 **Pd** ПАЛЛАДИЙ	107,8682 47 1,42 **Ag** СЕРЕБРО	112,411 48 1,46 **Cd** КАДМИЙ	114,82 49 1,49 **In** ИНДИЙ	118,710 50 1,72 **Sn** ОЛОВО	121,75 51 1,82 **Sb** СУРЬМА	127,60 52 2,01 **Te** ТЕЛЛУР	126,90447 53 2,21 **I** ЙОД	131,29 54 2,40 **Xe** КСЕНОН
6	132,90543 55 0,86 **Cs** ЦЕЗИЙ	137,327 56 0,97 **Ba** БАРИЙ	138,9055 57 1,08 **La** ЛАНТАН	178,49 72 1,23 **Hf** ГАФНИЙ	180,9479 73 1,33 **Ta** ТАНТАЛ	183,85 74 1,40 **W** ВОЛЬФРАМ	186,207 75 1,46 **Re** РЕНИЙ	190,2 76 1,52 **Os** ОСМИЙ	192,22 77 1,55 **Ir** ИРИДИЙ	195,08 78 1,44 **Pt** ПЛАТИНА	196,96654 79 1,42 **Au** ЗОЛОТО	200,59 80 1,44 **Hg** РТУТЬ	204,3833 81 1,44 **Tl** ТАЛЛИЙ	207,2 82 1,55 **Pb** СВИНЕЦ	208,98037 83 1,67 **Bi** ВИСМУТ	208,9824 84 1,76 **Po** ПОЛОНИЙ	209,9871 85 1,90 **At** АСТАТ	222,0176 86 2,06 **Rn** РАДОН
7	223,0197 87 0,86 **Fr** ФРАНЦИЙ	226,0254 88 0,97 **Ra** РАДИЙ	227,0278 89 1,00 **Ac** АКТИНИЙ	261,11 104 **Rf** РЕЗЕРФОРДИЙ	262,114 105 **Db** ДУБНИЙ	263,118 106 **Sg** СИБОРГИЙ	262,12 107 **Bh** БОРИЙ	265,1 108 **Hs** ХАССИЙ	266,1 109 **Mt** МЕЙТНЕРИЙ									

ЛАНТАНИДЫ	140,115 58 1,08 **Ce** ЦЕРИЙ	140,90765 59 1,07 **Pr** ПРАЗЕОДИМ	144,24 60 1,07 **Nd** НЕОДИМ	144,9127 61 1,07 **Pm** ПРОМЕТИЙ	150,36 62 1,07 **Sm** САМАРИЙ	151,965 63 1,01 **Eu** ЕВРОПИЙ	157,25 64 1,11 **Gd** ГАДОЛИНИЙ	158,92534 65 1,10 **Tb** ТЕРБИЙ	162,50 66 1,10 **Dy** ДИСПРОЗИЙ	164,93032 67 1,10 **Ho** ГОЛЬМИЙ	167,26 68 1,11 **Er** ЭРБИЙ	168,93421 69 1,11 **Tm** ТУЛИЙ	173,04 70 1,06 **Yb** ИТТЕРБИЙ	174,967 71 1,14 **Lu** ЛЮТЕЦИЙ
АКТИНИДЫ	232,0381 90 1,11 **Th** ТОРИЙ	231,0359 91 1,14 **Pa** ПРОТАКТИНИЙ	238,0289 92 1,22 **U** УРАН	237,0482 93 1,22 **Np** НЕПТУНИЙ	244,0642 94 1,22 **Pu** ПЛУТОНИЙ	243,0614 95 1,20 **Am** АМЕРИЦИЙ	247,0703 96 1,20 **Cm** КЮРИЙ	247,0703 97 1,20 **Bk** БЕРКЛИЙ	251,0796 98 1,20 **Cf** КАЛИФОРНИЙ	252,083 99 1,20 **Es** ЭЙНШТЕЙНИЙ	257,0951 100 1,20 **Fm** ФЕРМИЙ	258,0986 101 1,20 **Md** МЕНДЕЛЕВИЙ	259,1009 102 1,20 **No** НОБЕЛИЙ	260,105 103 1,20 **Lr** ЛОУРЕНСИЙ



Студентам кафедры
неорганической химии
НГУ

от

коллектива кафедры
неорганической химии
МГУ

апрель 2003 года

ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
"ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА
ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ НА 1997—2000 ГОДЫ"

**Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко,
А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Книга I

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов химических факультетов
университетов

*МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001*

УДК 546
ББК 24.1 (я 7)
Т 66

Издание осуществлено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997—2000 годы"

Рецензенты: академик РАН Н. Т. Кузнецов (ИОНХ им. Курнакова РАН), профессор С. Ф. Дунаев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Третьяков Ю. Д. и др.

Т 66 Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн. 1 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе. М.: Химия, 2001. 472 с.; ил.

ISBN 5-7245-1213-0

Систематически изложен курс неорганической химии (химии элементов) в соответствии с типовой программой дисциплины "Неорганическая химия" для химических факультетов государственных университетов на основе длиннопериодного варианта Периодической системы Д. И. Менделеева. Широко использованы структурные данные, основы метода валентных связей, теории кристаллического поля, молекулярных орбиталей, современный вариант теории поляризации, метод Гиллеспи. В книге отражен многолетний опыт преподавания неорганической химии на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Учебник предназначен для студентов химических факультетов университетов, будет полезен аспирантам, преподавателям и всем, кто интересуется неорганической химией или работает в этой области.

УДК 546
ББК 24.1 (я 7)

Учебное издание

Третьяков Юрий Дмитриевич
Мартыненко Лариса Ивановна
Григорьев Андрей Николаевич
Цивадзе Аслан Юсупович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ
Книга 1

Редактор *Г. И. Белан*

ИБ № 3176
Подписано в печать 01.10.01. Формат 60 × 90 1/16. Бумага офс. № 1.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 29,5. Уч.-изд. л. 35,41.
Тираж 1000 экз. Заказ 366

ЛР № 010172 от 17.01.97

ФГУП ордена "Знак Почета" издательство "Химия"
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Отпечатано в ОАО "Внешторгиздат"
127576, Москва, Илимская ул., 7

ISBN 5-7245-1213-0 (кн. I)
ISBN 5-7245-1212-2

© Центр "Интеграция", 2000
© Ю. Д. Третьяков,
Л. И. Мартыненко,
А. Н. Григорьев,
А. Ю. Цивадзе, 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 9
Условные обозначения и основные сокращения 12
Введение 13

ГЛАВА 1

1-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ВОДОРОД И ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ 18

1.1.Общая характеристика 18
1.1.1. Положение в Периодической системе 18
1.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 19
1.1.2.1. Валентные состояния водорода 19
1.1.2.2. Валентные состояния щелочных элементов 22
1.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 26
1.1.4. Краткие исторические сведения 32
1.2. Простые (гомоатомные) вещества 34
1.2.1. Молекулярный водород 34
1.2.2. Простые вещества, образованные щелочными элементами . 41
1.3. Сложные (гетероатомные) соединения элементов 1-й группы 46
1.3.1. Кислородные соединения водорода 46
1.3.1.1. Вода 47
1.3.1.2. Пероксид водорода 53
1.3.2. Кислородные соединения щелочных элементов 56
1.3.2.1. Оксиды, пероксиды и озониды ЩЭ 56
1.3.2.2. Гидроксиды ЩЭ 59
1.3.2.3. Производные кислородсодержащих кислот 61
1.3.3. Галогениды элементов 1-й группы 65
1.3.4. Гидриды ЩЭ 68
1.3.5. Нитриды, фосфиды, сульфиды ЩЭ 70
1.4. Комплексные соединения элементов 1-й группы 70
1.4.1. Водород и комплексообразование 70
1.4.2. Комплексные соединения ЩЭ 72
1.5. Элементоорганические и металлоорганические соединения элементов 1-й группы 76
1.6. Функциональные материалы на основе соединений ЩЭ 77
1.7. Биологическая роль водорода и ЩЭ 81

ГЛАВА 2

2-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, РАДИЙ 83

2.1. Общая характеристика 83
2.1.1. Положение в Периодической системе 83
2.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 83
2.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 87
2.1.4. Краткие исторические сведения 90
2.2. Простые вещества 91

2.3. Сложные соединения элементов 2-й группы 96
2.3.1. Кислородные соединения 96
2.3.1.1. Оксиды 96
2.3.1.2. Гидроксиды 97
2.3.1.3.Пероксиды 103
2.3.2. Соли элементов 2-й группы с кислородсодержащими кислотами 104
2.3.2.1. Нитраты 104
2.3.2.2. Карбонаты, сульфаты и фосфаты 105
2.3.3. Галогениды элементов 2-й группы 112
2.3.4. Гидриды элементов 2-й группы 117
2.3.5. Другие бинарные соединения элементов 2-й группы 118
2.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 2-й группы 118
2.5. Промышленная переработка и применение соединений элементов 2-й группы 124
2.5.1. Переработка берилла 124
2.5.2. Цемент и его использование 125
2.5.3. Выделение радия из урановой руды 126
2.6. Жесткость воды 127
2.7. Биологическая роль элементов 2-й группы 129

ГЛАВА 3

3-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, АКТИНИЙ И АКТИНИДЫ 131
Редкоземельные элементы 131
3.1.Общая характеристика 131
3.1.1. Положение в Периодической системе 131
3.1.2. Строение электронной оболочки РЗЭ, валентность, основные типы химических соединений 132
3.1.3. Нахождение РЗЭ в природе, изотопный состав 138
3.1.4. Краткие исторические сведения 140
3.2. РЗЭ в металлическом состоянии 142
3.3. Сложные соединения РЗЭ 146
3.3.1. Кислородные соединения РЗЭ(III) 146
3.3.1.1. Оксиды 146
3.3.1.2. Гидроксиды и основные соли 149
3.3.1.3. Соли, образованные РЗЭ(III) и анионами кислородсодержащих кислот 152
3.3.2. Галогениды РЗЭ 156
3.3.3. Гидриды РЗЭ 160
3.3.4. Другие бинарные соединения РЗЭ 161
3.4. Химия соединений РЗЭ(II) 163
3.5. Химия соединений РЗЭ(IV) 164
3.6. Комплексные соединения РЗЭ 168
3.7. Металлоорганические соединения РЗЭ 173
3.8. Методы разделения смесей РЗЭ 173
3.8.1. Метод дробной (фракционной) кристаллизации 174
3.8.2. Метод дробного (фракционного) осаждения 175
3.8.3. Ионообменная хроматография 176
3.8.4. Метод экстракции 177

3.8.5. Метод фракционной сублимации 178
3.8.6. Методы разделения с использованием соединений РЗЭ в аномальных степенях окисления. 178
3.9. Биологическая роль РЗЭ 178

Актинидий и актиниды 180
3.10. Общая характеристика 180
3.10.1 Положение в Периодической системе 180
3.10.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы соединений 181
3.10.3. Нахождение в природе, изотопный сотав 184
3.10.4. Краткие исторические сведения. Искусственно синтезированные актиниды 187
3.11. Простые вещества 189
3.12. Сложные соединения актиния и актинидов. 191
3.12.1. Степень окисления +3 191
3.12.2. Степень окисления +4 192
3.12.3. Степень окисления +5 193
3.12.4. Высшие степени окисления 194
3.13. Комплексные соединения актиния и актинидов 196
3.14. Металлоорганические соединения актиния и актинидов 197
3.15. Принципы получения и переработки ядерного горючего на основе актинидов. 198
3.16. Биологическая роль актиния и актинидов 204

ГЛАВА 4

4-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ТИТАНА . . 205
4.1. Общая характеристика 205
4.1.1. Положение в Периодической системе 205
4.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 206
4.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 207
4.1.4. Краткие исторические сведения 208
4.2. Простые вещества. 209
4.3. Сложные соединения элементов 4-й группы 211
4.3.1. Кислородные соединения 211
4.3.1.1. Степень окисления +4 211
4.3.1.2. Низшие степени окисления 216
4.3.1.3. Пероксидные соединения 217
4.3.2. Соли кислородсодержащих кислот. 218
4.3.2.1. Сульфаты 218
4.3.2.2. Нитраты 219
4.3.2.3. Другие соли 220
4.3.3. Галогениды 220
4.3.4. Другие бинарные соединения 224
4.4. Комплексные соединения элементов 4-й группы. 225
4.5. Металлоорганические соединения элементов 4-й группы. 226
4.6. Промышленное получение металлов 4-й группы 226
4.6.1. Вскрытие руды, получение металла "технической" чистоты . 227
4.6.2. Отделение циркония от гафния 227
4.6.3. Иодидное рафинирование 230
4.7. Биологическая роль элементов 4-й группы. 230

ГЛАВА 5

5-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ВАНАДИЯ . 231
5.1. Общая характеристика 231
5.1.1. Положение в Периодической системе 231
5.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 231
5.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 234
5.1.4. Краткие исторические сведения 236
5.2. Простые вещества 236
5.3. Сложные соединения элементов 5-й группы 239
5.3.1. Кислородные соединения 239
5.3.1.1. Степень окисления +5 240
Оксиды 241
Ванадиевые кислоты, ванадаты и изополиванадаты . . 243
Ниобиевая и танталовая кислоты, ниобаты и танталаты 246
Пероксиды 248
Соли кислородсодержащих кислот 249
5.3.1.2. Низшие степени окисления 249
5.3.2. Галогениды 254
5.3.3. Другие бинарные соединения 256
5.4. Комплексные соединения элементов 5-й группы 257
5.5. Металлоорганические соединения элементов 5-й группы 260
5.6. Промышленное получение металлов 5-й группы 261
5.6.1. Производство ванадия 261
5.6.2. Производство ниобия и тантала 262
5.6.3. Разделение смесей ниобия и тантала 263
5.7. Биологическая роль элементов 5-й группы 264

ГЛАВА 6

6-Я ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ХРОМА 265
6.1. Общая характеристика 265
6.1.1. Положение в Периодической системе 265
6.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 266
6.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 269
6.1.4. Краткие исторические сведения 270
6.2. Простые вещества элементов 6-й группы 271
6.3. Сложные соединения элементов 6-й группы 275
6.3.1. Кислородные соединения 275
6.3.1.1. Степень окисления +6 275
Оксиды 275
Гидраты оксидов $ЭO_3$ 277
Хроматы и полихроматы 280
Молибдаты и вольфраматы, изополимолибдаты и изополивольфраматы 281
Полимеризация производных уранила. Полиуранаты . 285
Гетерополисоединения Mo и W 287
Окислительно-восстановительные свойства кислородных соединений $Э^{VI}$ 291
6.3.1.2. Степени окисления +5 и +4 293
6.3.1.3. Степень окисления +3 298

6.3.1.4. Степень окисления +2 304
6.3.1.5. Пероксиды. 306
6.3.2. Галогениды 308
6.3.2.1. Галогениды хрома 308
6.3.2.2. Галогениды молибдена и вольфрама 311
6.3.2.3. Галогениды урана 313
6.3.3. Другие бинарные соединения 314
6.3.3.1. Гидриды 314
6.3.3.2. Сульфиды 315
6.3.3.3. Нитриды и карбиды 316
6.3.3.4. Интерметаллиды 317
6.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 6-й группы 317
6.5. Промышленное получение металлических хрома, молибдена, вольфрама и урана 326
6.6. Биологическая роль элементов 6-й группы. 330

ГЛАВА 7

7-Я ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА МАРГАНЦА 332

7.1. Общая характеристика 332
7.1.1. Положение в Периодической системе 332
7.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 332
7.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 335
7.1.4. Краткие исторические сведения 337
7.2. Простые вещества 338
7.3. Сложные соединения элементов 7-й группы 341
7.3.1. Кислородные соединения 341
7.3.1.1. Степень окисления +7 341
7.3.1.2. Степень окисления +6 348
7.3.1.3. Степень окисления +5 352
7.3.1.4. Степень окисления +4 353
7.3.1.5. Степень окисления +3 356
7.3.1.6. Степень окисления +2 358
7.3.1.7. Пероксидные соединения 363
7.3.1.8. Сравнение свойств кислородных соединений в различных степенях окисления 363
7.3.2. Галогениды 363
7.3.3. Другие бинарные соединения 366
7.4. Комплексные соединения элементов 7-й группы. 368
7.5. Металлоорганические соединения элементов 7-й группы. 373
7.6. Промышленное получение марганца, технеция и рения 374
7.7. Биологическая роль элементов 7-й группы. 376

ГЛАВА 8—10

8-Я, 9-Я И 10-Я ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ТРИАДА ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ 378

8—10.1. Общая характеристика 378
8—10.1.1. Положение в Периодической системе 378
8—10.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы соединений 380

8—10.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав 383
8—10.1.4. Краткие исторические сведения 388

Элементы триады железа 390
8—10.2. Простые вещества. 390
8—10.3. Сложные соединения элементов триады железа 393
8—10.3.1. Кислородные соединения 393
8—10.3.1.1. Степень окисления +2 393
8—10.3.1.2. Степень окисления +3 397
8—10.3.1.3. Другие степени окисления 401
8—10.3.2. Соли кислородсодержащих кислот. 403
8—10.3.2.1. Растворимые соли 404
8—10.3.2.2. Нерастворимые соли 407
8—10.3.3. Галогениды 409
8—10.3.4. Другие бинарные соединения 412
8—10.4. Комплексные соединения элементов триады железа 414
8—10.4.1. Степень окисления +2. 414
8—10.4.2. Степень окисления +3. 421
8—10.4.3. Другие степени окисления 427
8—10.5. Металлоорганические соединения элементов триады железа . . . 430
8—10.6. Промышленное получение металлов триады железа и сплавов на их основе 431
8—10.6.1. Получение железа, черная металлургия 431
8—10.6.2. Получение кобальта. 434
8—10.6.3. Получение никеля. 434
8—10.6.4. Сплавы 436
8—10.6.5. Коррозия и борьба с ней 437
8—10.7. Биологическая роль элементов триады железа 438

Платиновые элементы 443
8—10.8. Простые вещества. 443
8—10.9. Сложные соединения платиновых элементов 446
8—10.9.1. Кислородные соединения 446
8—10.9.1.1. Оксиды 447
8—10.9.1.2. Гидраты оксидов. 450
8—10.9.2. Соли кислородсодержащих кислот. 453
8—10.9.3. Галогениды 453
8—10.9.4. Другие бинарные соединения 457
8—10.10. Платиновые элементы как комплексообразователи 458
8—10.10.1. Комплексные соединения платиновых элементов в разных степенях окисления. 458
8—10.10.2. Кинетическая инертность и изомерия комплексов ПЭ 461
8—10.10.2.1. *цис-транс*-Изомерия 462
8—10.10.2.2. Координационная полимерия 465
8—10.10.2.3. Оптическая изомерия 466
8—10.10.2.4. Координационная изомерия. 466
8—10.10.2.5. Ионизационная изомерия. 466
8—10.11. Металлоорганические соединения ПЭ 468
8—10.12. Промышленное получение платиновых элементов 469
8—10.13. Биологическая роль платиновых элементов. 471

Библиографический список 472

Посвящается 250-летию Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник — одна из первых в нашей стране попыток изложить курс неорганической химии на основе длиннопериодного варианта Периодической системы (ПС) Д. И. Менделеева. Этот вариант изначально предложил сам Д. И. Менделеев, но затем он отдал предпочтение им же созданному короткопериодному варианту, сформированному по принципу сходства химических свойств элементов главных и побочных подгрупп, например сходства некоторых степеней окисления элементов, объединенных в одну группу. Во времена Д. И. Менделеева сведения о строении атомов отсутствовали, поэтому закономерности электронного строения не могли быть использованы для классификации химических элементов, в частности, для создания длиннопериодного варианта Периодической системы.

Короткопериодный вариант ПС, хотя и широко используется, имеет существенные недостатки: в одной группе ПС объединены элементы, часто принципиально различающиеся по химическим свойствам. Примером может быть I группа ПС, включающая щелочные элементы (самые активные металлы) и глубоко отличные от них по природе и свойствам элементы-металлы группы меди (самые инертные металлы). То же относится к VII группе, в которую входят активные элементы-неметаллы (галогены) и элементы-металлы (подгруппа марганца).

Современный длиннопериодный вариант ПС основан на более точном и простом фундаменте — на закономерностях заполнения электронами орбиталей атомов элементов по мере увеличения заряда их атомного ядра. Достаточно формальная классификация на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы избавляет преподавателей и студентов от необходимости "на пальцах" обосновывать отнесение тех или иных групп к разряду главных или побочных; единственно возможным становится размещение благородных (инертных) газов в последней 18-й группе ПС, т. е. после галогенов (17-я группа), когда завершается заполнение 8-электронной оболочки атомов, венчающее формирование каждого периода ПС. В результате исключаются неоправданные "новации" — включение менделеевской 0-й группы (благородные газы) в VIII группу короткопериодного варианта ПС (триада железа, платиновые элементы). Длиннопери-

одный вариант ПС исключает такие принудительные объединения, сохраняя вместе с тем возможность сопоставления свойств сходных по составу соединений элементов различных групп и делая более обоснованным обсуждение так называемых *диагональных аналогий*, а также *вторичной периодичности*.

Представленный в учебнике материал может успешно использоваться и "поклонниками" традиционной методики обучения неорганической химии по короткопериодному варианту ПС.

Учебник написан в соответствии с типовой Программой дисциплины "Неорганическая химия" для химических факультетов университетов (авторы: проф. докт. хим. наук Л. И. Мартыненко, доц. канд. хим. наук А. Н. Григорьев, отв. редактор акад. Ю. Д. Третьяков), утвержденной Советом по химии Учебно-методического объединения университетов России в 1998 г.

Пользуясь случаем, благодарим кафедры неорганической химии Санкт-Петербургского, Новосибирского, Казанского, Дальневосточного, Челябинского, Тверского, Ростовского, Самарского, Саратовского, Томского и других университетов за рецензии на составленную в МГУ Программу, для методической поддержки которой и написан настоящий учебник.

Прежде всего учебник предназначен студентам-первокурсникам химических факультетов университетов, но обширные сведения описательного характера в сочетании с элементами теории строения химических соединений делают его интересным и студентам старших курсов, а также научным работникам-неорганикам.

В учебнике 18 глав, каждая посвящена одной группе ПС (исключение сделано для 8—10-й групп, рассмотренных совместно), материал изложен по единому плану для всех групп ПС, что облегчает поиск нужных сведений. В каждой главе имеется раздел "Общая характеристика", где сообщаются наиболее важные данные об элементах, составляющих группу. Это позволяет в последующих разделах главы свободно оперировать материалом.

Особенностью учебника является обсуждение строения и свойств химических соединений в группах и периодах ПС на основе анализа изменения в этих рядах типа химической связи — от ионной до ковалентной. При этом используются данные структурного анализа неорганических соединений и (в альтернативном плане) прогнозы строения и свойств соединений на основе метода валентных связей, молекулярных орбиталей и теории кристаллического поля, а также теории Гиллеспи и современного варианта теории поляризации. В современном курсе неорганической химии описательным разделам (химии элементов) обычно предшествует изложение основ физической химии, что предусмотрено упомянутой типовой Программой по неорганической химии. Поэтому авторы сочли возможным при описании строения и свойств химических соединений лишь использовать уже известные сту-

дентам теоретические положения, а не излагать их содержание за счет сокращения описательных разделов курса. Чрезмерное увлечение рассмотрениями теоретического плана, в частности, на основе метода молекулярных орбиталей, в ущерб объему описательной химии мешает, на наш взгляд, развитию химической интуиции и интереса к удивительным химическим превращениям.

Авторы стремились закрепить и развить в учебнике все лучшее из методики преподавания неорганической химии, что было разработано на протяжении 125 лет педагогами и научными работниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

Выражаем искреннюю благодарность сотрудникам химического факультета, участвовавшим в обсуждении рукописи учебника (докторам хим. наук Н. Н. Желиговской, Ю. М. Киселеву, В. П. Зломанову, кандидатам хим. наук Ф. М. Спиридонову, Г. Н. Мазо, А. А. Дроздову, Г. Н. Куприяновой, Н. Д. Митрофановой, А. В. Шевелькову) и в ее оформлении (Е. В. Снятковой, Р. А. Иванову, А. В. Лукашину). Авторы признательны также рецензентам учебника акад. Н. Т. Кузнецову и проф. С. Ф. Дунаеву за ценные замечания, а ФЦП "Интеграция" — за финансовую поддержку при создании и издании учебника (грант М-025-03).

Мы будем благодарны читателям за пожелания и замечания, направленные на улучшение учебника.

Авторы

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Список принятых сокращений

АО — атомная орбиталь
АТФ — аденозинтрифосфат
АЭС — атомная электростанция
ВТСП — высокотемпературная сверхпроводимость
ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка
ДАС — донорно-акцепторная связь
КПУ — кубическая плотнейшая упаковка
КС — комплексное соединение
КЧ — координационное число
м. Б. — магнетон Бора
МВС — метод валентных связей
ММО — метод молекулярных орбиталей
МО — молекулярная орбиталь
МОС — металлоорганическое соединение
н.у. — нормальные условия (0 °С, 1 атм)
ОВП — окислительно-восстановительный потенциал
ОЦК — объемно центрированный куб
ПИ — потенциал ионизации
ПС — Периодическая система
РЗМ — редкоземельный металл
РЗЭ — редкоземельный элемент
ТГФ — тетрагидрофуран
ТКП — теория кристаллического поля
$ТФА^-$ — трифторацетилацетонат-ион
ЩЗМ — щелочноземельный металл
ЩЗЭ — щелочноземельный элемент
ЩМ — щелочной металл
ЩЭ — щелочной элемент
Э — элементы рассматриваемой группы ПС
ЭОС — элементоорганическое соединение
ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем
$AcAc^-$ — ацетилацетонат-ион
Cit^{3-} — цитрат-ион
CpH — циклопентадиен
CVD — химическое газофазное разложение
dipy — 2,2'-дипиридил
en — этилендиамин
$ЭДТА^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат
Piv^- — пивалат-ион
phen — 1,10-фенантролин
Py — пиридин
$β\text{-Дикет}^-$ — β-дикетонат-ион

Список условных обозначений

E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал
K_a — константа кислотной диссоциации
K_b — константа основной диссоциации
$K_{равн}$ — константа равновесия
$K_{уст}$ — константа устойчивости
$T_{1/2}$ — период полураспада
$T_{кип}$ — температура кипения
$T_{пл}$ — температура плавления
X — галогены
Z — халькогены
$β_n$ — полная константа устойчивости
$\Delta_f H^0_{298}$ — стандартная энтальпия образования
μ — дипольный момент
$μ_{эфф}$ — эффективный магнитный момент

ВВЕДЕНИЕ

При написании учебника авторы использовали арсенал методических разработок, созданных преподавателями и сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, а также результаты проводимых на кафедре научных исследований. Современный научный и методический уровень гарантирует участие создателей учебника в работе научных организаций, российских и международных, а также использование сведений, почерпнутых из современной научной и педагогической литературы (см. Библиографический список).

Так как учебник не претендует на роль справочного издания, в нем представлены не все описанные в литературе неорганические соединения, а только наиболее изученные, используемые в практике и достаточно полно характеризующие химию элементов. Вместе с тем, авторы стремились привести практически все уравнения реакций, демонстрируемых на лекциях (Спицын В. И., Субботина Н. А., Санталова Н. А. "Руководство к лекционным демонстрациям по неорганической химии". М.: Изд-во МГУ, 1977, 194 с.) и выполняемых студентами в ходе практикума по неорганической химии (Практикум по неорганической химии. / Под ред. В. П. Зломанова. 3-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1994, 320 с.).

Физические константы, приведенные в тексте и в таблицах, уточнялись в основном с использованием литературных источников [1—4].

Как правило, числовые данные, приведенные разными авторами, различаются, иногда существенно. В этих случаях указывались те значения, которые достаточно хорошо совпадают в нескольких источниках и наилучшим образом согласуются со всем комплексом свойств того или иного элемента или неорганического соединения.

В учебнике приведены значения электроотрицательности элементов по Оллреду—Рохову, значения радиусов ионов (в ангстремах) — по Шеннону. Для характеристики тепловых эффектов реакций используются величины энтальпий.

Быстрое развитие естественных наук, в том числе неорганической химии, привело к накоплению множества нерешенных ме-

тодических проблем, что зачастую приводит к неоднозначной трактовке основных понятий, используемых при обсуждении свойств неорганических соединений. Авторы стремились использовать альтернативные варианты объяснений. Например, строение наиболее изученных и практически важных соединений, известное из данных структурного анализа и результатов препаративных исследований, рассматривалось с учетом типа химической связи, для чего проводился анализ электронного строения реагирующих атомов, оценивались соотношение величин электроотрицательности, термическая, термодинамическая и кинетическая устойчивость соединений. Строение соединений обсуждалось с позиций МВС, ТКП и ММО, теории поляризации и метода Гиллеспи. При этом предполагалось, что первокурсники усвоили школьный курс химии и сведения из раздела курса "Физико-химические основы неорганической химии", предшествующего разделу "Химия элементов".

В связи с неоднозначностью ряда принятых в преподавании неорганической химии положений необходимо дать некоторые пояснения, а также привести формулировки важнейших химических понятий, использованных в учебнике.

1. Преподавание неорганической химии как на основе длиннопериодного, так и короткопериодного вариантов ПС требует ответа на вопрос — *с чего целесообразно начинать изучение неорганической химии* — с рассмотрения химии элементов-металлов или элементов-неметаллов. Оба варианта не оптимальны из-за отсутствия у студентов-первокурсников достаточных знаний по неорганической химии, поэтому мы приняли, на наш взгляд, наиболее логичное построение курса, учитывающее постепенное заполнение электронных оболочек атомов при переходе от элементов-металлов к элементам-неметаллам, т. е. от простого к сложному.

2. Во многих учебниках по неорганической химии отождествляются понятия **"химический элемент"** и **"простое вещество"**, что ведет к принципиальным ошибкам. Еще Менделеев указывал, что "элемент" — широкое понятие, в котором соединяются воедино представления о простых и сложных веществах. В соответствии с Программой курса, в настоящей книге принято следующее определение: *"Элемент — совокупность атомов с данным зарядом ядра, независимо от валентного состояния атомов"*. Таким образом, подчеркивается, что, например, элемент натрий присутствует и в металлическом натрии — простом веществе, и в хлориде натрия — веществе сложном. Поэтому, в частности, неправильно говорить о металлическом натрии "элементный натрий", правильно: "натрий — простое вещество".

3. Термины **"элемент-металл"** и **"элемент-неметалл"** используются в учебнике, когда речь идет о собственно элементах, чтобы

исключить неоднозначность терминов "металл" и "неметалл", под которыми часто понимают и "простые вещества", и, что более широко, сами "элементы" со всеми их валентными возможностями. Подробное разграничение понятий давно назрело и уже используется в учебной литературе (например, в книге "Химия и периодическая таблица" под ред. К. Сайто [16]).

4. В различных учебниках, как в отечественных, так и в зарубежных, по-разному трактуется понятие **"валентность"**. Мы исходили из того, что валентность, проявляемая химическим элементом в конкретном соединении, определяется всем комплексом валентных отношений взаимодействующих атомов: она зависит не только от реального заряда на атоме или ионе и размера частиц, но и от степени делокализации электронной плотности, кратности связей, поляризационных отношений, от строения молекул или структуры ионного кристалла. Очевидно, что учесть все эти факторы в какой-либо простой форме и выразить одним числом невозможно. Проблемы обычно формализуют и упрощают, используя понятие **"степень окисления"**.

Будучи формальной величиной, рассчитанной арифметически в предположении, что в конкретном соединении все химические связи ионные, *степень окисления как число ни в коей мере не может претендовать на описание истинной валентности.* Тем не менее в химической практике укрепилось использование таких терминов, как, например, "шестивалентный" хром (в хроматах и дихроматах), "пятивалентный" азот (в азотной кислоте и нитратах), "семивалентный" хлор (в хлорной кислоте и перхлоратах), "нульвалентный" никель (в тетракарбониле никеля). Нужно иметь в виду, что при этом речь идет *только о степени окисления, а не об истинной валентности*, в частности, не о числе химических связей и не о заряде на атоме или ионе. На самом деле ионы Cr^{6+}, N^{5+}, Cl^{7+} и т. п. образоваться не могут из-за невозможности компенсировать тепловыми эффектами химических реакций затрату энергии на отрыв от нейтральных атомов большого числа электронов. Если бы такого рода многозарядные катионы возникали, они не были бы стабильными из-за слишком сильного поляризующего действия, и их электронная оболочка мгновенно восстанавливалась бы за счет электронов других атомов, вступающих в контакт с такими многозарядными ионами. Нульвалентные атомы в простых веществах, в карбонилах и других молекулярных соединениях, несмотря на нулевую степень окисления, часто образуют очень прочную химическую связь и являются тугоплавкими соединениями — вспомним хотя бы алмаз. Таким образом, нельзя отождествлять истинную валентность и степень окисления.

Вместе с тем очень часто в учебной химической литературе принимается, что заряд на том или ином атоме совпадает с величиной степени окисления, например, предполагается, что в фер-

ратах(VI) железо присутствует в форме шестизарядного катиона. В действительности совпадение заряда иона и степени окисления имеет место только в соединениях, содержащих одно- и двухзарядные катионы, а в соединениях элементов, находящихся в более высокой степени окисления, химическая связь отклоняется от чисто ионной и в значительной мере является ковалентной, что приводит к существенному понижению заряда на атомах по сравнению с рассчитанными арифметически для чисто ионного соединения.

5. Неоднозначно отношение в химической литературе и к объяснению закономерностей в изменении свойств химических соединений по группам и периодам с позиции **теории поляризации**. Нет сомнений в том, что поляризационные отношения между взаимодействующими атомами разных элементов существуют. Различаясь по составу, строению и свойствам, электронные оболочки атомов различных элементов, вступая в контакт, поляризуют друг друга. В результате происходит перераспределение электронной плотности, и возникает химическая связь с тем или иным вкладом электростатических и ковалентных сил. На основании поляризационных характеристик различных элементов можно на качественном уровне прогнозировать характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений в группах и периодах ПС. При этом, конечно, *речь идет только о тенденции в изменениях свойств, а не о количественных оценках*. Хотя существуют многочисленные исключения из прогнозируемых закономерностей, все же в подавляющем большинстве случаев прогнозы на основе теории поляризации оправдываются, так как чаще всего именно поляризационные отношения в основном определяют характер изменения **типа химической связи** и свойств соединений элементов в группах и периодах ПС.

В развитии неорганической химии был период, когда теория поляризации, до того успешно используемая для объяснения на качественном уровне строения и свойств неорганических соединений (правила Фаянса, труды Б. В. Некрасова, А. А. Гринберга), была практически отброшена. Одной из причин стала "неколичественность" теории поляризации, однако количественная теория строения неорганических соединений пока не создана. Другой, более важной причиной охлаждения к этой теории был ряд грубых допущений при использовании поляризационной концепции, в частности, предположение об образовании в окислительных условиях многозарядных катионов, сильно поляризующих взаимодействующие с ними атомы, в результате чего возникает ковалентная связь, например, связь Cr—O в хроматах под воздействием на атомы кислорода гипотетических катионов Cr^{6+}. Очевидно, что отрыв большого числа электронов от нейтральных атомов с образованием высокозарядных катионов возможен только в ус-

ловиях физического эксперимента (электронный удар и т. д.). Уже значения 3-го, 4-го и т. д. ионизационных потенциалов (приводятся в каждой главе в табл. 1) настолько велики, что очевидной становится непреодолимость энергетического барьера образования таких катионов — тепловой эффект химических реакций не компенсирует затраты на столь радикальную "деэлектронизацию" нейтральных атомов. В действительности образование ковалентных соединений не протекает через стадию возникновения многозарядных катионов. Принятый в предлагаемом учебнике современный "поляризационный подход" к объяснению реакционной способности и строения неорганических соединений совпадает, например, с правилом Пирсона "мягкое — мягкое", "жесткое — жесткое", и состоит в рассмотрении зависимости типа химической связи от поляризационных характеристик взаимодействующих атомов. Такой подход плодотворен и используется в большинстве современных пособий по неорганической химии [6, 8, 18].

6. Актуальными являются проблемы **номенклатуры** химических соединений. В учебнике используется так называемая международная номенклатура ("оксиды", "гидроксиды", "пероксиды"), которая уже давно фигурирует в школьных учебниках химии, хотя эти "международные" названия ничем не лучше русских ("окисел", "гидроокись", "перекись"). Однако при использовании русской номенклатуры возникла бы опасность непонимания со стороны первокурсников, что такое "сернокислый" натрий (знают о сульфате натрия), "хлористый аммоний" (знакомы с хлоридом аммония), "перекись водорода" (знают о пероксиде водорода) и т. д. Наряду с международной номенклатурой мы сохранили традиционные "внесистемные" наименования, такие как "серная кислота" (вместо "тетраоксосульфат водорода"), "вода" (вместо оксид водорода) и т. д. Там, где это к месту, мы дублируем новые названия соединений старыми, например "оксид азота(I)" = "закись азота" = "веселящий газ" и т. д., чтобы студенты, знакомясь с учебниками, статьями и монографиями прежних лет, понимали, о чем идет речь.

ГЛАВА 1

1-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ВОДОРОД И ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1.1. Общая характеристика

1.1.1. Положение в Периодической системе

В длиннопериодном варианте Периодической системы (ПС) положение того или иного элемента определяется строением электронной оболочки его изолированных атомов. Таким образом, в 1-ю группу ПС должны входить элементы, имеющие 1 электрон на *ns*-уровне. Поскольку изолированный атом водорода $^{1}_{1}H^{0}$ имеет электронную конфигурацию $1s^1$, он по формальным признакам попадает в 1-ю группу ПС наряду со щелочными элементами (ЩЭ) — литием $_{3}Li$, натрием $_{11}Na$, калием $_{19}K$, рубидием $_{37}Rb$, цезием $_{55}Cs$ и радиоактивным францием $_{87}Fr$.

Для электронных аналогов водорода в литературе исторически сложилось название "щелочные металлы" (ЩМ), т. е. образующие щелочные растворы. Однако в неорганической химии понятие "металл" (как простое вещество) является более узким, чем понятие "элемент", включающее в себя все валентные состояния, в том числе, и состояние простого вещества, характеризуемое степенью окисления 0. Кроме того, в ПС находятся символы химических элементов, а не простых веществ. Поэтому в дальнейшем для разграничения нетождественных понятий "элемент" и "металл" мы будем использовать термины "щелочной элемент" и "щелочной металл" (аналогичный подход будет применен и в других группах ПС: "щелочноземельный элемент" и "щелочноземельный металл", "редкоземельный элемент" и "редкоземельный металл", "платиновый элемент" и "платиновый металл").

Особенность положения водорода в ПС состоит в том, что он находится в первом периоде (происходит заполнение 1*s*-уровня), который содержит только 2 элемента — водород $_{1}H$ (1-я группа) и благородный газ гелий $_{2}He$ (18-я группа).

Однако водород обладает комплексом свойств, присущих как ЩЭ, так и галогенам. Со щелочными элементами водород роднит степень окисления +1 (обусловленная удалением 1*s*-электрона), простой спектр излучения и способность замещать ЩЭ в их соединениях, а с галогенами — степень окисления −1 (обусловленная присоединением 1*s*-электрона с образованием оболочки благородного газа), строение двухатомной молекулы. Как и галогены, H_2 в молекулярной форме имеет низкие температуры плавления

и кипения: −259,2 и −252,8 °С соответственно. Однако, в свойствах водорода и галогенов есть и различия, например, потенциал ионизации ($ПИ_1$) водорода намного выше, чем у галогенов (см. табл. 1.1. и 17.1). Основываясь на всех этих свойствах, Д. И. Менделеев помещал водород и в первой, и в седьмой группах короткопериодной формы ПС.

Важнейшие характеристики элементов 1-й группы ПС приведены в табл. 1.1.

1.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

1.1.2.1. Валентные состояния водорода

Строение электронной оболочки водорода предельно просто — $1s^1$. Теряя электрон, атом водорода превращается в положительно заряженный ион — протон — с радиусом $\sim 10^{-5}$ Å и сферой действия, которой условно приписывают радиус 0,38 Å (КЧ = 1) и 0,18 Å (КЧ = 2).

Плотность положительного заряда протона H^+ и его поляризующее действие настолько велики, что с элементами-неметаллами он образует ковалентные связи (вода, галогеноводороды, амины, углеводороды и т. д.). Реагируя с простыми веществами — ЩМ, водород перетягивает к себе их валентные электроны и переходит в состояние отрицательно заряженных гидрид-ионов H^-, имеющих два электрона и очень большой радиус, равный 2,08 Å.

Особенностью химии водорода является его способность образовывать водородные связи и вступать в реакции протонирования, сопровождающиеся возникновением слабых кислот. Катион H^+ настолько энергетически агрессивен, что в обычных условиях существовать не может. Попадая в ту или иную реакционную среду, например в воду, протон окружает себя молекулами воды, образуя ионы гидроксония. Поэтому катионное состояние водорода H^+, которое сближало бы химию водорода и ЩЭ, является по сути формальным. Стремление водорода достроить электронную оболочку до электронного дублета очень велико (H_2^0, H^-, ковалентные гидриды типа CH_4, H_2O и др.), поэтому у него фактически доминируют свойства элемента-неметалла.

С формальной точки зрения водород входит в состав различных соединений в форме положительно (протон, H^+) или отрицательно (гидрид-ион, H^-) заряженных ионов, а в ковалентных соединениях присутствует в форме незаряженного (нейтрального) атома. Однако независимо от валентного состояния водорода (проявляемой степени окисления) во всех соединениях водорода превалирует ковалентная составляющая, и "чисто ионных" соединений водород не образует.

Таблица 1.1. **Важнейшие характеристики элементов 1-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å		Потенциалы ионизации, эВ		Электроотрицательность	Степень окисления	Отношение квадрата заряда иона $Э^+$ к радиусу Z^2/r
			Атомный, $Э^0$	Ионный, $Э^+$ (КЧ = 6)	$ПИ_1$	$ПИ_2$			
$_1H$	1,0079	$1s^1$	~ 1,0	0,38 (КЧ = 1), 0,18 (КЧ = 2)**	13,60		2,10	−1, 0, +1	2,63 5,56
$_3Li$	6,941	$1s^22s^1$	1,57	0,76	5,39	75,64	0,97	0, +1	1,32
$_{11}Na$	22,99	$2s^22p^63s^1$	1,92	1,02	5,14	47,28	1,01	0, +1	0,98
$_{19}K$	39,098	$3s^23p^64s^1$	2,36	1,38	4,34	31,62	0,91	0, +1	0,72
$_{37}Rb$	85,468	$3d^{10}4s^24p^65s^1$	2,53	1,52	4,18	27,29	0,89	0, +1	0,66
$_{55}Cs$	132,905	$4d^{10}5s^25p^66s^1$	2,74	1,67	3,89	23,11	0,86	0, +1	0,60
$_{87}Fr$	223,02***	$4d^{10}4f^{14}5s^25p^6$ $5d^{10}6s^26p^67s^1$	> 2,74	1,80	3,9		0,86		0,56

* Здесь и далее в книге для краткости указана конфигурация внешних и предвнешних электронных оболочек изолированного атома, полное распределение электронов, например, для рубидия выглядит как $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^1$ (в сокращенном виде $[Kr]5s^1$).

** Рассчитанный ионный радиус H^- = 2,08 Å.

*** Атомная масса наиболее стабильного нуклида.

Молекулярный водород, H_2, является единственным соединением водорода, в котором ковалентная связь не содержит примеси ионной составляющей.

В гидрид-ионе H^- водород имеет электронную структуру атома He ($1s^2$). Сродство атома H^0 к электрону мало (ΔH составляет всего −72,8 кДж/моль). Выделение такого количества энергии не компенсирует затрат на диссоциацию молекулярного водорода (ΔH = +215,9 кДж/моль). Суммарный эндоэффект превращения $0{,}5H_2 \rightarrow H^-$ составляет +149,0 кДж/моль. Аналогичное превращение у галогенов сильно экзотермично, например, процесс $0{,}5Br_2 \rightarrow Br^-$ характеризуется значением ΔH = −326,4 кДж/моль.

Естественно, что эндотермические реакции образования гидрид-ионов могут идти, если продукт реакции является кристаллическим и эффект образования кристаллической структуры компенсирует затраты, связанные с образованием иона H^-. Действительно, соединения, содержащие гидрид-ионы (прежде всего гидриды щелочных и щелочноземельных элементов), являются кристаллическими. Однако из-за большого радиуса иона H^- и высокой прочности молекулы H_2 тепловой эффект образования гидридов щелочных элементов в 3—4 раза меньше, чем у галогенидов ЭХ.

Большой радиус изолированного гидрид-иона H^- (2,08 Å) служит причиной сильной деформируемости его электронной оболочки. Например, в гидридах ЩЭ кристаллографический (т. е. экспериментально определенный) радиус иона H^- намного меньше — 1,3—1,4 Å. Отличие этого значения от рассчитанного указывает на сильную деформируемость электронной оболочки гидрид-иона, обусловливающую заметный вклад ковалентных сил в образование "солеобразных" гидридов. Например, распределение зарядов в гидриде лития существенно отличается от предполагаемого ионной моделью: $Li^{+0,8}H^{-0,8}$. Следует отметить, что гидрид-ион обладает сильнейшими восстановительными свойствами. Электродный потенциал $E^0(H_2/H^-)$ составляет −2,25 В, тогда как для известного восстановителя — иодид-иона — $E^0(I_2/I^-)$ = +0,54 В.

Важнейшая валентная форма водорода — **протон H^+** — также обладает рядом уникальных для однозарядных катионов свойств.

Потенциал ионизации водорода (13,60 эВ) превышает ПИ благородного инертного газа ксенона (см. табл. 18.1). Соответственно энтальпия образования катиона H^+ ($H^0_{газ} = H^+_{газ} + e^-$) — большая положительная величина: ΔH = +138,1 кДж/моль. Если протон образуется из молекулярного водорода, к этой величине добавляется эндотермический эффект атомизации H_2, характеризуемый ΔH = +215,9 кДж/моль. Ясно, что процесс превращения молекулярного водорода в протоны энергетически невыгоден. Поэтому из-за очень высокого сродства протона к электрону, как правило,

в водородных соединениях реализуется не чисто ионная, а полярная ковалентная связь — результат оттягивания электронной плотности от атомов- (или ионов-) партнеров к протону.

Высокий поляризующий эффект протона связан прежде всего с его уникально малыми размерами. Если радиус атома водорода равен примерно 1 Å, то радиус протона на пять порядков меньше. Следствием чрезвычайно высокого поляризующего действия протона является его неустойчивость в конденсированных системах. Только в плазме можно обнаружить действительно "свободный" протон, а в конденсированных системах протон ассоциирует со средой. Например, в воде он образует ион гидроксония, что сопровождается выделением большого количества энергии:

$$H^+_{газ} + (n + 1)H_2O = H_3O^+ \cdot nH_2O, \quad \Delta H = -1121{,}3 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, "свободный" протон в воде реально не существует, и все реакции, связанные с диссоциацией протонсодержащих реагентов, заключаются в действительности в образовании ассоциатов протона со средой.

Иллюстрацией отклонения реальной химической связи в водородных соединениях от чисто ионного типа может быть строение галогеноводородов (см. разд. 17.3.2). Среди газообразных галогеноводородов наиболее ионный характер имеет молекула HF, так как ион F^- в максимальной степени противодействует поляризующему действию H^+.

1.1.2.2. Валентные состояния щелочных элементов

Изолированные атомы ЩЭ имеют простейшее строение — на внешнем электронном уровне, которому предшествует полностью завершенная ("замкнутая") оболочка типа благородного газа, находится только один электрон (см. табл. 1.1). Следствием такого строения атомов ЩЭ является максимальное единообразие химических свойств: все ЩЭ проявляют только две степени окисления: нулевую (0) — в простых (гомоатомных) веществах и положительную (+1), в сложных (гетероатомных) соединениях. Исключения очень редки и будут отдельно рассмотрены ниже.

Состояние со степенью окисления +1 наиболее характерно для ЩЭ: это их "химическая доминанта". Наибольшая стабильность ЩЭ в состоянии $Э^+$ объясняется легкостью отщепления единственного валентного электрона под действием окислителей.

В связи с этим изолированные атомы $Э^0$ и соответствующие простые вещества — металлы (ЩМ), которые характеризуются нулевой степенью окисления, имеют низкие значения ионизационного потенциала (ПИ). Как видно из табл. 1.1, сверху вниз по группе Li—Cs значения ПИ уменьшаются. У цезия рекордно низ-

кое значение ПИ для химических элементов. $ПИ_1$ нейтральных атомов ЩЭ существенно ниже, чем у атомов других элементов. Это объясняет, почему атомы ЩЭ склонны образовывать однозарядные катионы. Дальнейшее разрушение электронной оболочки мало вероятно. Так, для лития энергетические затраты ($ПИ_2$) на превращение $Li^+ \rightarrow Li^{2+} + e^-$ имеют максимальное для ЩЭ значение 75,64 эВ. У цезия значение $ПИ_2$ (23,11 эВ) существенно меньше, что позволяет надеяться на получение в будущем соединений "двухвалентного" цезия. Впрочем, очевидно, что Cs^{2+} будет стремиться восстановить 8-электронную оболочку Cs^+ и проявит свойства сильнейшего окислителя.

Интересно обсудить возможность реализации для ЩЭ степени окисления −1 (по аналогии с гидрид-ионами у водорода). В последнее время удалось зафиксировать такое валентное состояние натрия в малоустойчивых ионах Na^- (электронная оболочка $3s^2$) в сложных комплексных соединениях, образованных макроциклическими лигандами типа криптандов (см. разд. 1.4.2).

Из-за низких значений $ПИ_1$ и жесткости электронной структуры ионное состояние $Э^+$ наиболее характерно для ЩЭ — такие соединения обычно используют как модельные, когда нужно изучить свойства гетероатомных веществ с преимущественно ионной связью. Ионным соединениям присущи высокие температуры плавления и кипения и высокая термическая устойчивость. Более того, катионы щелочных элементов оказывают наименьшее поляризующее действие. Это позволяет, подбирая катион $ЩЭ^+$ с необходимыми характеристиками, получать соединения (гидриды, пероксиды и др.), которые не могут существовать, если роль катиона выполняет более сильный поляризатор, чем ион $ЩЭ^+$.

Катионы $ЩЭ^+$ не образуют окрашенных соединений, поскольку они не поглощают энергию в видимой области спектра. Однако, сильное возбуждение электронов, например, при нагревании простых и сложных соединений ЩЭ до высокой температуры, вызывает переход электронов на более высокие уровни с последующим возвращением на основной уровень с выделением избыточной энергии в видимой области спектра, вследствие чего пары этих веществ имеют характерное окрашивание: Li — карминово-красное, Na — желтое, K — фиолетово-розовое, Rb — беловато-розовое, Cs — фиолетово-розовое.

Как видно из табл. 1.1, даже самый маленький по размерам ион Li^+ является слабым поляризатором — плотность положительного заряда (Z^2/r) на ионе лития настолько мала, что Li^+ практически не образует комплексных соединений (КС) и не имеет соединений, в которых ковалентный вклад в связь Li—анион был бы значительным. В ряду Li^+—Cs^+ поляризующее действие закономерно уменьшается. По этой причине химическая связь в соединениях

$Э^+$ вниз по группе ЩЭ носит все более ионный характер, а КС, если и образуются, то являются очень неустойчивыми.

Катионы ЩЭ не могут образовывать ковалентные связи друг с другом или с катионами и анионами других элементов, так как имеют электронную оболочку типа благородного газа, не способную принять "чужие " электроны или отдать свои электроны атому-партнеру (из-за химической инертности восьмиэлектронной оболочки). Поэтому в гетероатомных соединениях ЩЭ всегда преобладает ионная (электростатическая) компонента химической связи. Например, энергия кристаллической структуры поваренной соли NaCl обусловлена кулоновским взаимодействием ионов Na^+ и Cl^-, октаэдрически окружающих друг друга.

Возникает вопрос, можно ли их взаимодействие в NaCl назвать "химическим", если между Na и Cl действуют только кулоновские силы притяжения. Здесь нужно учитывать, что химическое взаимодействие, которое, конечно, должно сопровождаться перераспределением электронов между атомами, вступающими в химическую связь, имело место на стадии образования ионов Na^+ и Cl^-, например, по реакции

$$Na^0 + 1/2\,Cl_2^0 = Na^+Cl^-.$$

В результате ионы Na^+ и Cl^- приобретают электронные оболочки благородных газов и далее способны взаимодействовать за счет физических (электростатических) сил. Таким образом перераспределение электронов (существенно более радикальное, чем при ковалентном взаимодействии) предшествует ионному взаимодействию, и есть все основания считать ионную связь химической.

Обладая электронной оболочкой типа благородных газов, однозарядные катионы ЩЭ представляют собой "жесткие" трудно поляризуемые частицы, поэтому соединения, их содержащие, являются хорошей моделью веществ с ионной связью. Примесь ковалентного взаимодействия наиболее вероятна в соединениях лития. Поскольку ион Li^+ имеет минимальный среди катионов ЩЭ радиус и самую большую плотность положительного заряда, он оказывает максимальное поляризующее действие на партнеров по связи и в случае достаточной "мягкости" партнера инициирует существенный перенос электронов с анионов на себя, что обнаруживается экспериментально как слабое проявление ковалентности.

Самый большой среди катионов ЩЭ (кроме малоизученного Fr) цезий Cs^+ имеет минимальную плотность положительного заряда. Он должен был бы оказывать в ряду Li^+—Cs^+ минимальное поляризующее действие, однако увеличение деформируемости электронной оболочки $Э^+$ по мере роста ионного радиуса, особенно у ионов с 18-электронной предвнешней оболочкой, приводит к немонотонному изменению доли ионного и ковалентного взаимодействия в соединениях ЩЭ. Эффект поляризации, обусловливающий это изменение, проходит через минимум у элементов середины группы и максимален в соединениях самого легкого среди ЩЭ Li и самого тяжелого Cs.

Важнейшие типы химических соединений элементов 1-й группы представлены в табл.1.2.

Таблица 1.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 1-й группы ПС**

Класс соединений		Формула	Элементы, образующие соединения	Характерные свойства
Простое вещество		$Э_2$	H	Газообразное горючее вещество, сильный восстановитель
		Э	Li—Fr	Металлы с высокой реакционной способностью
Оксиды		$Э_2O$	H	Вода — полярное вещество, важнейший растворитель
			Li—Fr	Твердые реакционноспособные вещества; при переходе от Li к Fr растет склонность к превращению в пероксиды
Пероксиды		$Э_2O_2$	H, Na—Fr	Сильные окислители
Надпероксиды		$ЭO_2$	Na—Cs	От Na к Cs увеличивается стремление пероксидов к переходу в надпероксиды
Гидроксиды		ЭOH	Li—Fr	Сильные основания
Протонсодержащие кислоты		$[H^+]_n[X]^{n-}$	H	H^+ – катион кислот. Замещение H^+ на катионы элементов-металлов приводит к образованию солей
Растворимые в воде соли:	средние соли	ЭCl $ЭNO_3$ $ЭCH_3COO$	Li—Fr	Соли не гидролизуются, если анион принадлежит сильной кислоте
	кислые соли	$ЭHF_2$ $ЭHSO_4$ $ЭHCO_3$	Li—Cs Li—CS Li, K—Cs	Соли сильных кислот имеют кислую реакцию, слабых кислот — щелочную.
Плохо растворимые в воде соли		$Э_3PO_4$ $Э[Sb(OH)_6]$ $ЭHCO_3$ $ЭHC_4H_4O_6$ $Э[PtCl_6]$ $ЭSbCl_6$ $ЭClO_4$ $Э_3[Co(NO_2)_6]$	Li Na Na K—Fr	Низкая растворимость
Комплексные соединения		Комплексонаты	Li	КС средней устойчивости
		Соединения с краун-эфирами	Li—Cs	Ионофоры (способны переносить катионы ЩЭ через биологические мембраны)

1.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Водород — самый распространенный элемент космоса. Он составляет больше половины массы Солнца и большинства звезд, основную часть газов межзвездной среды и туманностей.

В земной коре, т. е. в толще Земли глубиной до 15 км, содержание водорода по массе (кларк) составляет только 1 % (девятое место по распространенности среди химических элементов, табл. 1.3). По атомному содержанию в земной коре (17,25 %) водород занимает второе место после кислорода. Водород играет очень важную роль в "жизни" земной коры. Он образует соединения со многими ее компонентами и обусловливает перемещение (миграцию) элементов.

Наиболее важное соединение водорода — **вода** — является самым распространенным веществом на Земле (9 % от массы земной коры). Кроме того очень распространены природный газ (метан) и нефть, также содержащие водород. Открытие в нашей стране в середине XX века мощных газовых месторождений поставило метан на второе место (после воды) по распространенности среди соединений водорода.

В атмосфере Земли очень мало свободного водорода ($5 \cdot 10^{-5}$ % об.), так как он непрерывно окисляется озоном и другими окислителями. Молекулярный водород содержится в вулканических газах. Частично он образуется также при разложении некоторых органических остатков. Небольшие его количества выделяются зелеными растениями.

Напротив, на Солнце содержание водорода велико — до 84 % (ат.). Высокая температура Солнца — результат экзотермического синтеза более тяжелых химических элементов из атомов водорода. Поскольку водорода на Солнце много, стабильная деятельность Солнца будет поддерживаться длительное время. То же относится и к другим звездам.

ЩЭ играют громадную роль в геохимической жизни Земли. Как видно из табл. 1.3, наиболее распространены Na и K, а Li, Rb и особенно Cs редки. Здесь хорошо выполняется геохимическое правило Д. И. Менделеева: легкие натрий и калий имеют бóльшую распространенность, чем тяжелые рубидий и цезий. Исключение составляет литий, "слишком" низкий кларк которого связывают иногда с аномально высоким значением дефекта масс у атомных ядер элементов начала ПС.

Щелочные элементы — обязательная составляющая животных и растительных организмов, Na и K относятся к числу металлов жизни, остальные ЩЭ (кроме Fr, который в биосфере отсутствует) также проявляют биологическую активность и используются как активное начало некоторых лекарств (см. разд. 1.7).

Таблица 1.3. **Распространенность элементов 1-й группы, изотопный состав**

Элемент	Содержание в земной коре (кларк), % (мас.)	Место по распространенности в земной коре	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе, (% в природной плеяде изотопов)	
H	1,0 (гидросфера и литосфера)	9	2	^{1}H (протий), тип $4n+1$, (99,985 %)	Вода. Природный газ метан. Нефть
Li	$5 \cdot 10^{-3}$	29	2	^{7}Li, тип $4n+3$, (92,5%)	$Li_2[Al_2Si_4O_{12}]$ (сподумен), $(Li,Rb,Cs)[Al_2Si_3O_9(F,OH)]$ (лепидолит)
Na	2,40	6	1	^{23}Na, тип $4n+3$, (100%)	NaCl (галит, каменная соль), $Na_2[Al_2Si_6O_{16}]$ (альбит)
K	2,35	8	3*	^{39}K, тип $4n+3$, (93,26%)	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит), KCl (сильвин), $K_2[Al_2Si_6O_{16}]$ (ортоклаз)
Rb	$8 \cdot 10^{-3}$	26	2*	^{85}Rb, тип $4n+1$, (72,8%)	$(Li,Rb,Cs)[Al_2Si_3O_9(F,OH)]$ (лепидолит)
Cs	$1 \cdot 10^{-3}$	38	1	^{133}Cs, тип $4n+1$, (100%)	$Cs_2[AlSi_4O_{12}]H_2O$ (поллуцит)
Fr	—	—	Только радиоактивные изотопы: самый долгоживущий ^{223}Fr $T_{1/2} = 21$ с		—

* Радиоактивные изотопы ^{40}K и ^{87}Rb считают стабильными ввиду большого периода полураспада.

Все ЩЭ литофильны и, конечно, входят в состав природных минералов в форме однозарядных катионов, поскольку их металлическое состояние в условиях Земли термодинамически неустойчиво (см. табл. 1.4).

Геохимия ЩЭ сложна. Они встречаются и в форме первичных (изверженных) минералов, и являются составной частью (иногда главной) осадочных пород. Будучи литофильными по своей природе, ЩЭ тяготеют к верхним слоям Земли. Их мало в мантии Земли и совсем нет в ее ядре.

В литосфере ЩЭ находятся главным образом в форме алюмосиликатов. Так, ортоклаз принадлежит к числу полевых шпатов (от немецкого "spalten" — "расщеплять"), и имеет состав $K_2[Al_2Si_6O_{16}]$; это главный калийсодержащий минерал. Соответствующий натрийсодержащий алюмосиликат — альбит, тоже полевой шпат. Полевые шпаты являются изверженными породами и относятся к числу цеолитов. Они хорошие ионообменники: в цеолитах есть пустоты, вмещающие слабо связанные ионы, способные к обмену. При разрушении ("выветривании" полевых шпатов) значительная доля ЩЭ переходит в природные воды, главным образом в виде хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов. В морской воде накапливаются соли ЩЭ, приносимые речной водой. Среднее содержание минеральных солей в морях и океанах ~3 %.

Несмотря на практически одинаковую распространенность Na и K (см. табл. 1.3), содержание NaCl в морской воде составляет 73,6 %, а KCl — лишь 3,7 %, что связано с меньшей сорбируемостью ионов Na^+ (по сравнению с ионами K^+) почвами, из которых соли ЩЭ извлекаются в речную, а затем переходят в морскую воду. Сравнение радиусов гидратированных и безводных катионов ЩЭ показывает, что чем меньше радиус катиона, тем сильнее он гидратируется с образованием большего по размеру гидратированного иона:

ЩЭ	Li	Na	K	Rb	Cs
$r(Э^+)$, Å	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67
$r(Э^+_{aq})$, Å	10,03	7,00	5,32	5,09	5,05

Поскольку при выветривании горных пород, а также при дальнейшей миграции ЩЭ обязательным партнером ионов ЩЭ является вода, следует рассматривать сорбцию гидратированных ионов. С этой точки зрения лучше сорбируются "тяжелые" ЩЭ, в том числе K^+_{aq}, и хуже "легкие" ЩЭ, в том числе Na^+_{aq} с "громадным" (7 Å !) радиусом гидратированного иона. Большой радиус иона Na^+_{aq} препятствует проникновению его в поры цеолитов, в структуры почвенных гуминовых кислот и т. д. В результате Na^+_{aq} преимущественно остается в растворенном состоянии и уносится в океан, а K^+_{aq} задерживается почвой, минералами и растениями.

Понятно, что на дне древних (теперь высохших) морей откладывался хлорид натрия как минеральная составляющая морской воды. Поэтому месторождения NaCl ("каменной", или "самосадочной", соли) встречаются довольно часто, а та-

ких же по запасам и концентрации основного компонента месторождений KCl известно мало.

Для промышленной переработки основными натрий- и калийсодержащими минералами осадочного происхождения считаются каменная соль, сильвинит $NaCl \cdot KCl$; сильвин, карналлит, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; натрон Na_2CO_3; астраханит $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$.

Мирабилит в СССР добывали в заливе Каспийского моря — Кара-Богаз-Гол (Туркмения). Так как кристаллизация $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ наступает ниже +5,5 °С, добычу вели зимой. При кристаллизации $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ равновесие

$$2NaCl + MgSO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2$$

смещается вправо, поэтому выход мирабилита был высоким. После отделения в 1980 г. залива Кара-Богаз-Гол плотиной от Каспия добывать мирабилит стало существенно труднее, поскольку высыхание залива без притока новой воды привело к практически одновременной кристаллизации большинства солей (и хлоридов, и сульфатов). В 1984 г. залив снова "открыли", построив там водопропускное сооружение.

Литий, рубидий и цезий являются **редкими элементами**. Наиболее богаты ими алюмосиликаты, многие из которых относятся к слюдам и имеют слоистое строение, например, лепидолит.

Среднее содержание редких ЩЭ в лепидолите в пересчете на оксид $Э_2O$ составляет: Li_2O — 1—5 %; Rb_2O — до 3 %; Cs_2O — до 0,8 %.

Другой минерал этого типа — сподумен, максимальное содержание Li_2O в нем составляет 8 %; тяжелых редких ЩЭ сподумен не содержит.

Очень ценен для технологии самого тяжелого ЩЭ — цезия — редко встречающийся минерал поллуцит.

У водорода три изотопа. Они имеют одинаковый заряд ядра (+1) и различную массу. Легкий изотоп водорода имеет атомную массу 1,0078, точнее — 1/12 часть массы изотопа углерода-12 (массовое число водорода равно 1). Главный изотоп водорода **протий** ^1_1H (от греческого слова "протос" — "первичный"): его содержание в природной плеяде составляет 99,985 %.

Изотоп ^2_1H, называемый **дейтерием**, обозначают буквой D. Масса дейтерия равна 2,0141, а массовое число — двум. Содержание дейтерия в природной плеяде изотопов водорода составляет лишь 0,015 %. Так как вода составляет 9 % от массы земной коры, то, несмотря на низкое содержание дейтерия в природной плеяде изотопов водорода, на Земле присутствуют многие миллиарды тонн **тяжелой воды** D_2O, поэтому перспективы использования D_2O для извлечения дейтерия и дальнейшего использования его в термоядерном синтезе вполне благоприятны.

Изотоп ^3_1H, называемый **тритием** (Т), имеет массовое число 3 и атомную массу 3,0160. Содержание трития в атмосфере очень мало — $1 \cdot 10^{-7}$ %. Тритий радиоактивен. Распадаясь, ядро трития

выбрасывает электрон и превращается в изотоп гелия с той же атомной массой, что и исходный тритий:

$^{3}_{1}\mathrm{T} \rightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + \beta^{-}$ (период полураспада трития $T_{1/2}$ равен 12,5 года).

Тритий постоянно образуется в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, вызванных действием космических лучей. Возникающие при этом нейтроны реагируют с азотом: $^{14}_{7}\mathrm{N}\ (^{1}_{0}n,\ ^{12}_{6}\mathrm{C})\ ^{3}_{1}\mathrm{T}$. Тритий образуется также при взаимодействии протия с дейтерием: $^{1}_{1}\mathrm{H}\ (^{2}_{1}\mathrm{D},\ \beta^{+})\ ^{3}_{1}\mathrm{T}$.

Впервые тритий был искусственно получен при бомбардировке соединений дейтерия ускоренными ионами дейтерия (дейтерий получали электролизом тяжелой воды). При реакции взаимодействия двух ядер дейтерия происходит образование ядер трития и протия:

$$2\,^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}.$$

Кроме того, тритий можно получить по ядерной реакции, протекающей при бомбардировке изотопа $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ нейтронами:

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Использование в этой реакции изотопа $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ — яркий пример применения в технике индивидуальных изотопов. Литий в природной смеси состоит из изотопов $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ и $^{7}_{3}\mathrm{Li}$. Эту смесь разделяют одним из физико-химических или физических методов, и изотоп $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ в виде металлического лития, запаянного в ампулы, помещают в каналы ядерных реакторов. В соответствии с приведенной выше ядерной реакцией через некоторое время в ампулах накапливаются газообразные тритий и гелий.

Тритий образуется и в результате прямого присоединения нейтронов к тяжелому водороду: $^{2}_{1}\mathrm{D}\ (^{1}_{0}n,\ \gamma)\ ^{3}_{1}\mathrm{T}$.

Эта реакция протекает, в частности, в воде, используемой для охлаждения ядерных реакторов, поскольку она содержит 0,02 % D_2O. Таким образом, охлаждающая реактор вода становится радиоактивной не только благодаря радиоактивному изотопу кислорода (см. разд. 16.1.3), но и за счет образующегося в ней трития. Долгое время "тритиевая" радиоактивность воды, охлаждающей ядерный реактор, не учитывалась. Это привело к преждевременному сбросу радиоактивных отходов и загрязнению грунтовых вод в ряде радиоактивных центров США. Ликвидировать такое загрязнение оказалось чрезвычайно трудно, поскольку период полураспада трития довольно велик.

Тритий имеет важнейшее значение при осуществлении реакций термоядерного синтеза. Он, в частности, используется в во-

дородной бомбе. Уравнение реакции, протекающей при термоядерном взрыве, имеет вид: ${}^{2}_{1}D + {}^{3}_{1}T \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$.

В ходе этой реакции из двух более легких атомов водорода получается более тяжелый атом гелия и нейтрон, что сопровождается выделением колоссального количества энергии (при синтезе ядер гелия из более легких ядер очень велик дефект массы).

Промышленное получение дейтерия и трития, необходимых для осуществления термоядерного синтеза, исключительно важно для будущего энергетики. Выделение дейтерия из смеси с легким водородом производят путем так называемого изотопного обмена. При этом дейтерий концентрируют в виде газообразных соединений, например, H_2S или NH_3. Способы получения трития упомянуты выше.

Протий, дейтерий и в меньшей степени тритий сильно различаются по физическим и химическим свойствам. Это объясняется тем, что масса протия в 2 раза меньше, чем масса дейтерия и в 3 раза меньше, чем масса трития. Естественно, что относительная разница в массе и соответственно в физических и химических свойствах изотопов элементов, более тяжелых, чем водород, существенно меньше, чем у изотопов водорода.

Значения $T_{пл}$ $Э_2$ протия и дейтерия различаются на 4,5 °С. Легкий водород плавится при −259,1, а тяжелый — при −254,5 °С. Значения $T_{кип}$ также заметно различаются: −252,6 и −249,5 °С для H_2 и D_2 соответственно.

Следует отметить, что легкий водород H_2 имеет две модификации: **орто-** и **параводород**, $T_{кип}$ которых различаются примерно на 0,3 °С. Кроме того, орто- и параводород имеют неодинаковую теплоемкость (в твердом состоянии разница больше, чем в газообразном). Различие в свойствах обусловлено тем, что атомные ядра в молекуле ортоводорода имеют параллельные ядерные спины, а в молекуле параводорода — антипараллельные. При обычных условиях водород содержит 75 % орто- и 25 % парамодификации. При понижении температуры равновесие смещается в сторону параводорода.

Пара- и ортоводород в химическом отношении совершенно идентичны, тогда как свойства некоторых производных протия и дейтерия существенно различаются. Не одинакова и структура их соединений, реакционная способность, обусловленная чаще всего различной прочностью водородных связей, образуемых дейтерием и протием.

Так как все элементы 1-й группы ПС имеют нечетный атомный номер (см. табл. 1.1), число стабильных изотопов в их природных смесях относительно мало. Это относится как к водороду, так и к щелочным элементам.

Как видно из табл. 1.3, **натрий** и **цезий** — **элементы-одиночки**. Природный **литий** представляет собой смесь двух стабильных изотопов — ^{7}Li и ^{6}Li.

В плеяду изотопов природного **калия** входят три изотопа. Наиболее распространен изотоп ^{39}K с типом ядра по массе $4n+3$, что характерно для нечетных элементов первой половины ПС. Распространенность изотопа ^{41}K (тип ядра по массе $4n+1$) на порядок ниже, а изотоп ^{40}K (тип ядра по массе $4n$) неустойчив, проявляя слабую β-радиоактивность. Его доля в смеси изотопов мала (0,01 %), но активирующее действие постоянно присутствующего в организме человека и животных радиоизотопа калия, по-видимому, имеет большое биологическое значение. Впрочем, радиоактивность калия невелика, так как период полураспада ^{40}K равен $\sim 10^9$ лет, т. е. соизмерим с возрастом Земли.

При переходе от K к Rb происходит смена строения атомного ядра наиболее стабильного изотопа плеяды. В отличие от калия самый распространенный изотоп у **рубидия** ^{85}Rb имеет тип ядра по массе $4n + 1$ (а не $4n+3$). Изотоп же ^{87}Rb (тип $4n+3$) слабо радиоактивен — ядра такого типа у элементов второй половины ПС нестабильны.

Важно отметить, что единственный стабильный изотоп **цезия** ^{133}Cs имеет тип ядра по массе $4n+1$, тогда как у легкого элемента-одиночки группы ЩЭ — натрия — тоже единственный изотоп (^{23}Na) имеет тип ядра $4n+3$.

Таким образом изотопный состав ЩЭ — прекрасная иллюстрация закономерного изменения распространенности атомных ядер различного типа у нечетных элементов в зависимости от атомного номера последних.

Кроме стабильных изотопов (см. табл. 1.3), ЩЭ имеют много радионуклидов. При этом нельзя не упомянуть печально известный радиоизотоп ^{137}Cs — один из самых долгоживущих "осколков" ($T_{1/2} \approx 30$ лет), образующихся при делении ядерного горючего. Именно с необходимостью удаления из почвы ^{137}Cs связано решение проблемы Чернобыля: активность ^{137}Cs станет пренебрежимо малой только через 300 лет.

1.1.4. Краткие исторические сведения

Как "горючий воздух" (воспламеняемый газ) **водород** известен довольно давно. Наблюдали его горение и взрывы ("гремучесть") многие ученые XVI—XVIII вв. В 1766 г. английский ученый Г. Кавендиш подробно исследовал свойства водорода. Изученный им газ Кавендиш назвал "горючим воздухом". Название "гидроген" происходит от греческих "гидор" — "вода" и "геннао" — "рождаю".

Изотопы водорода были открыты в 30-х годах XX в. В конце 1931 г. Г. К. Юри, Ф. Г. Брэкуэдд и Г. М. Мэрфи обнаружили в остатке после длительного выпаривания жидкого водорода изотоп водорода с атомной массой 2, который назвали "дейтерием" от греческого "деитерос" — "другой", "второй". Через четыре года в во-

де, подвергнутой длительному электролизу, обнаружили еще более тяжелый изотоп водорода, названный "тритием" от греческого "тритос" — "третий".

Элементы Li—Cs названы щелочными потому, что они образуют соединения, большинство которых хорошо растворимы в воде. По-старославянски "растворять" – "выщелачивать". Крестьяне, да и городские жители России в старину растворяли печную золу в воде и получали "щелок" — раствор, обладающий моющим действием, что связано с присутствием в растворе карбонатов щелочных элементов, подвергающихся гидролизу и создающих щелочную среду. Вода становилась более мягкой. Поскольку многие соединения ЩЭ известны очень давно, отголоски старой терминологии сохранились не только в названии ЩЭ, но и в названиях их соединений: "едкое кали", "едкий натр", "поташ", "сода" и т. д.

В 1817 г. ученик Й. Я. Берцелиуса шведский ученый А. Арфведсон установил, что в минерале петалите содержится "огнепостоянная щелочь до сих пор неизвестной природы". Берцелиус предложил назвать ее "литионом", поскольку эта щелочь в отличие от KOH и NaOH впервые была найдена в "царстве минералов" (камней); название произведено от греческого "литос", что означает "камень". Металл, который является "основой" этой щелочи, Берцелиус предложил назвать **литием**. Выделить металл в чистом виде удалось в 1818 г. английскому ученому Г. Дэви электролизом LiOH.

Еще в древности были известны соединения натрия (поваренная соль, сода, едкий натр) и калия (поташ). В 1807 г. Г. Дэви электролизом увлажненных твердых щелочей получил металлические **натрий** и **калий**, назвав их "содий" и "потассий". Позже было предложено именовать их "натронием" и "калием". Берцелиус сократил первое название до "натрий". Слово "потассий" образовано от слова "поташ", которое в переводе на русский язык означает "зола, вываренная в горшке" (в XVI—XVII вв. поташ получали из древесной золы, которую вываривали в больших котлах). Слово "калий" происходит от арабского термина "алкали" (щелочные вещества). Название "содий" происходит от испанского "сода".

В древнем Египте "натроном", или "нитроном", называли вообще щелочь, полученную не только из природных содовых озер, но и из золы растений. В XVII в. различали растительную (поташ) и минеральную щелочь (сода). В конце XVIII в. М. Клапрот ввел для первой название "кали", а для второй — "натрон", или "натр".

Создатели спектрального анализа немецкие ученые Р. В Бунзен и Г. Р. Кирхгоф применили его для исследования минералов. В 1860 г. они обнаружили две яркие линии в фиолетовой части спектра, принадлежащие новому элементу, который был назван **"цезием"** от латинского "цесиус" — "небесно-голубой". Следует отметить, что цезий — первый элемент ПС, открытый с помощью спектрального анализа. Металлический цезий был получен электролитически в 1882 г.

В 1861 г. теми же учеными по двум линиям в красной части спектра при исследовании минерала лепидолита был открыт новый элемент, названный **"рубидием"** от латинского "рубидос" — "красный" (из-за поглощения в красной части спектра). В виде металла рубидий удалось получить в 1863 г. Бунзену восстановлением сажей гидротартрата рубидия.

Долгое время попытки открытия 87-го элемента ПС ("экацезия" по Менделееву) оканчивались неудачами. Росло число названий этого элемента: "виргиний", "молдавий", "алкалиний", "руссий". Лишь в 1939 г. француженка М. Перей, исследуя радиоактивный распад ядер актиния-227, обнаружила, что в 12 случаях из 1000 ядра ^{227}Ac испускают не β^--частицы, как обычно (с образованием ^{227}Th), а α-частицы, переходя в ядра элемента № 87 ($T_{1/2}$ = 22 мин):

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \rightarrow {}^{223}_{87}\mathrm{Fr} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}\,.$$

Перей предложила назвать новый элемент в честь своей родины **"францием"**. В дальнейшем были получены и другие, еще менее устойчивые изотопы Fr.

1.2. Простые (гомоатомные) вещества

Несмотря на аналогичное электронное строение элементов 1-й группы ПС, простые вещества, образованные атомами водорода и ЩЭ, радикально различаются (табл. 1.4).

Для водорода характерно образование двухатомных молекул с прочной ковалентной связью и очень слабыми межмолекулярными связями, что обеспечивает устойчивое газообразное состояние водорода при обычных условиях. Напротив, ЩЭ в форме простых веществ являются типичными металлами, хотя и относятся к числу самых легких и самых легкоплавких металлов (с ними по легкоплавкости и летучести сопоставимы только ртуть и металлы подгруппы галлия).

1.2.1. Молекулярный водород

Водород — простое вещество существует в виде очень прочных двухатомных молекул H_2 (см.табл.1.4). При взаимодействии атомов водорода, образующих молекулу H_2, выделяется 435,1 кДж/моль. Эта энергия значительно больше, например, той, которая высвобождается при взрывной реакции образования воды из водорода и кислорода.

Рекомбинация атомов водорода с образованием молекул H_2 используется в особых водород-кислородных горелках для получения высокотемпературного пламени. Например, сварку тугоплавких металлов иногда ведут, используя пламя горящего в кислороде водорода, который для атомизации пропускают через разрядную трубку. Рекомбинация "несгоревших" атомов водорода вызывает повышение температуры водород-кислородного пламени до 3000—4000 °С.

Таблица 1.4. **Свойства простых веществ, образованных элементами 1-й группы ПС**

Элемент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3	Тип кристаллической структуры	Энергия диссоциации молекул $Э_2$, кДж/моль	Стандартный ОВП $E^0(Э^+/Э^0)$, В
H	−259,1	−252,6	0,081 (твердый H_2 при −262 °С), 0,071 (жидкий), 0,08987 г/л (газ)	Молекулярная	431,8 при 0 К, 436,0 при 298 К	$E^0(0{,}5H_2/H^-)$ = = −2,251 $E^0(H^+/0{,}5H_2)$ = = 0,000
Li	180	1336	0,53	ОЦК	108,0	−3,045
Na	97,83	880	0,97	ОЦК	73,2	−2,714
K	63,7	762	0,86	ОЦК	49,8	−2,925
Rb	38,5	696	1,52	ОЦК	47,3	−2,925
Cs	28,5	670	1,87	ОЦК	43,5	−2,923

Молекулы H_2 можно "разбивать" на атомы H^0 разными способами. Так, при растворении водорода в некоторых металлах, например, в палладии, из молекулярного водорода получаются атомы водорода. Энергия взаимодействия палладия с водородом достаточно велика для того, чтобы распад $H_2 \rightarrow 2H^0$ был возможен.

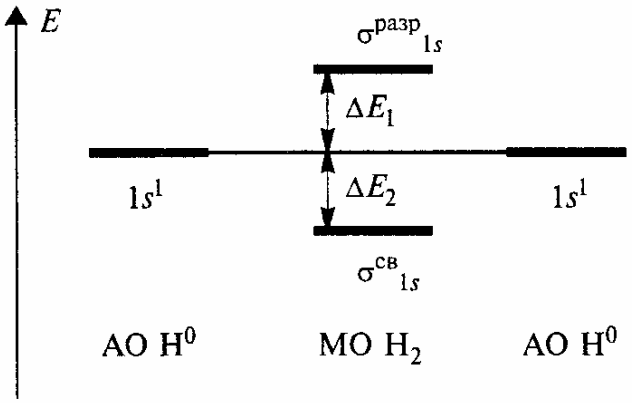


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма молекулы водорода

Образование молекулы водорода с позиций метода молекулярных орбиталей (ММО) в упрощенном варианте изображено на рис. 1.1.

Из диаграммы видно, что из двух атомных орбиталей (АО) взаимодействующих атомов водорода образуются две МО H_2 σ-типа — связывающая $\sigma^{св}1s$, имеющая меньшую энергию, чем АО, и разрыхляющая — $\sigma^{разр}1s$, имеющая большую энергию, чем АО. На диаграмме ΔE_2 характеризует энергию стабилизации связывающей, а ΔE_1 — энергию дестабилизации разрыхляющей орбитали. При этом $\Delta E_2 = \Delta E_1$ только в том случае, если не учитывается интеграл перекрывания $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$. С учетом такого перекрывания $\Delta E_1 > \Delta E_2$. Поэтому если бы (например, в случае He_2) на орбитали $\sigma^{разр}1s$ находились два электрона (как и на орбитали $\sigma^{св}1s$), то молекула $Э_2$ не могла бы образоваться.

Молекула H_2 существует за счет одной электронной пары, находящейся на связывающей МО. Разрыхляющая МО в молекуле H_2 вакантна. Связь H—H в молекуле водорода является одинарной (кратность связи равна полуразности числа электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих орбиталях). Интересно, что рассчитанное из спектральных данных расстояние между атомами в молекуле H_2 равно 0,75 Å, тогда как диаметр молекулы H_2 в действительности составляет 2,47 Å. Это означает, что молекула H_2 является "рыхлой" и может быть значительно сжата при больших давлениях и низких температурах. Теоретические расчеты показывают, что для сильно охлажденного или сжиженного водорода давления порядка миллиона атмосфер достаточно, чтобы "раздавить" молекулы H_2 и превратить их в скопление отдельных атомов или ионов. Такой водород должен обладать металлическими свойствами и тем самым полностью оправдать свое положение в 1-й группе ПС.

Для синтеза "металлического" водорода конструируются специальные машины, создающие сверхвысокое давление. Попытки получения металлического водорода дали обнадеживающие результаты.

При обычных условиях водород — бесцветный газ. Газообразный водород в 14,4 раза легче воздуха. Масса литра H_2 составляет 0,08987 г.

Благодаря ковалентной природе связи атомов в молекуле водород плавится и кипит при очень низкой температуре (см. табл. 1.4). Критическая температура составляет −240 °С, критическое давление — 12,8 атм, поэтому, чтобы получить жидкий водород, перед сжатием его нужно очень сильно охладить. Как и другие вещества с неполярной связью, водород очень мало растворим в воде: при нормальных условиях (н. у.) в 100 объемах H_2O растворяются 2,15 объема H_2.

Водород не обладает ни вкусом (в отличие, например, от "кислого" CO_2), ни запахом. Конечно, это относится к чистому водороду. Полученный из плохо очищенных материалов, например, взаимодействием Zn и HCl "технической чистоты", обычно имеет запах, обусловленный примесями углеводородов, фосфина, сероводорода и др.

В прежние времена химики считали, что водород имеет собственный неприятный запах. Когда они обнаружили, что чистый водород ничем не пахнет, это стало настоящей сенсацией. По этому поводу в 40-х гг. XIX века в одном из химических журналов была опубликована статья, озаглавленная "Водород запаха не имеет!".

Водород достаточно реакционноспособен и взаимодействует практически со всеми простыми веществами, как с неметаллами, так и с металлами. Например, жидкий водород реагирует со фтором уже при −250 °С, причем с сильнейшим взрывом. В то же время с хлором водород взаимодействует только при инициировании этой реакции поджиганием либо освещением УФ-светом, а смесь Br_2 и H_2 необходимо нагреть, чтобы началась реакция образования бромоводорода.

С серой водород взаимодействует при температуре выше 250 °С. С азотом водород вступает в обратимую реакцию также при высокой температуре (выше 500 °С), а с кислородом образует "гремучую смесь", которая взрывается при поджигании.

При горении водорода на воздухе или в кислороде образуется вода. Эту реакцию можно осуществить по-разному. Спокойное горение H_2 на воздухе происходит, например, если водород, находящийся в опрокинутом цилиндре, закрытом снизу стеклянной пластинкой, поджечь горящей лучиной. Водород вспыхивает и спокойно сгорает бесцветным пламенем.

Однако, если кислород и водород в определенной пропорции предварительно смешать, то их взаимодействие происходит со взрывом: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Взрывоопасны кислород-водородные смеси не любого состава. Водорода должно быть по объему не меньше 4 %, но и не больше 95 %. Примерно те же соотношения справедливы и для смесей водорода с воздухом.

Этот вывод подтверждается следующим простым опытом. Заполняют водородом из аппарата Киппа (с помощью газоотводной трубки) обычную консервную банку с отрезанным дном таким образом, чтобы водород вытеснил из банки весь воздух и начал снизу выходить в атмосферу. Поджигают водород у отверстия, которое пробито в верхней части банки. В процессе горения водород постепенно вытесняется из банки воздухом, поскольку водород легче и к тому же постепенно выгорает. Пламя водорода вызывает вибрацию банки и создает особое звучание. Когда в банке накапливается такое количество воздуха, которое отвечает составу взрывчатой смеси O_2 и H_2, от пламени горящего водорода вспыхивает вся смесь, раздается оглушительный взрыв.

О взрывоопасности кислород-водородных смесей всегда нужно помнить. Например, при проведении реакций восстановления в атмосфере водорода необходимо перед началом нагревания **проверять водород на чистоту**. Если при поднесении пробирки с водородом к горелке происходит вспышка с легким хлопком, водород чист. Если раздается лающий, свистящий звук — к водороду подмешан воздух. Никогда нельзя поджигать грязный водород!

Проверенный на чистоту водород поджигают у выходного отверстия газоотводной трубки, помещенной под перевернутой стеклянной воронкой. Создают тягу (водоструйный насос), чтобы образующиеся при сгорании водорода пары воды могли проходить через охлаждаемую U-образную трубку, соединенную с воронкой. Пары воды конденсируются в U-образной трубке, вскоре в ней собирается некоторое количество "синтетической" воды.

Механизм взаимодействия H_2 и O_2 сложен. Прежде всего надо отметить, что скорость взаимодействия H_2 и O_2 сильно зависит от температуры. Если хранить H_2 и O_2 (смесь) при комнатной температуре, то, как показывают расчеты, понадобятся миллиарды лет, чтобы реакция синтеза H_2O завершилась. При 180 °С скорость реакции становится уже заметной, и аналитическими методами можно обнаружить образование воды. При 300 °С реакция завершается за несколько суток, а при 580 °С — за несколько часов. При 600 °С (температура красного каления) реакция идет быстро, но без взрыва, а при 700 °С — почти моментально со взрывом. Установлено, что это связано **с цепным характером** реакции:

$$1)\ H_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{H}.$$

$$2)\ \dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{O},$$

$$3)\ \dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H},$$

$$4)\ \dot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}.$$

При нагревании или другом энергетическом воздействии молекулы H_2 в какой-то степени диссоциируют. Образуются "активные" атомы — радикалы Н · (они содержат неспаренный электрон, который обозначен точкой). Активные атомы водорода, реагируя с молекулярным кислородом (реакция 2), образуют электронейтральный радикал гидроксила · ОН и радикал кислорода О · , т. е.

вместо одного радикала получаются два (*разветвление цепи*). Далее идет самая важная для синтеза воды реакция — радикал гидроксила, взаимодействуя с невозбужденной молекулой водорода, образует воду и активный (возбужденный) атом водорода (реакция 3) — опять *цепь не прерывается*. Кислородный атом, получившийся по реакции 2, взаимодействуя с молекулярным водородом (реакция 4), также образует радикал гидроксила и возбужденный атом водорода, а не молекулу воды, которая бы замкнула цепь.

Здесь важно заметить, что вода п*ри непосредственном столкновении молекул* O_2 *и* H_2 не образуется, а синтез ее происходит при взаимодействии нейтрального гидроксила с молекулярным водородом.

Промежуточные продукты взаимодействия O_2 и H_2 были обнаружены при исследовании пламени водорода, горящего в атмосфере кислорода. Спектры излучения молекулярной и атомной форм кислорода и водорода, а также нейтрального гидроксила различаются, что позволяет по спектральным данным идентифицировать эти соединения и оценить их количества. Такого рода изучение спектра пламени водорода, проведенное академиком В. Н Кондратьевым в нашей стране и учеными других стран, позволило предложить механизм синтеза H_2O, представленный выше.

В схеме синтеза H_2O очень важно то обстоятельство, что *появление каждого нейтрального атома водорода* (при диссоциации молекулы H_2) *приводит к образованию не одной, а многих молекул* H_2O (более чем 200 тысяч). В этом состоит суть цепного механизма реакции: один активный атом вызывает цепь превращений, при которых появляется дополнительно большое число таких же активных атомов и в результате стремительно развивается синтез конечного продукта.

Пламя, образующееся при горении водорода в атмосфере кислорода, является интересным объектом теоретических исследований, а также на практике служит источником высоких температур.

В частности очень эффективно используется пламя водорода в горелке "на атомном водороде", сконструированной И. Ленгмюром. В горелке Ленгмюра трубка, по которой подается водород, заканчивается плоским наконечником со множеством круглых отверстий. Через эти ответстия выходит газообразный водород, образуя своеобразный колос. Непосредственно перед выходом водорода из трубки помещены два тугоплавких стержня из вольфрама, между которыми создают вольтову дугу. Она "полыхает" внутри пламени водорода, и под воздействием высокой температуры (3500 °С) около 30% молекул диссоциируют на атомы. При распаде $H_2 \rightarrow 2H$ происходит поглощение энергии, равной теплоте образования молекулы H_2 из атомов. Если дать возможность атомам H^0 снова соединиться в молекулу H_2 (рекомбинация), естественно, опять выделяется тепло (~435,1 кДж/моль). В горелке Ленгмюра энергия рекомбинации атомного водорода настолько резко увеличивает температуру пламени водорода и вольтовой дуги, что может быть достигнута температура ~5000 °С. Этот принцип используется в настоящее время для получения плазмы, причем плазмобаллоны и плазменные горелки позволяют достичь температуры ~10000 °С.

Взаимодействие H_2 и O_2 может происходить не только под действием нагревания, но также и под влиянием катализаторов, в особенности тонко раздробленной платины.

В этом можно убедиться, если поднести к трубке, по которой из аппарата Киппа выходит ток водорода, платинированный асбест. Асбест самораскаляется в токе водорода, и последний вспыхивает. Если потушить пламя водорода и вновь поднести асбест к выходному отверстию, снова произойдет вспышка водорода. На способности платины вызывать загорание водорода основано действие так называемого огнива Деберейнера (И. В. Деберейнер — профессор Венского университета, известен как создатель "триад Деберейнера" — одной из первых попыток классификации элементов, предпринятой в середине XIX в).

Описанию водородных соединений элементов-металлов и элементов-неметаллов посвящены разделы "Гидриды" в каждой из глав настоящей книги. Гидриды элементов-неметаллов, как и следовало ожидать, содержат ковалентные связи Н—Э и чаще всего имеют молекулярное строение (H_2O, H_2S, HF, HCl, NH_3 и т. д.). Поскольку диссоциация H_2 на атомы требует значительной затраты энергии, синтез ковалентных гидридов проводят, как правило, при повышенных температурах (H_2O, NH_3, H_2S, HCl и т.д.). Меньших энергетических затрат требуют те реакции гидрирования, при которых образуются гидриды с ионным или частично ионным типом связи: затраты на атомизацию H_2 компенсируются выделением энергии при образовании ионной кристаллической структуры.

Гидриды самых электроположительных элементов-металлов, прежде всего ЩЭ, имеют ионный характер и по строению напоминают соли (LiH, NaH, KH, и др.). Элементы-металлы переходных рядов чаще всего образуют "металлоподобные" гидриды — в них сохраняются связи металл—металл, а атомы водорода занимают пустоты кристаллической структуры металла. Некоторые металлы (Mn, Cr, Fe и др.), имеющие очень прочную кристаллическую структуру, вообще не образуют гидридов ("гидридный пробел" в ПС).

Чаще всего гидриды получают прямым синтезом, но иногда используют и косвенные методы. Многие гидриды имеют важное практическое значение.

Остановимся кратко на методах **получения водорода**. Лабораторные методы основаны на взаимодействии кислот и щелочей с металлами, например, цинка с 20 %-й серной кислотой или алюминия с 20 %-м раствором гидрооксида натрия:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2\uparrow + ZnSO_4,$$
$$2Al + 2NaOH + 10H_2O = 2Na[Al(OH)_4(OH_2)_2] + 3H_2\uparrow.$$

Для ускорения первой реакции рекомендуется добавить в раствор серной кислоты несколько капель раствора медного купороса. Выделяющаяся при этом на цинке металлическая медь образует гальваническую пару (Zn/Cu), что резко увеличивает скорость растворения более активного цинка. Течение второй реакции

можно ускорить нагреванием реакционного сосуда на водяной бане (категорически нельзя проводить нагревание на газовой горелке — велика опасность взрыва!).

Для промышленной практики гораздо более важны способы получения H_2 из воды, а в последнее время — из различных углеводородов.

Суть **взаимодействия металлов с водой** состоит в том, что наиболее активные металлы (с большими размерами атомов и низкими ионизационными потенциалами) окисляются ионами H^+ воды и при этом получается молекулярный водород. Например, металлический кальций, взаимодействуя с ионами H^+ из воды, превращается в гидроксид с выделением водорода:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Для демонстрационного опыта удобно стружки металлического кальция поместить в марлевый мешочек и погрузить его в воду. Вода проникает сквозь марлю, взаимодействует с Ca, и начинается бурная реакция выделения водорода. Перевернутый цилиндр с водой, подведенный под водой к источнику выделения водорода, очень быстро заполняется водородом. Если затем поднести цилиндр к газовой горелке, водород вспыхивает почти без звука, так как в цилиндре собирается достаточно чистый водород.

Технически гораздо более важна реакция взаимодействия паров воды с раскаленными металлами, например, с железом. Этот эксперимент можно осуществить, используя электрическую трубчатую печь, через которую проходит трубка из нержавеющей стали, заполненная железными стружками. Из колбы, нагреваемой на газовой горелке, через трубку с железными стружками пропускают водяной пар. При температуре около 800 °C пары воды взаимодействуют с железом, образуя оксид Fe_3O_4 и газообразный водород:

$$3Fe + 4H_2O = 4H_2\uparrow + Fe_3O_4.$$

Этот так называемый **железо-паровой метод** долгое время широко применялся в промышленности.

Можно получить H_2, пропуская H_2O через слой раскаленного угля. При этом образуется смесь двух газов — CO и H_2 **(водяной газ)**:

$$H_2O + C = CO\uparrow + H_2\uparrow.$$

Оксид углерода (II) из водяного газа можно удалить одним из принятых способов, например, неполным окислением водяного газа кислородом с последующим поглощением образовавшегося CO_2 раствором щелочи. Выделенный таким образом молекулярный водород относительно чист, но все же не настолько, как синтезированный железо-паровым методом.

В настоящее время водород получают взаимодействием углеводородов (в основном CH_4) с водяным паром или их неполным

окислением кислородом, а также электролизом воды в присутствии серной кислоты или гидроксида натрия:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,$$
$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2,$$
$$2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Наиболее **чистый водород получают** электролизом воды. При этом на аноде выделяется кислород, а на катоде — водород в соответствии со следующими реакциями:

для раствора H_2SO_4:

Катод: $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$. Анод: $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2\uparrow$;

для раствора NaOH:

$$\text{Катод: } 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2\uparrow.$$
$$\text{Анод: } 4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2\uparrow.$$

В лаборатории электролиз воды можно продемонстрировать, используя электролизер, в котором к воде для увеличения электропроводности добавлена щелочь, кислота или соль. Через некоторое время после включения постоянного тока можно заметить, что объем газа, выделившегося на катоде (водород), в два раза больше, чем объем газа, выделившегося на аноде (кислород).

Водород H_2 применяют в промышленности для синтеза NH_3 и HCl, получения метанола и синтетического жидкого топлива, гидрогенизации отдельных нефтяных фракций, получения жиров типа маргарина. Кислород-водородное пламя (2200 °С) используют для сварки и резки металлов, для создания высокотемпературного поля при выращивании из оксидных расплавов монокристаллов искусственных минералов (рубины, изумруды и др.). Водородом восстанавливают из оксидов и фторидов вольфрам, молибден, рений (порошковая металлургия).

1.2.2. Простые вещества, образованные щелочными элементами

Простые вещества, образованные ЩЭ, обладают свойствами металлов. **Щелочные металлы (ЩМ)** имеют ряд особенностей, отличающих их от других металлов. Прежде всего все ЩМ легкоплавки, причем $T_{пл}$ закономерно понижается от Li к Cs (см. табл. 1.4).

Непрочность кристаллической структуры легкоплавких ЩМ, несомненно, обусловлена большим (для данного конкретного периода) размером атомов ЩЭ и малым числом валентных электронов. Принимающие участие в образовании металлической связи ns^1-электроны находятся в зоне проводимости, и, таким образом, в отличие от других групп элементов-металлов у ЩМ нет элек-

тронов, которые могли бы осуществлять связь металл—металл ковалентного типа. Однако образование ковалентных двухатомных молекул $Э_2$ для ЩЭ все же возможно. Оно доказано теоретически и экспериментально.

Так установлено, что пары ЩМ примерно на 1 % состоят из двухатомных молекул. В табл. 1.4 приведены значения энергии диссоциации $Э_2$, которые указывают на закономерное уменьшение прочности связи Э—Э в ряду Li—Cs.

С позиций метода МО образование двухатомных молекул $Э_2$, например, у лития, можно представить энергетической диаграммой рис. 1.2.

Валентные $2s^1$-электроны атомов лития занимают связывающую σ_{2s}-орбиталь, а разрыхляющая σ^*_{2s}-орбиталь остается вакантной. Так достигается превышение эффекта связывания над эффектом разрыхления, причем в образующейся молекуле Li_2 прочность связи Li—Li довольно велика (107,95 кДж/моль, см. табл. 1.4.). У тяжелых ЩМ прочность двухатомных молекул резко снижается (< 50 кДж/моль) и сравнима по энергии диссоциации $Э_2$ с водородными связями — сказывается большой размер атомов тяжелых ЩЭ, удаленность валентных электронов от ядра и малое перекрывание *s*-АО атомов с большим значением главного квантового числа.

Слабое межатомное взаимодействие у ЩМ обусловливает не только их легкоплавкость, но и низкую плотность. ЩМ — "легкие" металлы. Самый легкий из ЩМ — литий (0,53 г/см^3, см. табл. 1.4) — он всплывает на поверхность даже легких масел; это затрудняет изоляцию лития от действия атмосферы и усложняет его хранение.

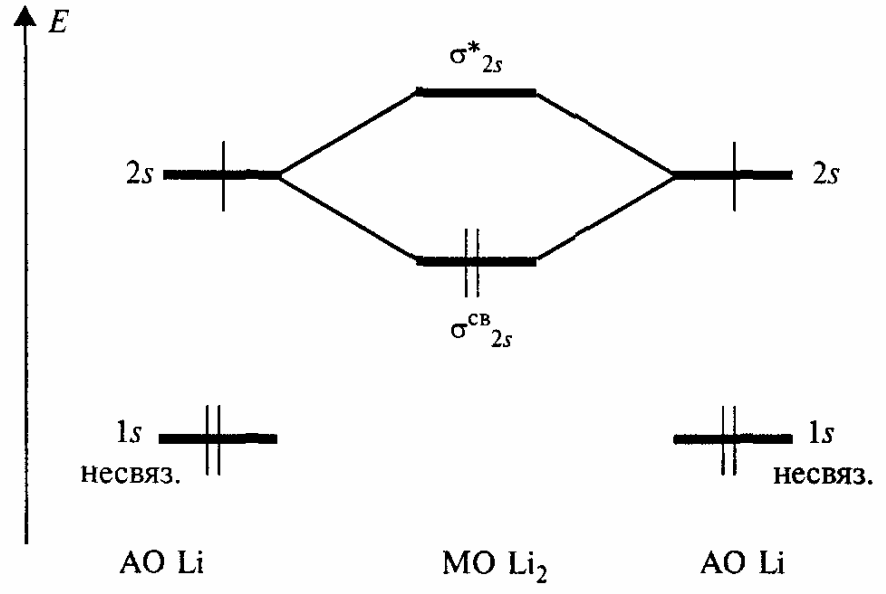


Рис 1.2. Энергетическая диаграмма молекулы Li_2

Литий хранят в абсолютированных растворителях в герметически закрывающихся емкостях.

В ряду Li—Cs плотность металлов растет, однако ее изменение происходит не монотонно: плотность металлического калия меньше плотности натрия, так как при переходе от натрия к калию упаковка больших атомов калия становится более рыхлой. Значительное увеличение радиуса атома калия (см. табл. 1.1) по сравнению с радиусом атома натрия связано с тем, что у калия электронами застраивается 4*s*-оболочка, хотя имеется вакантная 3*d*-оболочка.

Все ЩМ — серебристо-белые (кроме золотисто-желтого цезия) **мягкие металлы**. Самый твердый из них литий, но и он режется ножом.

Химическая активность ЩМ не знает себе равных. На воздухе ЩМ быстро покрываются пленкой сложного состава, в которой присутствуют оксиды, пероксиды, нитриды, гидроксиды, карбонаты и др. Чтобы ввести ЩМ в реакцию, образец необходимого размера отрезают от монолита скальпелем под слоем абсолютированного органического неполярного растворителя, например керосина или бензола. Тщательно (скальпелем) убирают с поверхности металла следы коррозии. При необходимости несколько раз заменяют растворитель и процедуру очистки проводят в сухой камере, заполненной инертным газом, например, аргоном. Хранят ЩМ обычно в запаянных железных банках под слоем керосина.

Важной характеристикой химической активности ЩМ является их реакция с водой:

$$2Э + 2H_2O = 2ЭOH + H_2\uparrow.$$

Наименее активен металлический литий, наиболее активен — цезий. Реакция лития с водой протекает спокойно, без взрыва и образования пламени (водород-кислородного):

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow.$$

Можно так поставить эксперимент, чтобы водород, выделяющийся при взаимодействии лития с водой, накапливался под стеклянной воронкой, прикрывающей фарфоровую чашку, где идет реакция. После проверки водорода на чистоту его поджигают у "носика" воронки. Пламя окрашивается в карминово-красный цвет за счет следов соединений лития, содержащихся в парах воды.

В аналогичных условиях металлический натрий горит и взрывается (обычно взрывается кусочек металлического натрия, прилипший при движении по воде к стенке сосуда). Если предварительно положить натрий на мокрую фильтровальную бумагу, плавающую на поверхности воды, его взаимодействие с водой будет более спокойным, хотя в конце реакции все же обязательно произойдет небольшой "щелчок" — экзотермическое взаимодействие с водой продуктов горения.

Металлический калий еще более химически активен. Его серебристо-белая поверхность на воздухе очень быстро тускнеет. При попадании в воду или на мокрый фильтр калий сразу загорается, а в конце реакции, даже при работе с очень маленькими количествами, обязательно наблюдается щелчок — взрыв.

Такое же, как в реакции с водой, усиление химической активности при переходе от легких ЩМ к тяжелым характерно для их окисления на воздухе. Легкие ЩМ — Li и Na — необходимо предварительно нагреть, чтобы окисление кислородом воздуха протекало быстро и сопровождалось выделением тепла и света (горением). Металлический калий самопроизвольно загорается на воздухе, так же ведут себя Rb и Cs.

Очень высокая химическая активность ЩМ обусловлена низкими $ПИ_1$ атомов, а также низкой температурой плавления ЩМ, рыхлой кристаллической структурой, малой плотностью. Все эти характеристики ЩЭ в металлическом состоянии взаимно связаны, и общей причиной уникальных свойств ЩМ, является, конечно, их электронное строение — наличие только одного электрона на наружной электронной оболочке, что делает электронную структуру очень непрочной и легко разрушаемой.

Обладая высокой реакционной способностью, ЩМ взаимодействуют в мягких условиях со всеми простыми веществами — неметаллами (кроме благородных газов), а также с большинством металлов. Известны интерметаллические соединения, образуемые разными ЩМ при взаимодействии друг с другом, например, Na_2K, Na_2Cs_2, K_2Cs, K_7Cs_8. Существует также громадное число интерметаллидов — продуктов реакции ЩМ с переходными и постпереходными элементами-металлами. Примером могут служить соединения с Hg и Sn различного состава: от $NaHg_4$ до Na_2Hg и от $NaSn_6$ до Na_4Sn. Способность ЩМ реагировать с большинством простых и сложных веществ, проявляя при этом свойства сильнейших восстановителей, обусловливает сложность технологии получения ЩМ (трудности с подбором материалов аппаратуры, необходимость изоляции от влаги и т. д.). В то же время, именно благодаря своей высокой химической активности ЩМ незаменимы во многих областях техники и химической технологии.

Среди ЩМ в наибольших количествах получают металлический натрий, для чего обычно используется **электролиз расплава NaCl** (напряжение 7 В). Электролитом служит смесь NaCl (40 %) и $CaCl_2$ (60 %), имеющая относительно низкую $T_{пл}$, равную 580 °С ("чистый" NaCl плавится при 800 °С). На катоде выделяется смесь расплавленных Na и Ca. При охлаждении кальций кристаллизуется первым (более высокая $T_{пл}$), его отфильтровывают при 105—110 °С через металлическую сетку, отделяя таким образом от расплавленного натрия.

Для получения металлического натрия используют также электролиз расплава едкого натра. Преимуществом этого способа является более низкая $T_{пл}$ электролита (320—330 °С). Однако и здесь возникают сложности побочного характера, связанные со свойствами NaOH и продуктов анодного окисления.

Металлический натрий применяется в различных областях техники. Одной из основных областей его использования является получение сплава Na/Pb, применяемого для синтеза тетраэтилсвинца — токсичного вещества, служившего длительное время наиболее эффективной антидетонационной добавкой к моторному топливу.

Значительную долю натрия используют в металлургии при получении металлического титана путем восстановления $TiCl_4$:

$$TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl.$$

Наконец, очень важная область применения натрия связана с получением натриевых производных, необходимых для органического и неорганического синтеза. Среди этих соединений есть сильнейшие восстановители (гидрид NaH, метилат CH_3ONa, амид $NaNH_2$) и сильнейшие окислители (пероксид Na_2O_2, озонид NaO_3). В качестве одного из самых эффективных восстановителей используют амальгаму натрия (Na/Hg). Кроме того, металлический натрий применяют как теплоноситель охлаждающего контура в некоторых конструкциях ядерных реакторов, работающих на быстрых нейтронах, а также в качестве катализатора.

Получение металлического калия чаще всего проводят в противоточной колонне (из нержавеющей стали) по реакции $Na + KCl \leftrightarrow K + NaCl$. Сверху вниз движется расплав KCl, а снизу вверх — пары натрия. При этом происходит возгонка металлического калия, пары которого конденсируются в холодильнике. Бóльшая, чем у натрия, летучесть калия смещает обменное равновесие вправо. Дополнительная очистка перегонкой приводит к получению металлического калия высокой чистоты (~99,99 %). Иногда вместо KCl в обменной реакции с Na используют KOH.

Другой способ получения металлического калия состоит в электролизе расплава смеси K_2CO_3 и KCl. Катодом служит расплавленный свинец. В результате электролиза образуется сплав K и Pb, из которого калий выделяют перегонкой в вакууме.

Применение металлического калия и натрия сходно, но калий производится и используется в гораздо меньшем количестве, так как он намного дороже натрия.

Из металлического калия получают надпероксид KO_2, который служит твердым низкотемпературным генератором кислорода:

$$4KO_2 + 2H_2O + 4CO_2 = 4KHCO_3 + O_2\uparrow.$$

Хотя калий имеет бóльшую атомную массу, чем натрий, все же процентное содержание кислорода в KO_2 выше, чем в наиболее стабильном для натрия пероксидном соединении Na_2O_2, что делает использование KO_2 предпочтительным.

Сплав Na/K (40—90 % K) имеет преимущества перед металлическим Na при использовании для охлаждения атомных реакторов. Применяют металлический калий и для изготовления фотоэлементов. Кроме того, из металлического калия синтезируют многие органические и неорганические производные.

Редкие ЩМ — литий, рубидий и цезий получают электролизом расплава их галогенидов. Возможно также цирконийтермическое восстановление карбонатов рубидия и цезия:

$$2Э_2CO_3 + Zr = 4Э + ZrO_2 + 2CO_2.$$

Области **применения** металлических Li, Rb и Cs чрезвычайно разнообразны. В частности, тяжелые ЩМ — незаменимый материал для изготовления фотоэлементов (малая величина $ПИ_1$).

1.3. Сложные (гетероатомные) соединения элементов 1-й группы

Отношение простых веществ различных элементов ПС к кислороду — важнейший критерий при оценке их химических свойств. Поэтому рассмотрение гетероатомных соединений элементов 1-й и других групп ПС мы начинаем с обсуждения химии кислородсодержащих производных.

Кислородные соединения водорода, с одной стороны, и ЩЭ — с другой, обнаруживают диаметрально противоположные свойства: водород образует ковалентные соединения (вода, пероксид водорода) с молекулярной структурой, а ЩЭ — ионные твердые соединения, имеющие достаточно высокую температуру плавления и кипения и структуру, регулируемую правилами плотной упаковки жестких шаров. Тем не менее водород и ЩЭ, будучи s^1-элементами, входят в одну и ту же группу ПС, и мы будем сопоставлять свойства образованных ими соединений, сходных по стехиометрическому составу.

1.3.1. Кислородные соединения водорода

1.3.1.1. Вода

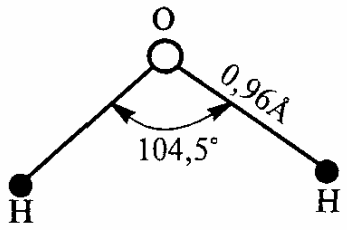
Вода — важнейшее соединение водорода. Физические константы, характеризующие свойства воды, приняты как эталон для сравнения свойств других веществ: $T_{кип} = 100$ °C, $T_{пл} = 0$ °C; масса 1 мл воды при 4 °C (температуре ее максимальной плотности)

равна 1 г; теплота, необходимая для нагревания 1 г H_2O на 1 °С, составляет 1 кал = 4,184 Дж.

Вода — достаточно устойчивое в термическом отношении соединение: $\Delta_f H^\circ_{298}$ = −285,8 кДж/моль Прямой синтез воды из H_2 и O_2 сопровождается сильным экзоэффектом, а в определенном режиме даже взрывом, но если воду выдерживать при высокой температуре, она в некоторой степени разлагается на водород и кислород (на 8—9 % при 2000 °С и более чем на 11 % при 2500 °С).

Получающаяся при диссоциации воды смесь H_2 и O_2 может быть разделена посредством диффузии Согласно закону Грэма, скорость диффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности Поскольку значения плотности H_2 и O_2 относятся как 1 16, скорости их диффузии будут относиться как 4 1 Используя эту закономерность, Сенклер Девиль во Франции в XIX веке доказал, что вода разлагается при нагревании Он пропускал пары воды через пористую трубку и обнаружил, что первым диффундирует через эти поры водород, а затем, значительно медленнее, кислород

Молекула воды имеет угловое строение:

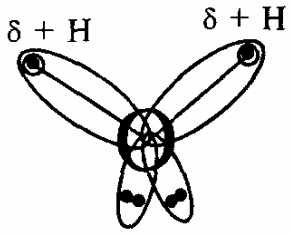


Следствием такого строения является полярность H_2O: дипольный момент воды достаточно велик (μ = 1,85 D). Считают, что атом кислорода в H_2O находится в состоянии sp^3-гибридизации, в которой участвуют две его неподеленные электронные пары и две электронные пары, осуществляющие две связи H—O.

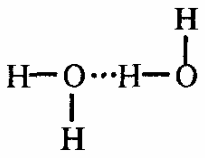
Эти четыре электронные пары тетраэдрически распределены в пространстве вокруг атома кислорода. Электронные пары связи H—O занимают меньше пространства, чем неподеленные пары; этим объясняется искаженность тетраэдрической структуры воды и отклонение валентного угла HOH от теоретического значения (~109°), рассчитанного для правильного тетраэдра.

Другое объяснение отклонения валентного угла HOH от тетраэдрического заключается в том, что связи O—H образуются за счет перекрывания 2*p*-орбиталей кислорода, расположенных под углом 90°, и 1*s*-орбиталей водорода. Поскольку электроотрицательность H и O различна (см. табл. 1.1, табл. 16.1), электронная плотность связи O—H смещена к кислороду, а на атоме водорода возникает некоторый положительный заряд δ+. Предполагается, что благодаря этому атомы водорода, расположенные достаточно

близко, отталкиваются друг от друга, в результате чего угол HOH увеличивается до 104,5°:



Высокая полярность воды является одной из причин ассоциации молекул воды, которые могут комбинироваться по две, три и более благодаря взаимному притяжению противоположно заряженных концов диполя. Однако, главной причиной образования ассоциатов, $(H_2O)_n$ являются водородные связи:



Прочность водородных связей O—H···O в воде составляет ~21 кДж/моль, что существенно меньше значения 286,6 кДж/моль, характеризующего внутримолекулярную связь O—H в воде.

Ассоциация молекул воды $(H_2O)_n$ характерна как для жидкого, так и для твердого состояния, а в парáх вода мономерна. По-видимому, в образовании ассоциатов участвуют не все молекулы воды. Об этом свидетельствует слишком низкая плотность жидкой воды (~1 г/см^3) по сравнению с плотностью (1,84 г/см^3), рассчитанной в предположении плотной упаковки молекул H_2O (радиус молекулы жидкой H_2O принимается равным 1,38 Å, как у льда).

Теплоемкость воды гораздо больше, чем у других жидкостей (исключение — расплавы металлов). При охлаждении вода отдает чрезвычайно много тепла. Соответственно для нагревания воды надо затратить больше тепла, чем для большинства других веществ. Этим объясняется мягкость морского климата: страны, расположенные на берегах морей и океанов, не испытывают резких колебаний температуры благодаря регулирующей роли воды. Теплоемкость H_2O изменяется с температурой аномально — она растет до 150 °C, а потом уменьшается.

Электропроводность воды очень мала, но растет с повышением температуры.

Критическая температура воды равна 374 °C, критическое давление — 218 атм. На диаграмме состояния (рис. 1.3) критическим температуре и давлению соответствует конечная точка *B*

на кривой *АВ*, отвечающей равновесию жидкой фазы и пара — в этих условиях разница между жидкой и парообразной фазами исчезает.

Надо отметить, что наклон кривой *АГ*, отвечающей равновесию лед ↔ ж на рис. 1.3, для наглядности увеличен. Наклон этой кривой влево означает, что $T_{пл}$ воды уменьшается с ростом внешнего давления.

Жидкая вода бесцветна, но лед в толстых слоях имеет зеленовато-голубоватую окраску.

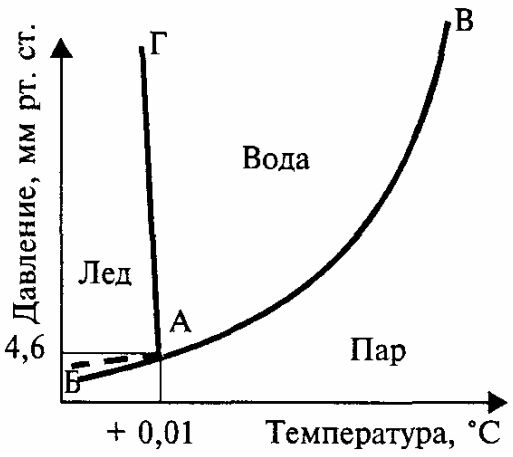


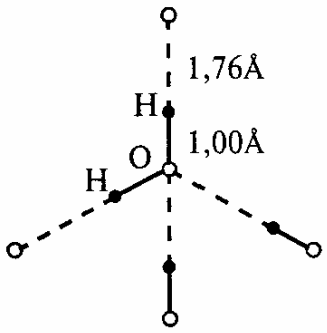
Рис. 1.3. Диаграмма состояния воды

Наибольшую плотность (1 г/см) вода имеет при +4 °С. Благодаря тому, что плотность льда (0,92 г/см^3) меньше, чем у жидкой воды, лед в природных водоемах не опускается на дно, а остается на поверхности, предохраняя водоем от полного вымерзания в зимний период.

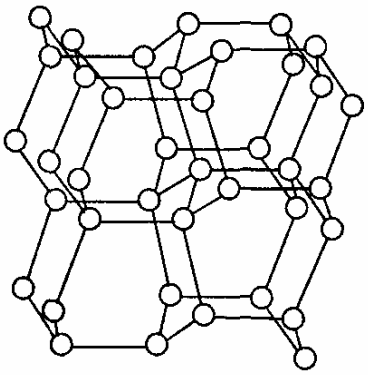
Обычно плотность твердого вещества больше плотности его в жидком состоянии. *Меньшая плотность льда* обусловлена тем, что компоновка молекул H_2O в ассоциатах $(H_2O)_n$ жидкой воды более плотная, чем в кристаллической структуре льда.

Жидкая вода *склонна к переохлаждению* из-за кинетических затруднений, возникающих при перестройке структуры жидкой воды (разрушение ассоциатов) в структуру льда. На диаграмме состояния рис 1.3 пунктиром показано давление пара над переохлажденной водой; оно выше, чем надо льдом при той же температуре (кривая *АБ*). Таким образом, переохлажденная вода является метастабильной фазой и может перейти в твердое состояние, если, например, ввести "затравку" — кристаллик льда.

Низкая плотность льда объясняется наличием пустот в его кристаллической структуре, где каждый атом кислорода имеет КЧ = 4 и связан с двумя "собственными" атомами водорода и с двумя атомами водорода соседних молекул воды (за счет водородных связей). Внутримолекулярное расстояние Н—О (~1 Å) и межмолекулярное (1,76 Å) кардинально различаются. Как видно из схемы I, на каждую молекулу воды приходится 4 водородные связи. Так как атомы кислорода в структуре льда имеют КЧ = 4 и по кислороду, то в результате возникает структура II, содержащая каналоподобные пустоты, имеющие в сечении гексагональное строение.



I



II

Структура льда напоминает пчелиные соты, и, что важно отметить, в ней нет ассоциатов: образование кристаллической структуры делает энергетически выгодным их разрушение.

Уменьшение плотности воды при переходе в твердое состояние приводит к тому, что, замерзая, вода занимает больший объем, чем тот, который она занимала, когда была в жидком состоянии. Поэтому вода разрывает скалы, замерзая в их трещинах, разрушает стеклянную и деформирует металлическую посуду, если невнимательные хозяева оставили в ней воду на морозе Аномальное соотношение плотностей твердой и жидкой фаз характерно не только для воды — расширение вещества наблюдается, например, при затвердевании чугуна и галлия.

Каналообразные или полиэдрические полости льда могут "заселяться" различными соединениями с образованием так называемых **клатратов** — одного из видов соединений включения (от латинского "clathratus" — защита решеткой). Наилучшим образом изучены клатраты, представляющие собой гидраты газов. Структура клатратных гидратов таких газов, как Cl_2, SO_2, CH_3Cl, а также Ar, Kr, Xe, имеет элементарную ячейку, состоящую из 46 молекул H_2O (давление газа > 1 атм), образующих взаимосвязанную трехмерную систему с двумя 12-гранными и шестью 14-гранными полостями. При заполнении газом только последних получается гидрат предельного состава $X \cdot 7{,}67H_2O$. Если же заполнены все полости, гидрат должен иметь состав $X \cdot 5{,}75H_2O$. В действительности предельный вариант не осуществляется. Например, гидрат хлора имеет состав $Cl_2 \cdot 7{,}3H_2O$, а гидрат брома — $Br_2 \cdot 8{,}5H_2O$, так как в клатратах крупных молекул заполняются не все полости, образуемые льдом.

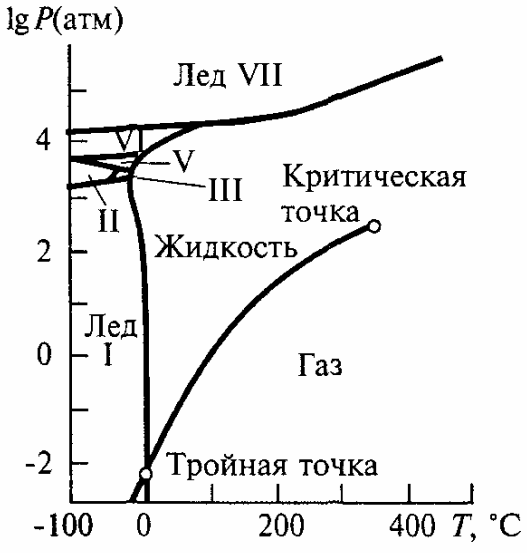


Рис. 1.4 Диаграмма состояния воды (льда) при высоком давлении

Кроме обычного льда, равновесие которого с жидкой водой и паром изображено на диаграмме рис. 1.3, известны и другие кристаллические модификации льда, образующиеся при высоком давлении (рис. 1.4).

На рис. 1.4 обозначены участки стабильности пяти модификаций льда (существование льда IV не подтвердилось, поэтому цифра IV отсутствует).

Высокая диэлектрическая проницаемость воды ($\varepsilon_0 = 81$) объясняется существованием ассоциатов (группы молекул с псевдокристаллической структурой), в которых из-за определенной ориентации связей О—Н—О появляется заметный электрический момент. Физико-химическими методами установлено объединение ассоциатов в обширные "кластеры" (130 молекул H_2O при 0 °С, 90 — при 20 °С, 60 — при 72 °С), но время жизни таких кластеров очень мало (10^{-11}—10^{-10} с).

Кислотно-основные свойства воды можно оценить как амфотерные, поскольку при диссоциации

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-, \quad \text{или} \quad 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

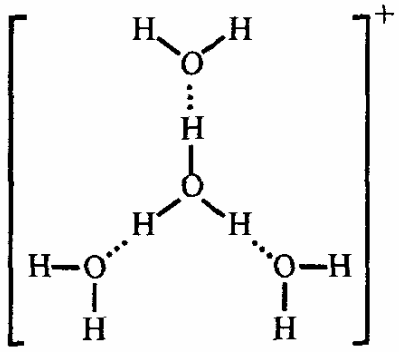
образуется равное количество ионов водорода и гидроксила. В чистой воде при 25 °С концентрация $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Строго говоря, при расчете таких равновесий следует оперировать активностями, а не концентрациями. Однако для чистой воды и разбавленных водных растворов их значения практически совпадают. Для удобства вместо концентраций (или активностей) используют **водородный показатель pH = −lg[H$^+$]**, точнее $pH = -\lg a(H^+)$.

Так называемое **ионное произведение воды** $[H^+][OH^-]$ постоянно при данной температуре и при 25 °С равно $[10^{-7}][10^{-7}] = 10^{-14}$. Константа равновесия диссоциации воды $K(H_2O)$ при 25 °С составляет $1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

Ионы водорода H^+ в воде мгновенно гидратируются с образованием ионов гидроксония. Энтальпия образования иона гидроксония по реакции $H^+_г + xH_2O_ж = H^+_{aq}$ имеет большое (по абсолютной величине) значение $\Delta_f H^\circ_{298} = -1121{,}3$ кДж/моль. Чаще всего гидратированный ион водорода H^+_{aq} обозначают формулой H_3O^+ (ион гидроксония). Период полураспада H_3O^+ составляет всего 10^{-13} с — протон H^+ мигрирует с большой скоростью от одной молекулы воды к другой.

Структура иона гидроксония — уплощенная тригональная пирамида, угол между связями О—Н равен 115°. В водных растворах ион гидроксония гидратируется, окружая себя несколькими

гидратными оболочками. Первая гидратная сфера гидроксония (структура III) имеет состав $H_3O^+ \cdot 3H_2O$.



III

Спектральные исследования подтверждают, что твердые гидраты сильных минеральных кислот содержат ионы гидроксония: $H_3O^+ClO_4^-$, $(H_3O^+)_2SO_4^{2-}$, $H_3O^+NO_3^-$, $H_3O^+F^-$, $(H_3O^+)_2[PtCl_6^{2-}]$. В то же время гидраты карбоновых кислот имеют строение нормального гидрата, например, гидрат щелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, т. е. протон здесь ассоциирован с кислородом карбоксильной группы, а не с кислородом гидратной воды. Существуют гидраты гидроксония и другого состава. Например, в кристаллогидратах некоторых кислот зафиксирован катион $[H_5O_2]^+ = H_3O^+ \cdot H_2O$.

Очень важными являются радиационные свойства воды, поскольку ее часто используют в технологии получения ядерного горючего и при эксплуатации АЭС в качестве охлаждающего агента.

Атомная промышленность оперирует с большим количеством радиоактивных веществ. Их излучение в водной среде сопровождается **радиолизом воды**:

1) $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$,
2) $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + \dot{O}H$,
3) $H_2O + e^- \rightarrow \dot{H} + \dot{O}H^-$,
4) $H_2O + e^- \rightarrow e^- \cdot H_2O$,
5) $\dot{H} + \dot{O}H \rightarrow H_2O$,
6) $\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2$,
7) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$,
8) $\dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2$,
9) $\dot{O} + \dot{O} \rightarrow O_2$,
10) $O_2 + O \rightarrow O_3$,
11) $\dot{O}H + O \rightarrow H\dot{O}_2$.

Таким образом, при радиолизе молекулы H_2O под воздействием γ-лучей превращаются в ион H_2O^+ (реакция 1), который, взаимодействуя с незаряженной молекулой H_2O, образует ион гидроксония H_3O^+ и незаряженный радикал гидроксила $\cdot OH$ (реакция 2). Выделяющиеся при этом электроны тоже взаимодействуют с водой, давая гидроксильный ион и радикал водорода (реакция 3).

Очень интересна побочная реакция 4, протекающая при радиолизе воды: молекула воды может присоединять электрон, образуя так называемый *гидратированный электрон*. Это соединение синего цвета легко образуется в щелочных раство-

рах. Облученные γ-лучами при температуре жидкого азота замороженные водные растворы щелочей имеют синий цвет именно благодаря присутствию гидратированного электрона.

В результате реакций 5 и 6 образуются вода и пероксид водорода, который частично разлагается с выделением радикалов O (реакция 7). Последние могут вступать в различные взаимодействия, давая кислород O_2 (реакция 9), озон (реакция 10) или необычную частицу HO_2. Два радикала · H могут образовать молекулярный водород (реакция 8).

1.3.1.2. Пероксид водорода

Важным соединением водорода и кислорода является **пероксид** (или **перекись**) **водорода H_2O_2**. При обычной температуре H_2O_2 представляет собой жидкость. В отличие от воды H_2O_2 уже при комнатной температуре, на свету и особенно в присутствии катализаторов быстро разлагается:

$$H_2O_2 = H_2O + [O]$$

(*in statu nascendi* — кислород в момент образования) или

$$H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

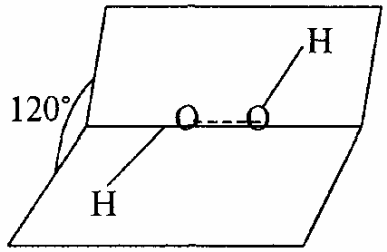
Поэтому растворы H_2O_2 хранят в темной посуде и в прохладном месте.

В водных растворах устойчивость H_2O_2 повышается. Обычно используют 3%-й или 30%-й растворы. Последний, содержащий стабилизирующие добавки, называется **пергидролем**. Концентрированные растворы H_2O_2 взрывоопасны. Катализаторами разложения являются следы соединений Cu, Fe, Mn и др. В качестве стабилизатора используют пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$. Щелочная среда способствует каталитическому разложению H_2O_2, кислая среда, напротив, его затрудняет.

Температура плавления H_2O_2 равна −0,43 °C, т. е. несколько ниже, чем у воды. Определить температуру кипения H_2O_2 прямым способом нельзя, поскольку кипению предшествует полное разложение пероксида. Для оценки $T_{кип}$ используют экстраполяцию значений давления пара, определенных ниже температуры разложения H_2O_2. Таким методом найдена $T_{кип}$ H_2O_2, равная ~150 °C. В условиях пониженного давления, например, при 29 мм рт. ст., H_2O_2 кипит при 69 °C. Жидкий H_2O_2 примерно в полтора раза тяжелее воды и подобно воде образует молекулярные ассоциаты.

Молекула мономера H_2O_2 имеет неплоское изогнутое строение (структура IV). Между двумя гидроксильными группами, входящими в состав H_2O_2, осуществляется ковалентная связь. Угол свя-

зи H—O—O равен 95°, а плоскости, в которых лежат две связи O—H, находятся одна по отношению к другой под углом 120°.



IV

Пероксид водорода в водных растворах проявляет **свойства слабой кислоты** ($K_a = 10^{-12}$). В связи с этим пероксиды элементов-металлов можно рассматривать как соли кислоты H_2O_2 (см. ниже). Однако кислотные свойства H_2O_2 выражены сильнее, чем у воды. Это указывает на ослабление ковалентной связи O—H в пероксиде водорода в результате образования кислородом связи —O—O— вместо второй связи с водородом в воде.

H_2O_2 реагирует с другими веществами и **как окислитель, и как восстановитель**. Проявляя **окислительные свойства**, H_2O_2 превращается в щелочной среде в ионы гидроксила:

$$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-,$$

а в кислой среде — в молекулы воды:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O.$$

Если H_2O_2 проявляет **восстановительные свойства**, то в щелочной среде образуются молекулы воды и кислород:

$$H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- = H_2O + O_2,$$

а в кислой среде — протоны и кислород:

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+.$$

Так, при взаимодействии с водным раствором перманганата калия H_2O_2 проявляет восстановительные свойства, а при действии на раствор KI — окислительные свойства:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 5O_2\uparrow + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O,$$
$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH.$$

Надо отметить, что окислительные свойства сильнее проявляются в кислой среде, а восстановительные — в щелочной. Окислительные свойства пероксида водорода используют при реставрации старинных картин. Свинцовые белила со временем чернеют из-за образования под действием H_2S сульфида свинца PbS.

Действием пероксида водорода сульфид переводят в белый $PbSO_4$, восстанавливая белый цвет:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O.$$

Способность H_2O_2 разлагаться с выделением O_2 резко усиливается при действии **катализаторов**. Это, кстати, было использовано при создании первых боевых ракет. В частности, немецкие ракетные снаряды Фау-1 и Фау-2, производство которых было начато во время второй мировой войны, имели двигатель для запуска с H_2O_2 в качестве горючего.

Ракеты заправлялись жидким кислородом и спиртом. Чтобы O_2 (окислитель) и спирт (горючее) смешивались на выходе из ракеты, нужен был дополнительный двигатель. Его роль выполнял цилиндрик с H_2O_2 Когда надо было запускать ракету, небольшой объем катализатора (раствора $NaMnO_4$) вводили в 30%-й раствор H_2O_2. Сейчас же происходило бурное разложение H_2O_2 с образованием кислорода и паров воды Получившиеся газы под давлением нескольких десятков атмосфер поступали в небольшую турбину, которая приводила в действие два насоса. Один насос выкачивал из контейнера, помещенного внутри ракеты, жидкий кислород, другой — спирт. У сопла ракеты эти два вещества реагировали. Пары спирта, сгорая в кислороде, создавали давление на выходе около 12 т/см^2, что поднимало ракету на высоту 50 км.

Чтобы убедиться в чувствительности H_2O_2 к действию катализаторов, можно в пробирку с H_2O_2 прибавить немного MnO_2. Сразу начинается бурное разложение H_2O_2, сопровождающееся выделением какого-то газа. Тлеющая лучинка, поднесенная к отверстию пробирки, ярко вспыхивает, значит, выделившийся газ — кислород.

Пероксид водорода получают в лаборатории действием твердого пероксида бария на охлажденный до 0 °С разбавленный раствор серной кислоты с последующим отделением выпавшего осадка сульфата бария фильтрованием:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2.$$

Для промышленного синтеза H_2O_2 раньше использовали гидролиз пероксодисерной (надсерной) кислоты $H_2S_2O_8$, которую получали электролизом серной кислоты (высокая плотность тока, низкая температура, платиновый анод):

$$2HSO_4^- - 2e^- = S_2O_8^{2-} + 2H^+,$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5 \text{ (пероксомоносерная кислота, или "кислота Каро"),}$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Пероксид водорода отделяли от серной кислоты перегонкой при пониженном давлении.

Сейчас основное количество H_2O_2 (80 %) производят окислением алкильных производных гидрохинона воздухом. Используют также каталитическое окисление изопропанола:

$$(CH_3)_2CH(OH) + O_2 = (CH_3)_2CO + H_2O_2.$$

Важным побочным продуктом этой реакции является ацетон.

Пероксидные производные (пероксокислоты, пероксиды и др.) рассмотрены в соответствующих главах, посвященных элементам ПС, образующим эти соединения.

1.3.2. Кислородные соединения щелочных элементов

Особенностью всех сложных, в том числе кислородных, соединений ЩЭ является преобладание ионного характера связи $Э^+$—анион, что объясняется низким поляризующим действием однозарядных катионов $Э^+$. Минимальный положительный заряд сосредоточен в большом (особенно у тяжелых ЩЭ) объеме, а потеря валентного электрона изолированным атомом $Э^0$ обнажает жесткую, мало деформирующуюся электронную оболочку типа благородного газа. Минимальным поляризующим действием в ряду Li—Cs должен был бы обладать Cs. Однако иону Cs^+ из-за его большого размера в некоторой степени свойственен эффект дополнительной поляризации, поэтому в соединениях Cs^+ с поляризующимися анионами электронная оболочка иона Cs^+ испытывает деформацию, приводящую к возникновению связи со значительной долей ковалентности. Только фторид цезия из-за "жесткости" иона F^- не поддается такого рода поляризационным воздействиям. Но уже в CsCl наблюдается заметный перенос к цезию заряда с иона хлора, более "мягкого", чем ион фтора. В результате эффективный положительный заряд катиона цезия в его хлориде намного меньше, чем +1. Кислородные соединения цезия тоже имеют аномальные свойства, обусловленные дополнительным эффектом поляризации.

1.3.2.1. Оксиды, пероксиды и озониды ЩЭ

Кислородные соединения ЩЭ можно получить сжиганием соответствующих металлов на воздухе или в кислороде. Продукты горения ЩМ на воздухе имеют неодинаковый состав, так как кислородные соединения $Э_2O$, $Э_2O_2$ и $ЭO_2$ изменяют свою устойчивость в ряду Li—Cs. Только литий образует **оксид Li_2O**. При горении Na на воздухе получается в основном **пероксид Na_2O_2**, а в продуктах горения K, Rb и Cs содержание кислорода еще выше: образуются главным образом **надпероксиды $ЭO_2$**. Однако методы синтеза соединений $Э_2O$, $Э_2O_2$ и $ЭO_2$ разработаны для всех ЩЭ.

В частности, можно получить пероксид лития, хотя в обычных условиях (прямой синтез, термолиз нитрата, карбоната и т. д.) образуется более устойчивый Li_2O.

Пероксид лития синтезируют, добавляя к насыщенному этанольному раствору гидроксида лития при температуре кипения рассчитанное количество 30%-го раствора пероксида водорода. После кипячения смеси образовавшийся осадок моногидрата пероксида лития отфильтровывают и высушивают при нагревании в вакууме для получения безводного соединения.

В особых условиях — сжиганием Na при повышенном давлении кислорода (или обработкой аммиачного раствора натрия стехиометрическим количеством H_2O_2) — получают и **надпероксид NaO_2** желтого цвета.

Оксид натрия Na_2O можно синтезировать несколькими, но тоже "особыми" способами, например, по реакциям:

$$5NaN_3 + NaNO_3 = 3Na_2O + 8N_2, \quad Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

или

$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2.$$

Для более тяжелых ЩЭ "особые" условия при синтезе надпероксидов не нужны, что связано с уменьшением поляризующего действия в ряду Li^+—Cs^+.

Усложнение состава наиболее устойчивых кислородсодержащих продуктов горения ЩМ, повышение в них содержания кислорода можно объяснить возрастанием устойчивости пероксидных (O_2^{2-}) и надпероксидных (O_2^-) группировок по мере уменьшения поляризующего действия ионов $Э^+$ в ряду от Li^+ к Cs^+. Так как в отсутствие нагревания самое слабое поляризующее действие оказывает крупный ион Cs^+, он может быть "неразрушающим партнером" таких неустойчивых анионов, как пероксид-ион, гидрид-ион и т. д.

В кислородных соединениях ЩЭ все же присутствует ковалентная составляющая, хотя ион кислорода O^{2-} является одним из наименее поляризующихся анионов. Поляризационное взаимодействие подтверждается углублением окраски по ряду Li—Cs в оксидах ЩЭ:

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Белый	Белый	Желтоватый	Желтый	Оранжевый

Интересно, что в Cs_2O зафиксировано аномально короткое для связи чисто ионного типа расстояние Cs—O, также свидетельствующее об известной доле ковалентности этой связи.

Оксид цезия Cs_2O можно получить, но он термически неустойчив и претерпевает диспропорционирование по реакции

$$2Cs_2O = 3Cs + CsO_2.$$

Ковалентная составляющая связи Cs—O в образующемся при этом надпероксиде CsO_2 еще больше, чем в Cs_2O — на это указывает заметная летучесть CsO_2, структура которого, по-видимому, близка к молекулярной.

Разница в окраске при переходе от Li к Cs возрастает, если ряд кислородных соединений ЩЭ составить не из трудно получаемых оксидов $Э_2O$, а из кислородных соединений, реально образующихся при сжигании ЩМ на воздухе:

Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Оксид	Пероксид	Надпероксид	Надпероксид	Надпероксид
Белый	Светло-желтый	Оранжевый	Темно-коричневый	Желтый

В пероксиде натрия уже проявляются поляризационные эффекты. С одной стороны, ион Na^+ — более слабый поляризатор, чем Li^+, и это приводит к образованию стабильного пероксида Na_2O_2 при горении натрия на воздухе. С другой стороны, ион Na^+ еще очень слабо поляризуем, поэтому его пероксид слабо окрашен (перенос электрона с аниона O_2^{2-} на катион Na^+).

Более глубокое окрашивание надпероксидов по сравнению с пероксидами и оксидами свидетельствует о переносе заряда в этих соединениях, который в случае производных однозарядных катионов ЩЭ с электронной оболочкой благородных газов может иметь только поляризационную природу. Очевидно, что растущая в ряду Li^+—Cs^+ деформируемость ионов $Э^+$ приводит к стабилизации надпероксидов, неустойчивых в случае элементов-металлов других групп ПС. То же относится и к озонидам $ЭO_3$, которые стабильны только в случае тяжелых ЩЭ (начиная с калия).

Свойства кислородных соединений ЩЭ, таким образом, доказывают, что чисто ионных соединений нет даже среди гетероатомных веществ, образованных элементами-партнерами с максимально различающейся электроотрицательностью.

Оксиды $Э_2O$ при растворении в воде образуют сильные основания — гидроксиды ЭОН (см. ниже). Пероксиды $Э_2O_2$ растворяются в воде с образованием гидроксидов и пероксида водорода, например:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2.$$

При взаимодействии надпероксидов $ЭO_2$ с водой образуется еще и кислород:

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow.$$

Пероксиды и надпероксиды поглощают углекислый газ, выделяя кислород:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow,$$
$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow.$$

Эти реакции положены в основу использования пероксидов и надпероксидов ЩЭ для регенерации кислорода на подводных и космических кораблях.

Пероксиды и надпероксиды ЩЭ являются сильными окислителями. Пероксид-ион диамагнитен, а надпероксид парамагнитен (наличие одного неспаренного электрона).

Кроме оксидов, пероксидов и надпероксидов, ЩЭ образуют так называемые **субоксиды** (или низшие оксиды). Их стабильность мала: наиболее устойчивые из них (для тяжелых ЩЭ) разлагаются при температуре ниже 0 °С. Так, оксид Rb_6O стабилен только до −7,6 °С. При более высокой температуре он разлагается с образованием другого неустойчивого низшего оксида Rb_9O_2 ($2Rb_6O = 3Rb + Rb_9O_2$). Для цезия получены оксиды: Cs_7O бронзового цвета ($T_{пл} = -4$ °С), Cs_4O ($T_{пл} = -7{,}7$ °С), $Cs_{11}O_3$ ($T_{пл} = 52{,}2$ °С), Cs_3O (широкая область гомогенности с изменением окраски от зелено-голубой до черной). Очевидно, что в низших оксидах связь металл—металл только частично замещается на связь металл—кислород.

Озониды $ЭO_3$ — кристаллические вещества красного цвета, устойчивость которых заметно растет от лития к калию, но и KO_3 разлагается выше 60 °С. Ион O_3^- парамагнитен (один неспаренный электрон). Озониды растворяются в воде и взаимодействуют с ней, выделяя кислород:

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2\uparrow.$$

Озониды ЩЭ — сильнейшие окислители. Их получают действием озона на ЩМ и гидроксиды ЩЭ, например:

$$K + O_3 = KO_3, \quad 4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Многие кислородные соединения ЩЭ используют в качестве генераторов кислорода. Они также незаменимы как реагенты при органическом и неорганическом синтезе.

1.3.2.2. Гидроксиды ЩЭ

Гидроксиды ЩЭ относятся к числу наиболее сильных оснований. Причина отсутствия заметной ассоциации ионов $Э^+ \cdot aq$ и $OH^- \cdot aq$ в разбавленных водных растворах с образованием "ионных молекул" или даже "ионных пар" типа $\{Na^+ \cdot aq\}\{OH^- \cdot aq\}$ — слабое поляризующее действие однозарядных катионов ЩЭ. В ряду

Li—Cs оно уменьшается (если раствор разбавлен и анион не проявляет дополнительного эффекта поляризации). Самым сильным из неорганических оснований является CsOH.

С гидроксидом цезия могут конкурировать только основания, в которых роль однозарядного катиона выполняют очень крупные органические частицы, например, производные четвертичных аммониевых оснований. Поэтому, если требуется полностью исключить гидролиз солей каких-либо кислот, наряду с солями цезия используют производные гидроксида тетрабутиламмония $[N(C_4H_9)_4]^+OH^-$, также практически не гидролизующиеся (по катиону).

Гидроксиды ЩЭ ("едкие щелочи") в твердом состоянии — белые, очень гигроскопичные, расплывающиеся на влажном воздухе вещества [$T_{пл}$(NaOH) = 320 °C, $T_{пл}$(KOH) = 360 °C]. Благодаря гигроскопичности они обладают свойствами сильных осушителей, в частности, их используют в неорганическом синтезе. Щелочи растворяются не только в воде, но и в других полярных растворителях, например, в спиртах. Растворимость в воде растет от LiOH к CsOH. Кроме LiOH, который при 600 °C разлагается на Li_2O и H_2O, твердые щелочи при нагревании возгоняются без разложения (350—400 °C). Установлено, что пары их содержат димеры $[ЭОН]_2$, но выше 1000 °C — только мономерные линейные молекулы ЭОН. Термическая устойчивость NaOH и KOH очень высока — они разлагаются только при температуре выше 2000 °C.

Существуют различные способы **получения гидроксидов ЩЭ**. На практике чаще всего применяют электрохимические методы синтеза. Самым крупномасштабным является производство едкого натра электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли (300 г NaCl/л, 60—90 °C, напряжение 3,6 В, сила тока 1000 А). Катод изготовляют из стали, анод — из графита. За "разрядку" на электродах конкурируют две пары катионов и анионов:

Разряжающийся ион	H^+	Na^+	Cl^-	OH^-
Напряжение разрядки, В . .	1,7	2,7	1,3	1,7

В соответствии с приведенными значениями напряжения разрядки на стальном (железном) катоде идет реакция: $2H^+ + 2e^- = H_2$, а на графитовом аноде $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$. Выделяющиеся в разделенных диафрагмой катодном и анодном пространствах газы используют для синтеза HCl, а в растворе накапливаются ионы Na^+ и OH^-. Образующийся раствор NaOH упаривают и получают твердую щелочь.

Если использовать не железный, а ртутный катод, то из-за перенапряжения разрядки ионов H^+, составляющего 0,78 В, на ртутном катоде выделяется не водород, а натрий, образующий **амальгаму** (сплав со ртутью Na/Hg). Содержание натрия в амальгаме невелико (0,2—0,3 %), так как присутствующая в системе вода медленно разлагает амальгаму с выделением водорода. Однако именно путем электролиза NaCl на ртутном катоде получают особенно

чистый гидроксид натрия (едкий натр). Для этого амальгаму натрия выводят из электролизера, промывают для удаления электролита (NaCl), а затем разлагают водой при 70—100 °С:

$$2Na/Hg + 2H_2O \xrightarrow{\sim 100\ ^\circ C} 2NaOH + H_2\uparrow + 2Hg.$$

Аналогичный прием используют для получения гидроксидов других ЩЭ.

Старый способ получения NaOH ("каустификация соды") взаимодействием соды с гашеной известью теперь практически не используется; он сохранил только историческое значение:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaOH.$$

Эта реакция обратима [в обеих частях уравнения реакции есть плохо растворимые вещества — $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$], поэтому получаемый таким дешевым способом NaOH (концентрация раствора ~8—10%) всегда содержит примесь соды.

1.3.2.3. Производные кислородсодержащих кислот

Обязательной составляющей сильных протонсодержащих кислот являются **катионы H^+** (в форме ионов гидроксония), а слабых кислот — ковалентно связанные атомы водорода. Состав, строение и свойства протонсодержащих кислот рассматриваются в соответствующих разделах глав, посвященных элементам-неметаллам, образующим оксоанионы.

Большинство солей ЩЭ, образованных минеральными, а также органическими кислородсодержащими кислотами, хорошо растворимы. Это определяет возможности и пути их практического использования, в частности, способы выделения из природного сырья и методы очистки. Практическое применение имеют ацетаты, нитриты, нитраты, сульфаты, карбонаты, фосфаты, силикаты и др.

Наименее растворимыми среди солей ЩЭ, образованных кислородсодержащими кислотами, являются **соли лития** — карбонат, фосфат, силикат (как и фторид), вероятно, потому, что из-за самого малого в ряду $ЩЭ^+$ радиуса катиона при прочих равных условиях энергия кристаллической структуры солей лития максимальна.

К малорастворимым солям натрия относятся гексагидроксоантимонат $Na[Sb(OH)_6]$ и цинкуранилацетат $NaZn[(UO_2)_3(CH_3COO)_9] \cdot 6H_2O$. Наименьшую растворимость среди гидрокарбонатов ЩЭ имеет соль натрия.

Малорастворимыми солями калия, рубидия и цезия являются гидротартраты $ЭHC_4H_4O_6$, хлораты $ЭClO_3$, перхлораты $ЭClO_4$, гексанитритокобальтаты(III) $Э_3[Co(NO_2)_6]$. Низкую растворимость имеют также гексахлороплатинаты(IV) $Э_2[PtCl_6]$ и соли

фосфорномолибденовой $Э_3[PMo_{12}O_{40}]$ и кремневольфрамовой $Э_4[SiW_{12}O_{40}]$ кислот.

Большинство солей ЩЭ, образованных кислородсодержащими кислотами, **получают**, нейтрализуя неорганическую или органическую кислоту соответствующим основанием. Например, ацетаты ЩЭ синтезируют по реакции между уксусной кислотой и щелочью:

$$ЭОН + CH_3COOH = ЭCH_3COO + H_2O.$$

Аналогично получают нитраты, сульфаты, нитриты, фосфаты.

Для многоосновных кислот, таких как серная, угольная, ортофосфорная, кроме средних солей, могут быть синтезированы и кислые соли — гидросульфат, гидрокарбонат, гидрофосфаты:

$$ЭОН + H_2SO_4 = \underset{\text{гидросульфат}}{ЭHSO_4} + H_2O,$$

$$ЭОН + H_2CO_3 = \underset{\text{гидрокарбонат}}{ЭHCO_3} + H_2O,$$

$$ЭОН + H_3PO_4 = \underset{\text{дигидрофосфат}}{ЭH_2PO_4} + H_2O,$$

$$2ЭОН + H_3PO_4 = \underset{\text{моногидрофосфат}}{Э_2HPO_4} + 2H_2O.$$

ЩЭ не образуют основных солей: так как средние соли образованы сильными основаниями, они гидролизу (по катиону) не подвергаются. Твердые соли ЩЭ обычно выделяют из растворов путем упаривания. Гидратный состав солей зависит от природы катиона $ЩЭ^+$, свойств аниона кислоты и условий кристаллизации. Например, средний сульфат натрия может быть получен в виде декагидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ("глауберова соль", кристаллы в форме призм, выветриваются на воздухе), метастабильного гептагидрата $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (кристаллы в форме пластинок, напоминающих почтовый конверт) и в форме безводного сульфата Na_2SO_4 (кристаллизуется выше 32 °С, мелкокристаллический порошок).

Некоторые соли ЩЭ и кислородсодержащих кислот встречаются в природе. Известны месторождения чилийской селитры $NaNO_3$, из воды Каспийского моря добывают мирабилит — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Среди солей ЩЭ, получаемых в промышленном масштабе, наибольшее значение имеет **карбонат натрия — сода**. Соду производят *по методу Сольве*, разработанному в начале XX века. Способ состоит в насыщении "рассола" — водного раствора NaCl (~300 г/л), к которому добавлен $NH_3 \cdot aq$ (~90 г NH_3/л), — газообразным углекислым газом при давлении $CO_2 \approx 2{,}5$ атм. Обычно углекислый газ получают термолизом известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow{900\ ^\circ C} CaO + CO_2\uparrow.$$

Насыщение рассола CO_2 ведут в больших колоннах диаметром до 2,3 м и высотой 23 м; температура раствора составляет 26—30 °С. При этом образуется осадок относительно малорастворимого **гидрокарбоната натрия (питьевой соды)**:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

Аммиак, перешедший в результате гидратации и обменной реакции в NH_4Cl, затем с помощью извести CaO, полученной при термолизе известняка, регенерируют:

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3\uparrow + H_2O + CaCl_2.$$

Выделяющийся при регенерации газообразный NH_3 используют для приготовления новых порций "рассола". Таким образом, единственным отходом производства соды является $CaCl_2$, который также находит широкомасштабное применение (например, для предотвращения обледенения дорог).

Производство соды по Сольве долгое время считалось примером прогрессивной "безотходной" технологии. К сожалению, это не соответствует действительности· содовые заводы, как правило, окружены обширными озерами, выполняющими роль естественных выпарных систем для отработанных маточных растворов. Происходит засоление земель на больших пространствах

В другом варианте аммиачного способа производства соды исходным сырьем служит не NaCl, а Na_2SO_4:

$$Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Гидрокарбонат натрия только частично применяют как целевой продукт; бóльшую часть $NaHCO_3$ прокаливанием переводят в более сильный щелочной агент — **кальцинированную**, или **стиральную, соду** Na_2CO_3:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

На первый взгляд, при рассмотрении аммиачного способа получения соды непонятно, зачем в систему $NaCl + CO_2 + H_2O$ вводят аммиак. Казалось бы, в приведенной системе есть все компоненты, необходимые для получения соды· и ионы Na^+, и угольная кислота — источник HCO_3^-. Однако надо иметь в виду, что при пропускании тока CO_2 через нейтральный водный раствор NaCl (или Na_2SO_4) образуется кислая среда, в которой может существовать только очень низкая концентрация ионов HCO_3^- и особенно CO_3^{2-}, так как слабая угольная кислота характеризуется низкими значениями констант диссоциации·

$$K_a' = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] \sim 10^{-7},$$

$$K_a'' = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3] \sim 10^{-11}.$$

Добавление аммиака необходимо для нейтрализации угольной кислоты и смещения вправо равновесия $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

Причем, сначала при пропускании CO_2 идет реакция

$$CO_2 + 2OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O,$$

т. е. в системе накапливаются ионы CO_3^{2-}. При длительном пропускании CO_2 образуются уже ионы HCO_3^-:

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HCO_3^-.$$

Только в щелочном рассоле устанавливается достаточно высокая концентрация ионов HCO_3^-, необходимая для превышения предела растворимости $NaHCO_3$, что приводит к выпадению этой соли в осадок (при заданном уровне концентрации ионов Na^+).

В отличие от карбонатов натрия, карбонаты K, Rb, Cs получают нейтрализацией угольной кислоты соответствующей щелочью. Большие количества **поташа — карбоната калия** — используют в фотографии и в технологии, если требуется более сильный, чем Na_2CO_3, щелочной агент. Поташ синтезируют по реакции:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Аммиачный способ для получения карбоната калия неприменим, поскольку гидрокарбонат калия, в отличие от $NaHCO_3$, хорошо растворим в воде.

Важным свойством карбонатов, а также других солей ЩЭ и слабых кислот является их способность, гидролизуясь, создавать щелочную среду. **Гидролиз карбонатов** $Э_2CO_3$ может протекать в 2 стадии:

1-я стадия гидролиза (на примере карбоната натрия):

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3.$$

Средний карбонат разрушается на 10—12% (в зависимости от концентрации и температуры раствора). При этом возникает сильнощелочная среда (pH > 10), которая обусловливает эффективность кальцинированной соды (как щелочного реагента) при стирке, переработке бокситов и в других технологических процессах.

2-я стадия гидролиза состоит в протонизации гидрокарбонат-иона, образовавшегося на первой стадии:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH.$$

Эта стадия гидролиза протекает в еще меньшей степени (на доли %), так как реакция

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

требует большей концентрации H^+, чем 1-я стадия.

Гидролиз средних карбонатов ЩЭ по реакции

$$Э_2CO_3 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2ЭOH$$

до конца не протекает. Причиной неполного гидролиза, как и в случае других солей, образованных слабой кислотой, но сильным основанием, является накопление в растворе ионов OH^-, которые повышают pH (т. е. уменьшают концентрацию водородных ионов) и делают невозможной дальнейшую протонизацию анионов слабых кислот — прекращается образование новых порций гидрокарбонат-иона и, тем более, угольной кислоты.

Гидролиз гидрокарбонатов приводит к установлению в растворах pH ≈ 7÷8 и проходит на несколько процентов.

Одно из интересных свойств солей ЩЭ, в частности карбонатов, — закономерное изменение термической устойчивости в ряду Li—Cs. Из общих соображений, учитывающих поляризующее действие катиона ЩЭ на тот или иной анион, следует, что при нагревании легче всего должны разлагаться твердые соли лития, причем кислые соли должны быть менее устойчивы, чем средние. Действительно, твердый Li_2CO_3 диссоциирует на оксид Li_2O и CO_2 при $T_{пл}$ = 735 °C, Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения (при 853 и 891 °C соответственно), Rb_2CO_3 разлагается выше 870 °C, а гидрокарбонат $LiHCO_3$ настолько неустойчив, что его, в отличие от других $ЭHCO_3$, нельзя выделить в твердом состоянии.

С этих позиций при самой высокой температуре должны разлагаться соли цезия. Однако эта закономерность существенно усложняется не только из-за изменения кристаллической структуры солей ЩЭ в ряду Li—Cs, но и из-за разницы в составе и свойствах продуктов разложения, Например, если термолиз карбоната лития протекает по простой схеме $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$, то при термолизе карбонатов других ЩЭ даже в инертной атмосфере оксиды $Э_2O$ не образуются. В частности, в первый момент термолиза Cs_2CO_3 разлагается на CO_2 и Cs_2O, который затем диспропорционирует на металлический цезий и надпероксид CsO_2. Так как CsO_2 обладает заметной летучестью в условиях образования (термолиз карбоната или нитрата), то равновесие диссоциации Cs_2CO_3 смещается вправо, что приводит к распаду карбоната цезия выше температуры плавления, равной 793 °C, т. е. вопреки предсказаниям простой поляризационной модели — при более низкой температуре, чем карбонат рубидия.

1.3.3. Галогениды элементов 1-й группы

Галогениды водорода — ковалентные молекулярные соединения — подробно будут рассмотрены в главе 17, посвященной химии галогенов. Здесь остановимся на описании галогенидов ЩЭ — солеобразных ионных соединений.

Известны все **галогениды ЩЭ** — фториды, хлориды, бромиды и иодиды Li, Na, K, Rb и Cs. Большинство галогенидов ЩЭ хорошо растворимо в воде. Хуже других растворяются галогениды

лития, возможно, вследствие максимальной для галогенидов ЩЭ прочности кристаллической структуры.

Все галогениды ЩЭ в твердом состоянии — бесцветные кристаллические вещества. При обычной температуре почти все они имеют **структуру типа NaCl**, где $КЧ_{Na^+} = КЧ_{Cl^-} = 6$ с высокосимметричным расположением ионов, причем и катионы, и анионы имеют октаэдрическое окружение ионами противоположного заряда (рис 1.5, *а*).

Только галогениды цезия CsX (X = Cl, Br, I) имеют структуру, отличную от NaCl. **Структурный тип CsCl** с $КЧ_{Cs^+} = КЧ_{Cl^-} = 8$ (рис. 1.5, *б*) обеспечивает большую плотность упаковки, чем тип NaCl. Неудивительно, что при высоких давлениях хлориды Na, K, Rb тоже приобретают структуру типа CsCl. Нагревание, напротив, способствует уменьшению плотности. Поэтому CsCl при 469 °C претерпевает полиморфный переход и становится изоструктурным NaCl. Интересно, что у CsBr и CsI такое превращение не наблюдается.

Галогенидам ЩЭ свойственна немонотонная зависимость $T_{пл}$ от природы ЩЭ и галогена (рис. 1.6).

Максимум $T_{пл}$ всегда приходится на середину ряда ЩЭ. Это, несомненно, связано с двоякой природой поляризационного взаимодействия катионов ЩЭ с анионами галогенов. С одной стороны, катионы легких ЩЭ действуют как довольно сильные поляризаторы, что объясняет существенное отклонение при нагревании структуры галогенида от чисто ионной модели (малый размер "жесткого" катиона). С другой стороны, катионы тяжелых ЩЭ (например, в случае иодидов) поляризуют этот анион и одновременно сами поляризуются, обусловливая, особенно при нагревании, дополнительный поляризационный эффект. В результате структура тех галогенидов ЩЭ, строение которых так или иначе связано с поляризационными эффектами, в некоторой степени становится

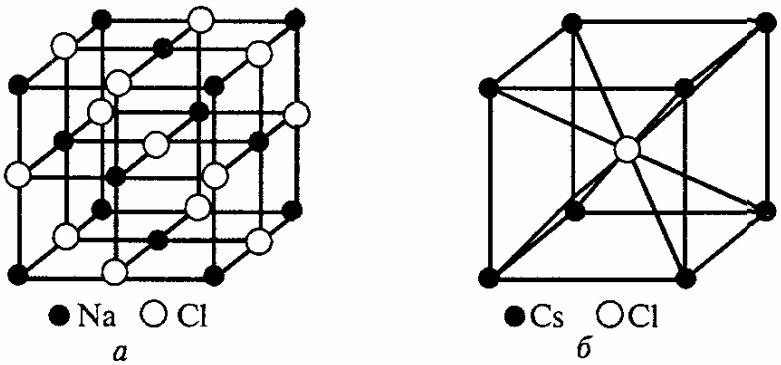


Рис. 1.5. Структуры NaCl и CsCl

"молекулярной". Это приводит к уменьшению прочности кристаллической структуры и понижению температуры плавления.

Максимум $T_{пл}$ галогенидов (см. рис. 1.6), отвечающий минимальному ковалентному вкладу в химическую связь Э—X, смещается по ряду ЩЭ от Li к Cs и при переходе от фторидов к иодидам. Некоторые данные, иллюстрирующие обсуждаемую зависимость (на примере хлоридов и иодидов), представлены ниже:

Хлорид ЩЭ	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$T_{пл}$, °C	614	801	776	726	646

Иодид ЩЭ	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
$T_{пл}$, °C	449	662	686	642	622

Синтезировать галогениды ЩЭ можно различными способами. В качестве исходных веществ применяют щелочные металлы, кислородные соединения ЩЭ, их соли, иногда гидриды, например:

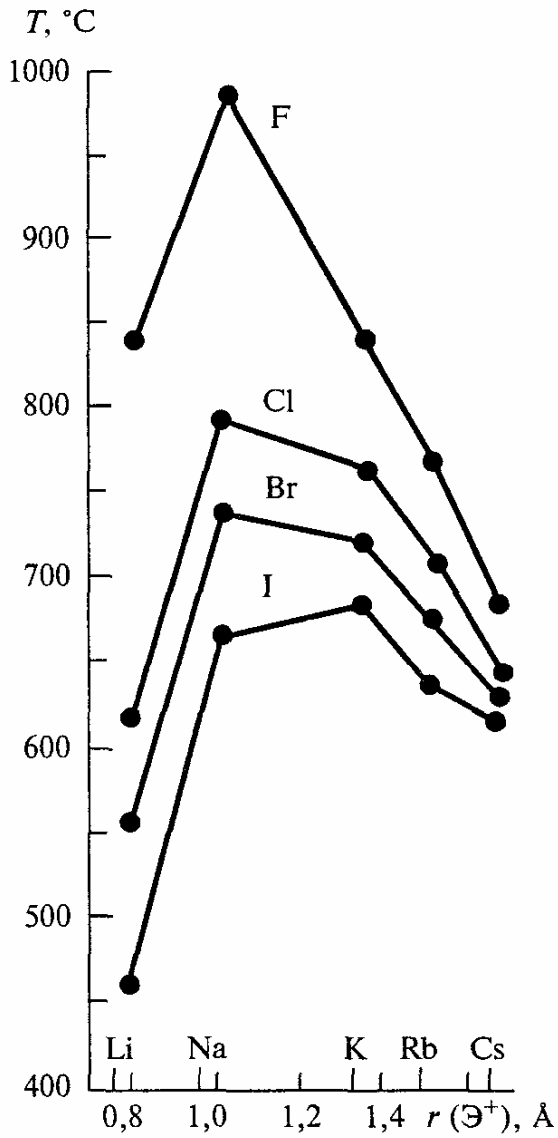


Рис 1.6 Зависимость температур плавления галогенидов от природы ЩЭ и галогена

$$2Li + 2HCl = 2LiCl + H_2\uparrow,$$

$$2Na + Br_2 = 2NaBr,$$

$$K_2CO_3 + 2HI = 2KI + CO_2\uparrow + H_2O, \quad RbOH + HF = RbF + H_2O,$$

$$2LiH + I_2 \xrightarrow{\text{абс } (C_2H_5)_2O} 2\,LiI + H_2\uparrow.$$

В промышленности обычно используют природные галогениды ЩЭ. Так, **каменная (самосадочная)** соль NaCl служит сырьем для получения других соединений натрия. Природная соль содержит лишь небольшое количество примесей (в сумме всего 1 % $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, органические примеси). Для очистки от Ca^{2+} и Mg^{2+} к раствору NaCl добавляют соду, в результате в осадок выпадают $CaCO_3$ и основной карбонат магния (см. разд. 2.3.2), и раствор NaCl становится чистым.

Простой перекристаллизацией NaCl очистить трудно, так как растворимость хлорида натрия мало изменяется с температурой:

Температура, °C	0	60	100
Растворимость NaCl, г/100 г водного раствора	26,21	27,14	28,38

Поскольку простое охлаждение нагретого при растворении NaCl раствора неэффективно, процедура перекристаллизации NaCl обязательно включает упаривание маточного раствора, которое иногда для ускорения проводят в вакууме. Без упаривания потери NaCl с маточным раствором были бы слишком велики.

Хлорид натрия применяют в химической технологии для производства металлического Na, едкого натра и соды. Получение соды, в частности одно из самых крупнотоннажных производств химической индустрии: сода как самый дешевый щелочной реагент используется, например, при производстве стекла, очистке бокситов для получения алюминия и при переработке хромистого железняка $FeCr_2O_4$.

Природные галогениды калия служат основным источником соединений калия (наряду с золой растений, содержащей 30—40 % калия в пересчете на K_2O). Это, главным образом, сильвинит (xKCl + yNaCl).

Для разделения хлоридов калия и натрия сильвинит обрабатывают горячим водным раствором, уже насыщенным KCl и NaCl. В раствор, в соответствии с правилом взаимного влияния на растворимость солей с одноименным анионом, переходит дополнительно KCl, обладающий лучшей, чем NaCl, растворимостью при повышенной температуре, а NaCl выделяется в осадок, который затем отфильтровывают. Из охлажденного раствора кристаллизуется KCl. Разделение KCl и NaCl основано, таким образом, на значительно большей, чем у NaCl, разнице в растворимости KCl при обычной (20 °С — 34,4 г/л) и повышенной (100 °С — 56,2 г/л) температуре.

Более 80 % производимых промышленностью солей калия, включая хлорид калия KCl (служит также исходным сырьем при синтезе KOH и поташа K_2CO_3), калийную селитру KNO_3, сульфат калия K_2SO_4, шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, используются как удобрения.

Сырьем для получения галогенидов и других соединений редких ЩЭ служат природные алюмосиликаты (см. разд. 1.1.3).

1.3.4. Гидриды ЩЭ

Гидриды ЩЭ имеют солеобразный характер. Они состоят из катионов $ЩЭ^+$ и гидрид-ионов H^- в стехиометрическом соотношении и имеют структуру типа NaCl. В расплаве гидриды диссоциируют на ионы, а пар состоит из молекул ЭН.

Кроме ЩЭ, только щелочноземельные и редкоземельные элементы (а также некоторые актиниды) образуют солеобразные гидриды, т. е. водородные соединения с преобладанием ионного типа химической связи. Это объясняется тем, что гидрид-ион H^- стабилен только при контакте с катионами, обладающими слабым поляризующим действием: катионы $Э^+$ не нарушают столь малоустойчивого образования, каким является гидрид-ион H^-.

Ионная природа связи в гидридах ЩЭ подтверждается совпадением значений теплот образования, рассчитанных по циклу Борна в предположении ионной связи, с экспериментальными (табл. 1.5).

Достаточно высокие $T_{пл}$, бесцветность гидридов ЭН, характер и значения их электропроводности также согласуются с предсказаниями ионной модели. Следует отметить, однако, что только гидрид лития плавится без разложения. Расплавы гидридов других ЩЭ получают, используя в качестве разбавителя эвтектические смеси галогенидов или гидроксидов, например расплав эвтектического состава LiCl—KCl. Разбавленные растворы ЭН в таких расплавах устойчивы до температуры ~600 °С.

Их используют на практике, в частности, для очистки поверхности металлов от оксидов.

Есть основания сомневаться в наличии чисто ионной связи в гидридах ЩЭ. Хотя расстояние Li—H в $LiH_г$ равно сумме ионных радиусов Li^+ и H^-, нейтроно- и электронографические исследования свидетельствуют о существенном переносе заряда с гидрид-иона на Li^+: связь в молекуле LiH (газовая фаза) является ионной лишь на 80 %. Перенос заряда наблюдается и в кристаллическом LiH. В гидридах тяжелых ЩЭ характер связи $Э^+—H^-$, по-видимому, ближе к чисто ионному.

Гидриды ЩЭ являются сильными восстановителями, из воды выделяют водород:

$$ЭН + H_2O = ЭОН + H_2\uparrow.$$

Химическая активность гидридов ЩЭ падает при переходе от цезия к литию.

Синтез гидридов ЩЭ сопряжен с рядом трудностей, так как при взаимодействии ЩМ с газообразным водородом поверхность металла покрывается плотной пленкой гидрида, затрудняющей дальнейшее взаимодействие реагентов. Гидриды стехиометрического состава ЭН в связи с этим получают лишь при повышенном давлении водорода. Кроме того, взаимодействие металл — водород облегчается, если ЩМ расплавляют (под слоем высококипя-

Таблица 1.5. **Теплоты образования гидридов ЩЭ**

Соединение	Теплота образования, кДж/моль	
	расчет	эксперимент
LiH	912,9	905,8
NaH	845,2	810,9
KH	707,1	714,2
RbH	702,9	687,9
CsH	648,5	653,1

щей органической жидкости). В этих условиях пленка гидрида не мешает полному гидрированию металла.

1.3.5. Нитриды, фосфиды, сульфиды ЩЭ

Так же как и гидриды, эти соединения ЩЭ имеют ионную природу. В водном растворе они гидролизуются:

$$Э_3N + 3H_2O = 3ЭOH + NH_3\uparrow,$$
$$Э_3P + 3H_2O = 3ЭOH + PH_3\uparrow,$$
$$Э_2S + H_2O = ЭOH + ЭHS.$$

Получают их прямым синтезом.

1.4. Комплексные соединения элементов 1-й группы

1.4.1. Водород и комплексообразование

Водород в катионном состоянии (H^+) проявляет слишком сильное поляризующее действие по сравнению с другими комплексообразователями — катионами элементов-металлов, чтобы соединения H^+ с обычными лигандами (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H_2O, NO_3^-, NH_3, CN^- и т.д.) могли рассматриваться как комплексы. Как правило, при взаимодействии H^+ с этими лигандами образуются ковалентные полярные соединения (HF, HCl и т. д.), проявляющие в растворах свойства кислот той или иной силы.

Вообще говоря, протонсодержащие кислоты можно было бы рассматривать как комплексные соединения (КС), где роль центрального иона играет протон H^+, а константы кислотной диссоциации $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$ (где An^- — анион кислоты, проявляющий свойства лиганда КС) $K_a = [H^+][An^-]/[HAn]$ считать аналогами констант нестойкости комплексных соединений: $K_{нест} = [Э^+][An^-]/[ЭAn]$.

Однако образование КС состава ЭAn и протонсодержащих кислот HAn не принято отождествлять ввиду специфики этих процессов. Тем не менее сопоставление величин K_a анионообразующей кислоты и $K_{нест} = 1/K_{уст}$ комплексных соединений, в которых роль лиганда выполняет анион данной конкретной кислоты, часто дает полезную информацию, поскольку во многих случаях наблюдается корреляция величин K_a и $K_{уст}$. Действительно, чем прочнее связь H^+—An^-, тем прочнее должна быть связь $Э^+$—An^-, если нет каких-либо помех (например, пространственных затруднений) при координации лигандов An^- катионом $Э^+$. Такого рода корреляции не имеют общего характера и обычно справедливы только для ограниченного круга однотипных лигандов, но часто они помогают прогнозировать свойства еще не изученных КС.

Другой важной формой участия водорода в комплексообразовании является вхождение в состав лигандов. Сюда относится бесчисленное множество лигандов — органических соединений, содержащих одновременно углеводородные радикалы и различные кислород-, азот-, сера-, галоген- и другие донорные атомы. Однако самым важным **водородсодержащим лигандом** является **вода**.

Действительно, гидратацию катионов элементов-металлов, например, образование акваиона $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, можно рассматривать как процесс комплексообразования. Прочность и состав гидратов определяются прежде всего ион-дипольным взаимодействием катиона $Э^{n+}$ с диполем H_2O. При этом определяющее значение имеет размер и заряд катиона. Так как вода — лиганд слабого поля, поляризационные характеристики $Э^{n+}$ не влияют существенно на состав гидрата. Действительно, часто "мягкие" однозарядные катионы Ag^+ (1,13 Å) и Tl^+ (1,49 Å) образуют соли, например, галогениды или нитраты, кристаллизующиеся без гидратной воды, и в то же время (тоже без воды) кристаллизуются соли, содержащие "жесткие" катионы — Na^+ (1,02 Å), K^+ (1,38 Å), Rb^+ (1,52 Å). Соли близких по размеру "мягкого" Ni^{2+} (0,69 Å) и "жесткого" Mg^{2+} (0,72 Å) обычно кристаллизуются с одним и тем же числом молекул гидратной воды.

Состояние гидратной (внутрисферной) воды сильно зависит от свойств катиона элемента-металла, координирующего воду. В зависимости от прочности связи $Э^{n+}—H_2O$ изменяются кислотно-основные свойства воды. Молекулы H_2O, вошедшие в состав координационной сферы многозарядных катионов, таких как Al^{3+} и Fe^{3+}, становятся довольно сильными кислотами из-за отталкивания протонов H_2O от $Э^{n+}$. Результатом усиления кислотных свойств координированной воды является гидролиз гидратированных солей, сопровождающийся понижением pH раствора соли. Если pK "свободной" воды имеет значение ~16, то pK воды, вошедшей в координационную сферу магния(II), алюминия(III), хрома(III), железа(III), титана(IV) равен соответственно 11,4; 4,95; 3,9; 2,0; 1,1. Таким образом поляризация воды под действием координирующих ее катионов $Э^{n+}$ тем больше, чем выше заряд и меньше размер координирующего воду катиона $Э^{n+}$. Важную роль играет и "мягкость" $Э^{n+}$. "Жесткие" катионы (Al^{3+}) поляризуют гидратную воду в меньшей степени, чем "мягкие" (например, Fe^{3+}). Поэтому гидролиз солей "мягких" катионов протекает более глубоко, чем сходных по заряду и радиусу "жестких" катионов $Э^{n+}$.

Из других водородсодержащих неорганических **лигандов** следует упомянуть **пероксид водорода H_2O_2**, активно координируемый катионами элементов-металлов с образованием пероксидных комплексов различного состава.

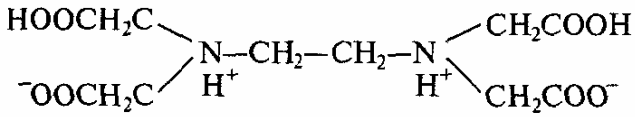
1.4.2. Комплексные соединения ЩЭ

Традиционно ЩЭ считаются элементами с самой "простой" химией. Они всегда одновалентны в гетероатомных соединениях, образуют только полностью диссоциирующие в растворах (т. е. некомплексные) соединения. Однако, как и другие элементы, ЩЭ еще далеко не полностью изучены и таят в себе много загадок.

Одно из неожиданных свойств ЩЭ — их сравнительно недавно обнаруженная способность образовывать комплексные соединения. Обычно полагают, что большие *однозарядные* катионы ЩЭ не могут выполнять роль центрального иона при комплексообразовании: для образования ковалентной связи нет орбиталей, подходящих для перекрывания с орбиталями лигандов, а ионная связь металл—лиганд слаба, так как ионы $Э^{+}$ имеют малое поляризующее действие из-за больших размеров и минимального заряда.

Тем не менее комплексные соединения ЩЭ существуют реально. К ним относятся многочисленные **внутрисферные гидраты катионов ЩЭ** (и в твердых солях, и в растворах). Описаны твердые **аммиакаты ЩЭ** $[Li(NH_3)_4]Cl$, $[Na(NH_3)_6]I$, $[K(NH_3)_6]I$, которые очень неустойчивы, но в правильно подобранных условиях способны к длительному существованию.

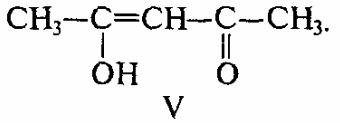
В комплексах катионов ЩЭ взаимодействие центрального иона и лигандов имеет электростатическую природу, поэтому наиболее прочные комплексы при прочих равных условиях образует литий. Так, значения констант устойчивости комплексов ЩЭ с наиболее известным из комплексонов — гексадентатным лигандом этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4(ЭДТА):



— заметно уменьшаются от Li^{+} к Cs^{+}. У тяжелых ЩЭ — рубидия и цезия — комплексы с этим лигандом имеют настолько низкую устойчивость, что обычными методами не фиксируются:

ЩЭ	Li	Na	K	Rb	Cs
$pK_{уст}$ $[Э(ЭДТА)]^{3-}$	2,79	1,66	0,8	—	—

Литий образует самые устойчивые (среди ЩЭ) комплексы и с бидентатными кислороддонорными лигандами, например, с β-дикетонами. Наиболее известный β-дикетон — ацетилацетон (схема V).



V

Это так называемая енольная форма ацетилацетона. В ней протон, связанный с атомом кислорода, способен замещаться на катионы элементов-металлов, т. е. ацетилацетон представляет собой одноосновную кислоту, которую можно обозначить, например, как HL.

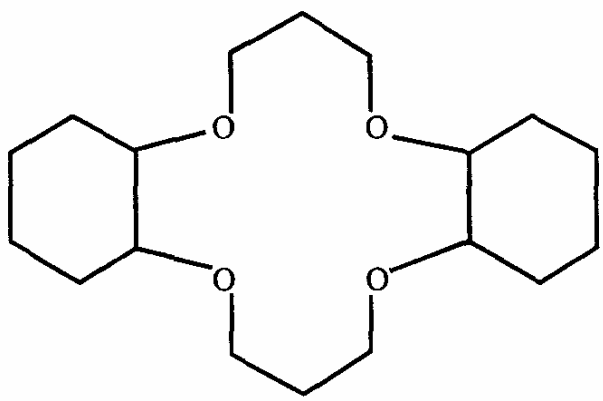
Недавно была обнаружена способность β-дикетонатов ЩЭ переходить в пар при относительно низкой (200 °С) температуре. Это явилось полной неожиданностью, так как несомненно, что связь $Э^+—L^-$ в соединениях ЭL может быть только ионной, а для ионных соединений характерны высокие значения температуры плавления и кипения из-за большой прочности ионных кристаллов.

Ацетилацетонат лития количественно возгоняется (без разложения) при нагревании в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. при 200 °С, ацетилацетонат натрия в тех же условиях возгоняется лишь частично, а комплексы KL, RbL и CsL не возгоняются вовсе. Все это указывает на максимальную в ряду ЩЭ устойчивость комплекса лития.

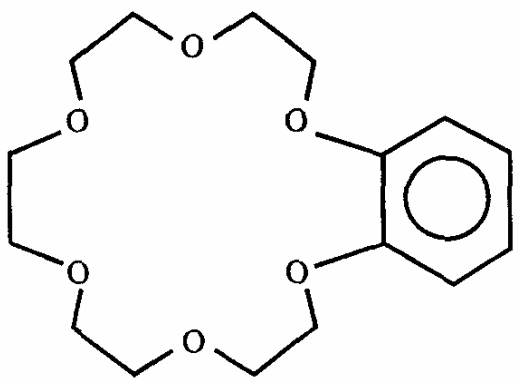
Высокая летучесть LiL и NaL объясняется тем, что ионы Li^+ и Na^+ экранируются объемистым лигандом L^-, причем поверхность молекулы ЭL имеет углеводородный характер. Это обеспечивает слабое межмолекулярное взаимодействие, образование молекулярной структуры и, соответственно, низкую температуру перехода ЭL в пар.

В последнее время установлено, что комплексообразование ЩЭ регулируется не только размером ионов $Э^+$, но и другими факторами. Так, оказалось, что *устойчивость комплексов катионов $ЩЭ^+$ с полидентатными*, особенно *макроциклическими лигандами* типа криптатов и краунэфиров (см. ниже), а также с их природными аналогами *зависит главным образом от соответствия размеров внутренней полости макроциклического лиганда и катиона $Э^+$*, а не от абсолютного размера иона-комплексообразователя. Удалось синтезировать лиганды, которые избирательно закомплексовывают катионы только одного или нескольких ЩЭ, оставляя другие не связанными в КС.

Краун-эфиры VI и VII представляют собой макроциклические кислороддонорные лиганды. Их применение перспективно для разработки новых эффективных методов выделения и избирательного концентрирования ЩЭ из сложных смесей (о других методах разделения смесей ЩЭ — ионообменном, фракционного осаждения и кристаллизации — см. разд. 3.7).

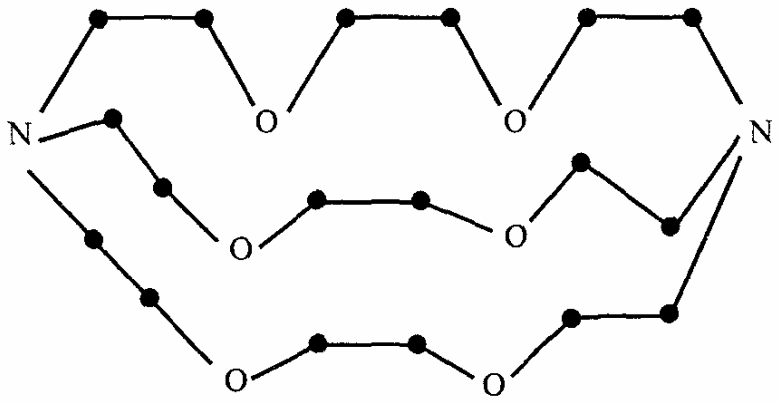


Дициклогексил-14-корона-4
VI



Бензо-18-корона-6
VII

Еще более необычны реакции комплексообразования, в которых ЩЭ, по-видимому, проявляют отрицательную степень окисления. Так, анион Na^- (строение наружной электронной оболочки $3s^2$) удалось стабилизировать с помощью полициклического эфира, одного из криптатов. **Криптат** — бициклический полиоксодиамин (2,2,2-криптат) имеет структурную формулу VIII (черными точками обозначены атомы углерода углеводородных мостиков, соединяющих гетероатомы азота и кислорода).



VIII

В отсутствие криптата растворимость металлического натрия в этиламине $C_2H_5NH_2$ не превышает 10^{-6} моль/л. Введение криптата (С) увеличивает растворимость до 0,4 моль/л. Из полученной системы удалось выделить золотистые гексагональные, пластинчатые кристаллы (устойчивы до −10 °С), состав которых может быть описан формулой $[Na^+C]Na^-$. Таким образом, связывание криптатом катиона Na^+ приводит к сдвигу вправо равновесия диссоциации металлического натрия по уравнению

$$2Na^0 \leftrightarrow Na^+ + Na^-.$$

Криптаты обладают большой избирательностью по отношению к ЩЭ (табл. 1.6).

Таблица 1.6. **Константы устойчивости комплексов ЩЭ с криптатами**

Число донорных гетероатомов	Диаметр полости криптата, Å	$\lg K_{уст}$				
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
5	1,6	5,3	2,8	2	2	2
6	2,2	2,5	5,4	3,9	2,55	2
7	2,8	2	3,9	5,4	4,33	2
8	3,6	2	2	2,2	2,1	2,2
9	4,2	2	2	2	2	2
10	4,8	2	2	2	2	2

Как видно, число донорных атомов криптата влияет на размеры полости этого лиганда и, следовательно, на соотношение размеров комплексообразующего иона и полости, а значит, и на устойчивость образующегося комплекса (**криптанда**). Для иона Li^+ оптимальный лиганд содержит пять донорных атомов. Дальнейшее увеличение числа донорных атомов и, соответственно, размеров полости приводит к уменьшению стабильности комплексов лития. Для иона Na^+ оптимальные размеры полости криптата отвечают гексадентатному лиганду, а для иона K^+ – гептадентатному. Для иона Rb^+ устойчивость криптанда в оптимальных условиях ниже, чем для K^+, и еще более она уменьшается в случае иона Cs^+ — самого большого по размерам среди ионов ЩЭ.

Видимо, независимо от размеров полости, для большого иона цезия прочность связи с лигандом мала из-за уменьшения энергии электростатического взаимодействия Cs^+—лиганд. Таким образом, регулируя состав и геометрию макроциклических лигандов, можно добиться их высокой селективности по отношению к ионам элементов, входящих в состав комплекса.

ЩМ, растворяясь в жидком аммиаке и в его производных, например, в аминах и амидах, образуют соединения, также принадлежащие к числу комплексных (в частности, металлический Na растворяется в так называемом гексаметаполе — гексаметилтриамиде ортофосфорной кислоты $O=P[N(CH_3)_2]_3$). Предполагается, что металлический натрий теряет при этом электрон, который сольватируется, что стабилизирует систему и является движущей силой этой необычной реакции. Гексаметапольные растворы, содержащие Na^+ и сольватированный электрон, обладают свойствами сильнейшего восстановителя.

Процессы, сходные с комплексообразованием, имеют место и в так называемых **интеркалятах** — своеобразных соединениях включения, получаемых путем обработки графита парами или расплавом щелочного металла, например, калия. Атомы калия занимают пространство между слоями графита, увеличивая межслоевое расстояние от 3,36 до 5,4 Å. Состав интеркалята зависит от того, сколько слоев графита разделяют слои ЩМ. Для калия получены соединения C_8K (слои атомов калия разделяет один слой графита), $C_{24}K$ (два разделительных слоя графита), $C_{36}K$ (три слоя графита) и т. д. Интересно, что электропроводность в плоскости калиевого слоя увеличивается по сравнению с обычной в 10 раз, а перпендикулярно к плоскости в 300 раз! Считают, что в интеркаляционных соединениях существует система π-связей и что эти вещества перспективны как потенциальные сверхпроводники.

1.5. Элементоорганические и металлоорганические соединения элементов 1-й группы

Водород входит в состав подавляющего большинства органических соединений, которые могут рассматриваться как элементоорганические соединения (ЭОС) и являются предметом изучения органической химии. К металлоорганическим соединениям (МОС) относятся вещества, содержащие связь элемента-металла с атомом углерода. Так как ЩЭ не способны образовывать ковалентные связи, их МОС носят ионный характер.

Ионные МОС не растворимы в органических растворителях, но очень реакционноспособны: быстро реагируют с O_2, H_2O и т. д. Углеводородный радикал в ионных МОС играет роль аниона (карбанион). Возможность существования ионных МОС в большой степени определяется стабильностью именно карбаниона. Наиболее стабильны карбанионы на основе циклопентадиена и бензола, например $C_5H_5^-$ или $(C_6H_5)_3C^-$; их устойчивости способствует делокализация электронной плотности по циклу. Наименее стабильны (наиболее реакционноспособны) МОС, включающие алкильные карбанионы типа $C_nH_{2n+1}^-$. Теоретический расчет степени ионности связи в МОС щелочных элементов показал, что даже углеводородные производные самых электроположительных ЩЭ не являются чисто ионными. Так, ионность связи у МОС цезия составляет 57 %, а у МОС лития — 43 %.

Литийалкилы LiR по свойствам сходны с реактивами Гриньяра, но более реакционноспособны — все они воспламеняются на воздухе, разлагаются водой. Литийалкилы отличаются по летучести от алкильных производных других ЩЭ и более похожи на ковалентные соединения, чем на ионные соли типа $Э^+CH_3^-$. За исключением метиллития, который при обычных условиях является кристаллическим, все алкильные производные лития — жидкости или легкоплавкие вещества, растворимые в неполярных растворителях. Для алкильных МОС лития характерна ассоциация как в кристаллах, так и в жидкостях. Доказано, например, что метиллитий представляет собой тетрамер $[Li(CH_3)]_4$ тетраэдрического строения (атомы Li в вершинах тетраэдра); радикалы CH_3 играют роль мостиков.

Натрий- и калийалкилы существенно отличаются по свойствам от литийалкилов. Подобно литийалкилам они реакционноспособны, быстро реагируют с влажным воздухом и H_2O, но не растворяются в органических жидкостях и не летучи, т. е. ведут себя как истинно ионные соединения.

Получение алкильных металлоорганических производных сопряжено с рядом трудностей. Синтез необходимо вести в вакууме или в атмосфере сухого инертного газа, так как во влажном воздухе алкильные МОС разлагаются. Кроме того, необходимо со-

блюдать жесткие требования техники безопасности, поскольку большинство алкильных МОС токсичны и самовоспламеняются на воздухе.

Почти все алкильные МОС можно синтезировать несколькими способами. Например, получение метиллития обычно осуществляют непосредственным взаимодействием металлического лития с раствором метилхлорида в абсолютном диэтиловом эфире:

$$CH_3Cl + 2Li \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} CH_3Li + LiCl.$$

Оба компонента, получающиеся в результате реакции, являются твердыми веществами, нерастворимыми в неполярных растворителях, поэтому о чистить CH_3Li от LiCl трудно Для многих практических целей можно применять эту смесь, но если необходим CH_3Li без примесей, следует использовать другой метод синтеза — взаимодействие диметилртути с этиллитием:

$$Hg(CH_3)_2 + 2C_2H_5Li = Hg(C_2H_5)_2 + 2CH_3Li.$$

При этом получается хорошо растворимая в неполярных растворителях диэтилртуть, которую легко отделить от метиллития, нерастворимого в органических жидкостях. Для получения чистого CH_3Li можно использовать также реакцию

$$2Li + Hg(CH_3)_2 = 2CH_3Li + Hg$$

с последующим отделением ртути от метиллития.

Таким образом, алкильные производные ЩЭ синтезируют непосредственным взаимодействием металла с алкилгалогенидами, а также путем обмена с алкильными производными ртути и других элементов-металлов, для которых МОС получаются относительно легко. В частности, для синтеза алкильных МОС широко используют реактивы Гриньяра, а также литийалкилы.

Алкильные МОС щелочных элементов широко применяют в органическом синтезе как алкилирующие агенты. Кроме того, например, литийалкилы используют как стереоспецифические катализаторы; введение их в реакцию полимеризации изопрена приводит к получению 1,4-*цис*-полиизопрена с 90%-м выходом.

1.6. Функциональные материалы на основе соединений ЩЭ

Важнейшими функциональными материалами, созданными в последние десятилетия, являются так называемые **твердые электролиты с высокой катионной или анионной проводимостью.** В отличие от жидких электролитов (растворов или расплавов солей, кислот и оснований), в которых подвижны все разнозарядные частицы, возникающие в результате электролитической диссоциации (биполярная проводимость), твердые электролиты обладают *униполярной проводимостью*, т. е. связанной с высокой подвижностью только одного вида ионов. Именно это обстоятельство позволяет создать электрохимические источники тока (батареи), превращающие энергию химической реакции в электрическую с высоким КПД, теоретически достигающим 100 %.

Среди катионпроводящих твердых электролитов особое место занимают оксидные соединения ЩЭ, в первую очередь натрия, со структурой β-глинозема.

β-Глинозем является полиалюминатом натрия состава $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (или $NaAl_{11}O_{17}$); его гексагональная слоистая структура фактически состоит из двумерных шпинельных блоков (см. разд. 2.3.1), каждый из которых образован четырьмя слоями плотноупакованных ионов кислорода; окта- и тетраэдрические узлы этой упаковки по шпинельному принципу заняты ионами алюминия. Параллельные друг другу шпинельные блоки разделены широкой щелью, в которой расположены связывающие их ионы кислорода и натрия. И те и другие (в отличие от шпинельных блоков) не имеют плотной упаковки, заполняя соответственно лишь 82 и 35 % доступных им эквивалентных позиций (рис.1.7). Благодаря этому подвижность ионов натрия вдоль щели, разделяющей шпинельные блоки, высока. Примечательно, что коэффициент диффузии ионов натрия в монокристалле β-Al_2O_3 (10^{-5} $см^2/с$ при 300 °С) практически не отличается от такового в солевых расплавах (в нитрате натрия $2 \cdot 10^{-5}$ $см^2/с$ при 300 °С).

Высокоподвижные ионы натрия в β-глиноземе могут полностью или частично замещаться другими ЩЭ, в том числе литием, калием, рубидием и цезием. Хотя β-глинозем был открыт более 60 лет назад, потребовалось четверть века, прежде чем его необычные свойства нашли практическое применение. В 1968 г. Дж. Каммер получил патент на изобретение высокоэффективной **натрий-серной батареи**, намного превосходившей по энергоемкости (200—300 Вт · ч) обычные батареи, например, свинцовые ак-

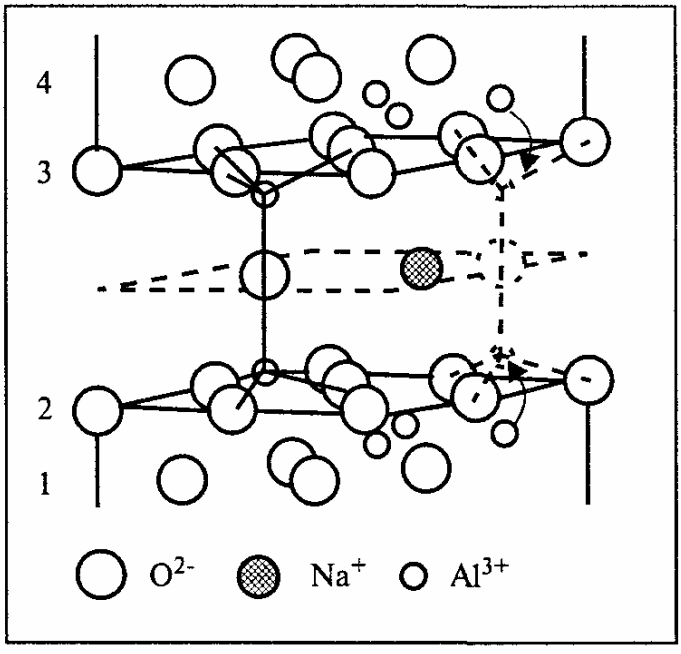


Рис.1.7. Элемент кристаллической структуры β-глинозема

кумуляторы. Натрий-серная батарея состоит из твердого электролита β-глинозема и жидких электродов (расплавов натрия и серы). При замыкании цепи происходит непрерывный перенос ионов натрия через электролит от левого электрода к правому с одновременным переносом электронов по внешней цепи:

$$Na \rightarrow Na^+ + e^- \text{ (на левом электроде)},$$
$$Na^+ + e^- + 1/2S \rightarrow 1/2Na_2S \text{ (на правом электроде)}.$$

Из-за непрерывного накопления в анодном пространстве сульфида натрия, имеющего более высокую $T_{пл}$, чем сера, рабочая температура элемента должна быть около 300 °С. Электромобиль с такими батареями уже стал реальностью и способен без перезарядки преодолевать до 500—600 км со скоростью 70 км/ч.

Практическое применение β-глинозема не исчерпывается созданием твердофазных батарей, он используется в газоанализаторах, электрохимических детекторах и элементах памяти.

В последние годы внимание многих исследователей направлено на поиск новых оксидных материалов с высокой подвижностью ионов ЩЭ при умеренных температурах, причем особое внимание уделено литийсодержащим соединениям. Это не случайно и обусловлено высокими энергоемкостью (до 560 Вт · ч/кг) и электродвижущей силой (до 2,8 В) химических источников тока на их основе.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по синтезу соединений с высокой проводимостью ионов ЩЭ позволил выявить ряд признаков и требований к их структуре:

1) в жестком трехмерном катион-анионном каркасе связь между катионами и анионами должна быть сильно ковалентной и полярной;

2) в катион-анионном каркасе должны быть пустоты, соединенные друг с другом и частично занятые ионами ЩЭ, при этом энергетический барьер между свободной позицией и занятой должен быть небольшим;

3) размер перешейков, соединяющих свободные и занятые позиции, должен быть не меньше удвоенной суммы радиусов подвижного катиона и аниона, а сами подвижные катионы должны быть по возможности более поляризуемыми;

4) ковалентная связь подвижного иона с каркасом должна быть по возможности более слабой.

На основании этих закономерностей синтезированы новые высокопроводящие твердые электролиты, в частности литийпроводящий электролит $Li_{14}Zn_2(GeO_4)_4$, называемый в литературе LISICON (Lithium Superionic Conductor), натрийпроводящий электролит $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NASICON).

Любая электрохимическая цепь с твердым электролитом, имеющим ионную униполярную проводимость, обратима лишь при наличии электродов, имеющих высокий уровень как ионной, так и электронной проводимости. Твердые фазы с электронно-ионной проводимостью представляют большой интерес как электроды химических источников тока (ХИТ) и электрохимиче-

ских детекторов, электрохромных материалов и элементов интегральных схем, систем памяти и ионоселективных электродов, т. е. таких электродов, потенциал которых однозначно определяется активностью данного вида ионов и не зависит от присутствия других ионов в анализируемой среде.

Появление электронно-ионной проводимости всегда связано с нестехиометрией соединений переменного состава. Среди них преобладают соединения включения, состав которых в общем случае выражается формулой $Э_aMZ_b$, где Э — элемент 1-й группы; М — переходный элемент; Z — кислород, сера, селен, теллур. Высокая электронно-ионная проводимость в соединениях включения связана с кооперативным движением подвижных ионов ЩЭ, сопровождаемым электронным обменом между разновалентными ионами элемента, образующего матрицу. Например, электронно-ионный транспорт в литий-ванадиевых бронзах $Li_xV_2O_5$ осуществляется путем движения ионов лития вдоль одномерного канала с одновременным электронным обменом между находящимися в матрице ионами V^{4+} и V^{5+}.

Самым перспективным и динамично развивающимся направлением **использования литийсодержащих электронно-ионных проводников** стало создание миниатюрных литиевых источников тока для мобильных средств связи и стимуляторов сердечной деятельности. Объективно это объясняется уникальными техническими возможностями литиевых источников тока, в том числе значительно большей плотностью энергии по сравнению с ХИТ традиционных систем (марганцево-цинковой, серебряно-цинковой, свинцовой, никель-кадмиевой, ртутно-цинковой), широким интервалом температур эксплуатации (от −60 до +70 °С), сохраняемостью до 10 лет и более, возможностью замены остродефицитных и дорогостоящих материалов (серебра, кадмия, ртути).

При зарядке такого аккумулятора происходит "деинтеркаляция" лития из катода и его внедрение в анод. Соответственно при разрядке имеет место деинтеркаляция лития из анода и его обратимое внедрение в структуру катодного материала согласно реакциям

$$LiMO_2 = Li_{1-x}MO_2 + x\,Li^+ + xe^-,$$
$$6C + x\,Li^+ + xe^- = Li_xC_6,$$

где Li_xC_6 — интеркалят.

Общий вид подобного источника тока представлен на рис. 1.8. Он состоит из графитового анода, электролита и катода, состоящего преимущественно (на 80 %) из порошкообразного активного материала (в последние годы — чаще всего $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ или $LiMn_2O_4$), 10 % сажи или графита для увеличения электронной проводимости и 10 % связующего вещества (фторсодержащие органические полимеры).

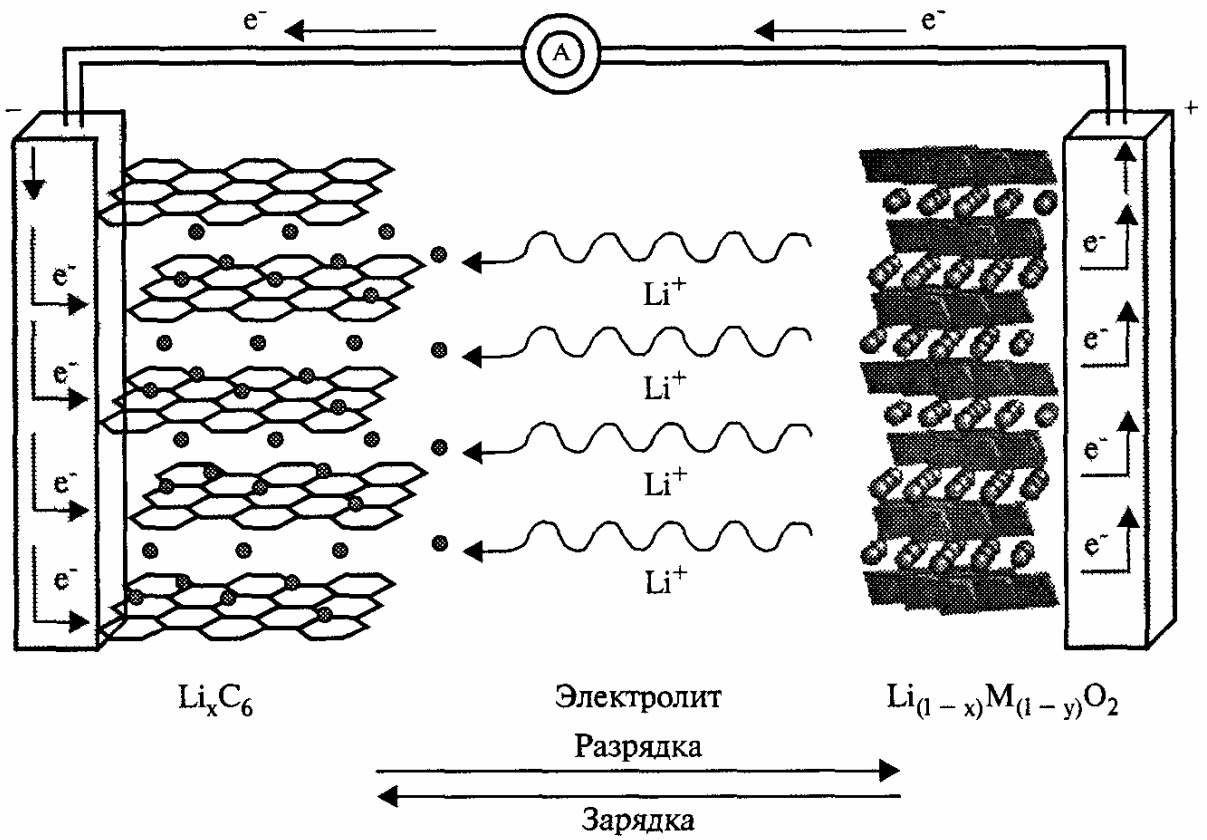


Рис. 1.8. Схема устройства литиевого аккумулятора

1.7. Биологическая роль водорода и ЩЭ

Водород, так же, как и другие жизненно важные элементы-неметаллы (углерод, кислород, азот, сера, галогены), является обязательной частью живых организмов, поскольку входит в состав белков, жиров, углеводов, ферментов, ионофоров и других соединений.

Кроме того, водород непременно участвует в процессах гидролиза и кислотно-щелочного обмена, вносящих определяющий вклад в энергетическую копилку живого организма. Наконец, водород входит в состав воды, которая представляет собой основную субстанцию — среду, в которой возникает и развивается жизнь.

Ионы ЩЭ играют чрезвычайно важную роль в самых разнообразных биологических процессах. Доля ионов натрия и калия в биосфере значительно превышает долю тяжелых элементов-металлов. В целом в организме человека ионы калия и натрия (плюс ионы кальция и магния) составляют 99 % от общего содержания элементов-металлов.

Ионы калия входят в состав ферментов, катализирующих транспорт ионов через биомембраны, окислительно-восстановительные и гидролитические процессы. **Ионы натрия и калия** осуществляют физиологический контроль и пусковые механизмы. Ионы калия важны также для поддержания структуры клеточных стенок и контролируют их состояние. Психика человека зависит от баланса ионов натрия и калия в организме, а ионы лития в состоянии регулировать этот баланс. **Ионы лития, натрия и калия** способствуют передаче нервного импульса.

В то же время концентрацию ионов натрия и калия, задерживаемых и выделяемых с мочой через почки, контролируют некоторые гормоны. Так, минералокортикоиды (группа адренокортикоидностероидных гормонов) способствует увеличению выброса ионов калия и уменьшению выброса ионов натрия.

В организме человека внутри клеток содержится большое количество ионов калия (~0,12—0,16 моль/л), но относительно мало ионов натрия (0,01 моль/л). Содержание ионов натрия значительно выше во внеклеточной жидкости (~0,12 моль/л),

поэтому ионы калия контролируют внутриклеточную активность, а ионы натрия — внеклеточную. Эти ионы не могут заменить друг друга.

Нерв кальмара вне клетки содержит 440 ммоль/кг ионов натрия и 22 ммоль/кг ионов калия, тогда как внутри клетки соотношение концентраций этих ионов обратное — 300 ммоль/кг ионов калия и 10 ммоль/кг ионов натрия. Ион натрия активирует несколько ферментов, которые калий не может активировать, так же как ион натрия не действует на калийзависимые ферменты. Когда эти ионы попадают внутрь клетки, они связываются подходящими лигандами в соответствии с их химической активностью. Роль таких лигандов выполняют макроциклические соединения, модельными аналогами которых являются краун-эфиры (см. разд. 1.4.2).

Краун-эфиры, криптаты и некоторые природные ионофоры (чаще всего антибиотики нескольких типов) характеризуются особой селективностью по отношению к ионам ЩЭ. Известно, что антибиотики, подобные валиномицину, транспортируют ионы калия в митохондрии. В связи с этим природные макроциклические соединения такого типа называют ионофорами. С использованием валиномицина и нонактина (сходный по свойствам антибиотик) созданы эффективные миниатюрные ион-селективные электроды, позволяющие определять концентрацию ионов калия в присутствии ионов натрия; на основе краун-эфиров — синтетических аналогов природных ионофоров — многочисленные ион-селективные электроды, позволяющие избирательно определять ионы ЩЭ, в том числе в крови. Селективность макроциклических лигандов зависит от геометрического соответствия размеров и форм ионов ЩЭ, макроциклических полостей и констант устойчивости образующихся комплексов, а также от природы аниона соли ЩЭ, pH раствора, конформационной гибкости лиганда и т. д.

Знание закономерностей, регулирующих селективность захвата и транспорта ионов ЩЭ макроциклическими лигандами, необходимо для понимания их роли в биологических процессах и управления этими процессами с помощью соответствующих реагентов. Существование натрий-калиевого градиента с внутренней и внешней стороны клеточной мембраны приводит к возникновению разности потенциалов на противоположных сторонах мембраны. Нервные волокна способны передавать импульсы, а мышцы — сокращаться именно благодаря существованию внутреннего отрицательного заряда клетки по отношению к внешней поверхности мембраны.

Краун-эфиры, криптаты и ионофорные антибиотики способны не только к селективному связыванию различных ионов ЩЭ, но также выполняют функцию транспортных систем, так как все они имеют гидрофобную внешнюю поверхность, благодаря которой образующийся комплекс способен проникать сквозь мембрану в соответствии с градиентом концентраций. Известно, например, что производные 18-краун-6, несмотря на способность к селективному связыванию ионов калия, оказываются неэффективными в роли ионофора, поскольку действию гидрофобной мембраны вынужденным образом подвергаются обе стороны комплекса. Напротив, неселективное соединение ионов калия с 15-краун-5 приводит к надежному укрытию ионов калия за счет образования КС состава 1:2, что повышает ионофорную активность.

Установлено, что для работы (Na^+—K^+) — АТФ-азы (аденозинтрифосфатазы) — мембранного фермента, катализирующего гидролиз 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 Na^+ и K^+ изменяется по мере протекания реакции. Конформационные изменения фермента при этом приводят к тому, что катионы натрия и калия принимаются по одну сторону мембраны, а освобождаются по другую. Таким образом, одновременно с гидролизом АТФ происходит и селективное перемещение катионов ЩЭ (работа так называемого Na—K-насоса).

В целом роль ЩЭ в биологической сфере чрезвычайно важна, особенно потому, что Na и K регулируют процессы обмена веществ в живых организмах. Эти и другие ЩЭ используются в медицинской практике в случаях нарушения нормального течения метаболизма, зависящего от катионного обмена.

ГЛАВА 2

2-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, РАДИЙ

2.1. Общая характеристика

2.1.1. Положение в Периодической системе

2-я группа ПС включает бериллий Be, магний $_{12}$Mg, кальций $_{20}$Ca, стронций $_{38}$Sr, барий $_{56}$Ba и радий $_{88}$Ra. Кальций, стронций, барий объединяют в подгруппу щелочноземельных элементов (ЩЗЭ). Радий является естественно-радиоактивным элементом, но его химические характеристики вписываются в общую закономерность изменения свойств элементов 2-й группы ПС.

2.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Элементы 2-й группы (табл. 2.1) — имеют четный атомный номер и закономерно возрастающие от Be к Ra атомные массы. Электронная конфигурация наружной оболочки изолированных атомов элементов 2-й группы ns^2, ей предшествует восьмиэлектронный слой $(n-1)s^2(n-1)p^6$. Потеря двух электронов внешнего уровня требует относительно низких затрат энергии; значения первого ($ПИ_1$) и второго ($ПИ_2$) потенциалов ионизации в ряду Be—Ra уменьшаются, вследствие чего возрастает химическая активность нейтральных атомов $Э^0$. Теряя два электрона ns^2, атомы $Э^0$ превращаются в двухзарядные катионы $Э^{2+}$, что обнажает предшествующий восьмиэлектронный слой $(n-1)s^2(n-1)p^6$, т. е. оболочку типа благородного газа. Катионы $Э^{2+}$ представляют собой жесткие шароподобные образования с малодеформируемой электронной оболочкой. Такое состояние очень стабильно, благодаря чему элементы 2-й группы не проявляют переменную степень окисления. Это обусловлено не только энергетически затрудненным отщеплением более чем двух электронов, но и неспособностью атомов $Э^0$ и ионов $Э^{2+}$ вступать в ковалентное взаимодействие с атомами—партнерами любой химической природы. Так, для элементов 2-й группы нехарактерно акцептирование электронных пар атомов или ионов других элементов, поскольку электронная оболочка с главным квантовым числом n у атомов $Э^0$ только начинает формироваться либо вообще не содержит электронов ($Э^{2+}$). По той же причине невозможно (в слу-

Таблица 2.1. **Важнейшие характеристики элементов 2-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å			Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Степень окисления	Отношение квадрата заряда иона $Э^{2+}$ к радиусу, Z^2/r
			$Э^0$	$Э^{2+}$ (КЧ = 4)	$Э^{2+}$ (КЧ = 6)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$			
$_4$Be	9,012	$1s^2 2s^2$	1,12	0,27	0,45	9,32	18,21	153,89	1,47	0, +2	8,9
$_{12}$Mg	24,3050	$2s^2 2p^6 3s^2$	1,60	0,57	0,72	7,65	15,04	80,14	1,23	0, +2	5,6
$_{20}$Ca	40,078	$3s^2 3p^6 4s^2$	1,97		1,00	6,11	11,87	50,91	1,04	0, +2	4,0
$_{38}$Sr	87,62	$3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$	2,15		1,18	5,76	11,03	43,6	0,99	0, +2	3,4
$_{56}$Ba	137,327	$4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	2,22		1,35	5,21	10,00	35,9	0,97	0, +2	3,0
$_{88}$Ra	226,025**	$4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$ $5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$	2,35		1,48 (КЧ = 8)	5,28	10,15		0,97	0, +2	

* См. примечание к табл. 1.1.

** Атомная масса наиболее стабильного нуклида.

чае $Э^{2+}$) или невыгодно (в случае $Э^0$) формирование ковалентных связей по π-дативному механизму. Здесь донором должен быть ион $Э^{2+}$ (а он не содержит электронов на наружной оболочке), а нейтральный атом $Э^0$ слишком слабо удерживает наружные ns^2-электроны, чтобы предотвратить их полную потерю при перемещении к более электроотрицательному атому-партнеру.

Как уже отмечалось, при потере валентных электронов атомы элементов 2-й группы приобретают электронную оболочку типа благородного газа, поэтому в обычных условиях все их гетероатомные соединения бесцветны: не происходит электронных переходов на более высокие энергетические уровни при поглощении световой энергии в видимой части спектра. Однако если атомы $Э^0$ или ионы $Э^{2+}$ подвергнуть более сильному возбуждению, например действию высокой температуры, электроны все же переходят на более высокий энергетический уровень, и последующий эффект релаксации — возвращение электронов на основной уровень — сопровождается излучением. Так, пары соединений кальция окрашивают пламя в розовато-оранжевый цвет, стронция — в красно-малиновый, бария — в зеленый.

Отсутствие предпосылок для образования элементами 2-й группы ковалентных связей делает наиболее вероятным возникновение гетероатомных соединений ионной природы, существующих за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов.

Как видно из табл. 2.1, размеры атомов $Э^0$ и ионов $Э^{2+}$ в ряду Be—Ra закономерно возрастают. Электронные оболочки ионов $Э^{2+}$ являются жесткими, поэтому такие ионы слабо деформируются (слабо поляризуются) под воздействием других атомов в сложных соединениях. Это обусловливает высокую термическую устойчивость соединений. В то же время ионы $Э^{2+}$ оказывают значительное поляризующее действие, поскольку заряд иона 2+ сосредоточен в достаточно малом объеме. Особенно высокое поляризующее действие у иона Be^{2+}. Так как ионный радиус Be^{2+} минимален в ряду Be—Ra (см. табл. 2.1), отношение Z^2/r, которое характеризует поляризующее действие катионов с благородногазовой электронной оболочкой, у Be^{2+} составляет примерно 9, что вдвое превышает значения этой величины ионов $Э^{2+}$ других элементов 2-й группы.

Благодаря высокому поляризующему действию ион Be^{2+} (а в некоторой степени и следующий за ним ион Mg^{2+}) способен притягивать электронную плотность атомов или ионов-партнеров в гетероатомных соединениях. Поэтому в некоторых сложных соединениях бериллий (существенно меньше магний) все же образует в значительной степени ковалентные связи, вследствие чего свойства многих соединений бериллия сильно отличаются от свойств аналогичных соединений более тяжелых элементов 2-й группы (табл. 2.2).

Для ряда элементов соседних групп ПС наблюдается так называемое **диагональное сходство**, т. е. близость свойств однотипных соединений элементов, расположенных по диагонали друг к другу в соседних группах ПС, например, диагональное сходство характерно для **Li** и **Mg**, **Be** и **Al**, **B** и **Si**.

Как уже отмечалось (см. гл. 1), соединения лития заметно отличаются от аналогичных соединений более тяжелых ЩЭ, но похожи на соединения диагонального соседа — магния. В частности, при горении на воздухе металлические Mg и Li образуют оксиды MgO и Li_2O, а также нитриды Mg_3N_2 и Li_3N, тогда как другие ЩМ при горении превращаются в пероксиды и надпероксиды, а с азотом реагируют только при значительно более сильном нагревании. Поскольку у лития и магния близки значения ионных радиусов (0,76 Å у Li^+ и 0,72 Å у Mg^{2+}), и тот и другой оказывают высокое поляризующее действие, из-за чего их пероксиды неустойчивы.

Сходство магния и лития проявляется и в том, что растворимость гидроксида лития значительно меньше, чем других (ЩЭ)OH; аналогично растворимость $Mg(OH)_2$ меньше раствори-

Таблица 2 2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 2-й группы**

Класс соединений	Формула	Элементы, образующие соединение	Характерные свойства
Металлы (простые вещества)	Э	Be	Относительно низкая химическая активность
		Mg—Ra	Активные металлы
Оксиды	ЭО	Be—Ra	Склонность к гидратации
Пероксиды	$ЭO_2$	Ca—Ba	Разложение при нагревании
Гидроксиды	$Э(OH)_2$	Be—Ra	Переход от амфотерности (Be) к сильным основаниям (ЩЗЭ)
Соли			
средние	$ЭX_2$, $ЭSO_4$, $ЭCO_3$	Be—Ra	Гидролиз (Be), соли сильных кислот не гидролизуются (Ca—Ba)
кислые	$Э(HCO_3)_2$	Mg—Ra	Растворимы в воде
основные	$Э_2(OH)_2X_2$, $Э_2(OH)_2CO_3$	Be, Mg	Нерастворимы в воде
Оксоанионы	$(ЭO_2)^{2-}$	Be, Mg	Проявление амфотерности (у магния слабое)
Гидроксокомплексы	$[Э(OH)_4]^{2-}$	Be, Mg	
Карбонатный комплекс	$[Э(CO_3)_2]^{2-}$	Be	Растворимое КС
Оксоацетат	$Э_4O(Ac)_6$	Be	Летучее КС
Комплексонаты	$[Э(ЭДТА)]^{2-}$	Mg—Ra	Уменьшение прочности хелатов от Mg и Ca к Ba

мости $(ШЗЭ)(OH)_2$. Гидроксиды магния и лития при нагревании легко отщепляют воду с образованием нормального оксида, чем они также отличаются от своих тяжелых аналогов.

Как и литий, магний образует малорастворимые фториды, карбонаты, ортофосфаты. Сходна и комплексообразующая способности лития и магния, что проявляется, в частности, в образовании ими кристаллогидратов хорошо растворимых солей, тогда как многие соли их тяжелых аналогов кристаллизуются из водных растворов в безводном состоянии.

2.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

В соответствии с геохимическим правилом Д. И. Менделеева легкие элементы 2-й группы (Mg и Ca) более распространены, чем тяжелые Sr и Ba (табл. 2.3). Бериллий и здесь составляет исклю-

Таблица 2.3. **Распространенность элементов 2-й группы, природные соединения, изотопный состав**

Элемент	Содержание в земной коре, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в природной плеяде изотопов)	
Be	10^{-3}	48	1	^{9}Be, $4n+1$ (100 %)	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (берилл)
Mg	1,4	7	3	^{24}Mg, $4n$ (78,99 %)	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит) $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (доломит)
Ca	1,5	3 (земная кора) 6 (земной шар)	6	^{40}Ca, $4n$ (96,94 %)	$CaCO_3$ (кальцит) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) $CaSO_4$ (ангидрит) CaF_2 (флюорит) $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ (апатит)
Sr	$8 \cdot 10^{-3}$	19	4	^{88}Sr, $4n$ (82,58 %)	$SrCO_3$ (стронцианит) $SrSO_4$ (целестин)
Ba	$5 \cdot 10^{-3}$	17	7	^{138}Ba, $4n+2$ (71,70 %)	$BaCO_3$ (витерит) $BaSO_4$(барит)
Ra	$8 \cdot 10^{-12}$	Дочерний элемент в радиоактивных семействах	—	^{226}Ra — самый стабильный изотоп, $4n+2$	Присутствует в урановых рудах

чение. Стронций несколько менее распространен, чем барий. Это объясняют тем, что барий накапливается на Земле в результате деления ядер урана, тория и других радиоактивных элементов. Таким образом предполагается двоякое происхождение бария: *первичное* — при синтезе атомных ядер в момент создания Земли — и *вторичное* — при распаде тяжелых ядер.

Все элементы 2-й группы ПС литофильны, что обусловлено их сродством к кислороду: имея электронную оболочку благородных газов, не склонную деформироваться, двухзарядные катионы этих элементов в соединениях с кислородом O^{2-} и со сложными кислородсодержащими анионами (силикат-, алюмосиликат-, фосфат-, сульфат-анионами и др.) образуют очень прочную кристаллическую структуру.

Основные минералы элементов 2-й группы представлены в табл. 2.3. Берилл — алюмосиликат **бериллия** имеет окраску, зависящую от природы примесей. Монокристаллические образцы берилла, содержащие хром, — это драгоценные камни — изумруды; другая драгоценная разновидность берилла — аквамарин (цвета "морской волны") — модификация, содержащая примесь железа. Основное количество минерала берилла, перерабатываемого промышленностью для получения простых и сложных соединений Be, не окрашено, и монокристаллические образцы бесцветного берилла не являются минералогической редкостью. Кроме алюмосиликатов, встречаются минералы бериллия на основе силикатов или алюминатов, например, хризоберилл $Be(AlO_2)_2$.

Магний в наружных слоях литосферы чаще всего присутствует в виде осадочных пород — смешанного кальциево-магниевого карбоната или доломита. Большое количество магния в форме сульфата или гидрокарбоната присутствует в природных водах. Изверженные породы также содержат магний; в частности, оливин (основная составляющая мантии Земли) представляет собой ортосиликат Fe^{II} и Mg^{II} состава $(Mg,Fe)_2SiO_4$.

Кальций в земной коре присутствует в форме изверженных (первичных) и осадочных (вторичных) минералов. Большая часть кальция входит в состав силикатов и алюмосиликатов (горные породы — граниты, гнейсы и др.). Осадочные горные породы — мел и известняк — состоят в основном из минерала кальцита, а мрамор, встречающийся довольно редко, представляет собой смесь кальцита и доломита, закристаллизовавшихся под действием высокого давления.

К числу вторичных минералов кальция относятся также ангидрит и гипс. Для промышленной переработки большую ценность имеет флюорит CaF_2 — исходное сырье для получения фтора, материал для изготовления химической аппаратуры и т. д. Как и магний, кальций присутствует в природных водах в виде растворимых солей (сульфат, гидрокарбонат), придавая воде **жесткость** (см. разд. 2.6).

Из табл. 2.3 следует, что кальция в земной коре намного больше, чем в земном шаре в целом. Полагают, что это связано с легкоплавкостью кальцийсодержащих минералов, которые при остывании Земли переходили в твердое состояние в последнюю очередь и поэтому оказались на ее поверхности.

Стронций и барий встречаются в природе в виде сульфатов и карбонатов, часто изоморфно замещая кальций в его соединениях. Например, стронция много в апатите, и поэтому соли стронция являются побочным продуктом переработки апатита.

Радий как продукт радиоактивного распада урана, содержится в урановых рудах. До начала эксплуатации ядерных реакторов радий в качестве источника радиоактивного излучения извлекали из урановых руд. Сейчас необходимость такого производства отпала: урановые "котлы" дают все необходимые варианты α-, β-, γ-излучателей (см. разд. 3.15).

Для большинства элементов 2-й группы выполняются геохимические правила В. Гаркинса (четные элементы распространены в несколько раз больше, чем соседние по периоду нечетные) и Г. Оддо (атомные массы наиболее распространенных элементов выражаются числами, кратными четырем, или отличаются от них на незначительную величину). Элементы 2-й группы, будучи четными, имеют большое число стабильных изотопов (см. табл. 2.3). Исключением является бериллий с одним стабильным изотопом; тип его ядра по массе $(4n+1)$ не характерен для четных элементов. Это свойство бериллия — аномалия, проявляющаяся у самых легких элементов ПС. В соответствии с правилом Оддо максимально распространенным должен быть стабильный изотоп $^{8}_{4}Be$ с типом ядра по массе $4n$. Однако этот изотоп, хотя и был искусственно синтезирован, оказался радиоактивным и неустойчивым (период полураспада менее 1 с). Другие изотопы бериллия также нестабильны.

У магния, кальция и стронция наиболее распространенные изотопы имеют тип ядра по массе $4n$, как и "положено" четным элементам. По-видимому, причиной аномального изотопного состава бериллия является малый дефект массы, понижающий стабильность четно-четных (четное число протонов и нейтронов) легких ядер.

Ядерные свойства изотопа $^{9}_{4}Be$ очень важны и интересны для атомной физики: сечение захвата нейтронов у бериллия мало (0,01 барн), т. е. фактически бериллий не поглощает нейтронов. Это имеет большое значение для реакторостроения: нейтроны отражаются от бериллиевых стенок "котла" и возвращаются внутрь реактора.

В 30-е годы XX столетия было установлено, что бомбардировка бериллия α-частицами приводит к возникновению новых "бериллиевых" лучей, которые, как впоследствии оказалось, представляли собой поток нейтронов $^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{12}_{6}C$. Таким образом, бериллий был непосредственным "участником" открытия нейтронов

При переходе от Sr к Ba тип ядра по массе главного, наиболее распространенного стабильного изотопа изменяется (см. табл. 2.3).

Для относительно "легкого" стронция это изотоп ^{88}Sr (тип $4n$), а для значительно более тяжелого бария — ^{138}Ba (тип $4n+2$). Важно отметить, что изотоп стронция с типом ядра по массе $4n+2$ (^{90}Sr) является радиоактивным (β^-, $T_{1/2}$ = 25 лет) и присутствует среди продуктов деления урана. Стронций-90 очень опасен не только потому, что имеет жесткое излучение и продолжительное время жизни, но и потому, что способен изоморфно замещать кальций в живых организмах, например, в костной ткани человека и животных. "Инкорпорированный" ^{90}Sr по этой причине долго не выводится из организма, вызывая сильное лучевое поражение костного мозга и других тканей.

Изотопы бария сыграли важную роль в открытии деления урана. Когда Э. Ферми изучал действие нейтронов на соединения урана, он обнаружил, что в результате нейтронного облучения возникает искусственная радиоактивность. Полученные при этом радиоактивные изотопы были по химическим свойствам сходны с радием. Используя разработанный М. Склодовской-Кюри прием извлечения очень малых количеств радия из реакционной смеси, Ферми вводил в систему соединения бария, выделяя которые, можно было сконцентрировать радий И действительно, барий извлекал из раствора "семидесятисекундный" ($T_{1/2} \approx 70$ с) радиоактивный изотоп какого-то элемента. Поскольку соединения Ba^{II} и Ra^{II} соосаждаются, Ферми решил, что это изотоп радия. Однако, через два года после опытов Ферми немецкие ученые О. Ган и Ф. Штрасман обнаружили, что радий соосаждается с барием в соотношении 1:1. Например, в смешанные кристаллы соли Ba^{II} и Ra^{II} из раствора уходило 10 % предполагаемого изотопа Ra и 10 % Ba (от общего их содержания в системе). В то же время из опытов по выделению радия из уран-радиевой руды было известно, что при совместной кристаллизации соединений Ba^{II} и Ra^{II} происходит обогащение кристаллов соединениями радия, т. е. при одинаковом содержании Ba и Ra в водном растворе их галогенидов в кристаллы уходит 90 % соли Ra и только 70 % соли Ba.

Значит, радиоактивный изотоп, полученный Ферми, не был изотопом радия, а представлял собой радиоактивный барий. Ган и Штрасман побоялись сделать столь смелый вывод: ведь это означало бы, что при облучении нейтронами ядра урана раскалываются практически пополам с образованием радиоизотопа Ba, т. е. ядра урана подвергаются *делению*. Однако этот вывод назрел, и через несколько месяцев другие исследователи, в частности Л. Мейтнер в Германии, сообщили о спонтанном делении ядер урана.

2.1.4. Краткие исторические сведения

Минералы бериллия — драгоценные аквамарин, изумруд, александрит и др. — использовались в ювелирном деле еще до нашей эры. Название "берилл" встречается в греческих и латинских античных, а также в древнерусских произведениях.

Бериллий (в форме его оксида — "берилловой земли") был открыт французским химиком Л. Н. Вокленом в 1798 г. **Металлический бериллий** был получен в 1828 г. Ф. Вёлером в Германии и независимо от него А. Бюсси во Франции по реакции $BeCl_2 + 2K = Be + 2KCl$.

Растворимые соли бериллия сладкие на вкус, поэтому бериллий называли "глюциний" (от греческого "глюкис" — "сладкий"), или "глиций". Затем ему дали название "бериллий" от минерала (берилла), в котором он был обнаружен.

Минералы, содержащие **магний** (тальк, асбест), были известны и применялись с глубокой древности. Однако их считали разновидностью более известных минералов, чаще всего известняка. Магний как элемент стал известен (английский хи-

мик Г. Дэви, 1808 г.) после получения магния-металла из "горькой соли" $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выделенной из воды Эпсомского озера (Англия). При действии на ее раствор карбоната натрия был выделен порошок (основной карбонат магния), названный "белой магнезией" в отличие от "черной магнезии" (пиролюзита). Считают, что слово "магнезия", использовавшееся до конца XVIII в. для обозначения минералов и руд темно-коричневой окраски (магнитный железняк, пиролюзит и т. д.), произошло от названия древнего города Магнесия, вблизи которого имелись залежи магнитного железняка. Для получения **металлического магния** Дэви смешал увлажненный $Mg(OH)_2$ с оксидом ртути и пропустил через эту смесь электрический ток. На катоде выделилась амальгама нового металла, которому Дэви дал сначала название "магний", чтобы отличить его от "магнезии", которая в то время обозначала марганец. Позже, когда название марганца было изменено (см. разд. 7.1.4.), Дэви стал называть открытый им элемент "магнезием". Только в России этот элемент называют "магнием". В чистом виде металлический магний удалось получить французу А. Бюсси в 1829 г. восстановлением расплавленного хлорида магния калием.

Природные соединения **кальция** (известняк, мрамор, гипс) уже в древности применяли в строительном деле. В частности, широко использовали известь (продукт обжига известняка), которую долгое время считали простым веществом — "землей". Но в 1808 г. Дэви провел электролиз слегка увлажненной гашеной извести и получил на ртутном катоде амальгаму неизвестного металла, который был им назван кальцием — от латинского *calx* — "известь".

Название **"стронций"** происходит от названия деревни Стронциан (Strontian) в Шотландии, около которой был найден минерал $SrCO_3$ (стронцианит). В виде оксида ("стронциановая земля") стронций открывали несколько раз: в Англии А. Крауфорд (1790 г.) и Т. Хоп (1792 г.), в Германии М. Клапрот (1793 г.) , в России Т. Е. Ловиц (1795 г.). **Металлический стронций** (в виде амальгамы) впервые получил в 1808 г. все тот же Дэви.

В 1602 г. болонский сапожник (и одновременно алхимик) Касциаролло заметил, что после прокаливания с углем и олифой минерала, позже названного баритом, продукт фосфоресцирует ("болонские светящиеся камни"). Лишь в 1774 г. шведский химик К. Шееле установил, что в состав этого минерала входит оксид нового элемента (новая "земля"). А в 1808 г. опять же Дэви получил **металлический барий** (в виде амальгамы) электролизом расплавленных солей. Название элемент получил от греческого слова "барис" — "тяжелый".

Наименование **"щелочноземельные элементы"** связано с принятым еще во времена алхимиков обычаем называть все плохо растворимые в воде соединения "землями": оксид магния MgO — горькоземом; оксид алюминия Al_2O_3, который получали из глины, — глиноземом; диоксид кремния SiO_2— кремнеземом и т. д. Поскольку "земли" CaO, SrO, BaO при смачивании водой давали щелочную реакцию, эти оксиды стали называть щелочными землями, а элементы — щелочноземельными. Иногда это название распространяют на всю 2-ю группу ПС, хотя это не оправдано с химической точки зрения.

Название **"радий"** открытого в 1898 г. супругами М. Склодовской-Кюри и П. Кюри радиоактивного элемента $_{88}Ra$ происходит от латинского "радиус" — "луч". Уже в 1902 г. супруги Кюри получили препараты, содержащие несколько миллиграммов радия, определили его атомную массу и установили, что новый элемент является химическим аналогом бария. В 1910 г. М. Склодовская-Кюри и А. Л. Дебьерн получили радий в металлическом состоянии.

2.2. Простые вещества

Простые вещества элементов 2-й группы ПС представляют собой металлы. Как видно из табл. 2.4, они относительно легкоплавки, но их $T_{пл}$ выше, чем у ЩМ (см. табл. 1.4). Немонотонное по-

Таблица 2 4 **Свойства простых веществ, образованных элементами 2-й группы**

Элемент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см^3	Тип кристаллической структуры	Стандартный ОВП $E^0(Э^+/Э^0)$, В
Be	1283	2470	1,86	ГПУ	−1,76
Mg	650	1103	1,74	ГПУ	−2,37
Ca	850	1490	1,54	КПУ	−2,87
Sr	770	1357	2,60	КПУ	−2,89
Ba	710	1634	3,50	ОЦК	−2,90
Ra	960	1536	5,00	ОЦК	−2,92

нижение $T_{пл}$ при переходе от Be к Ra, по-видимому, обусловлено изменением типа кристаллической структуры металлов.

Плотность металлов в общем растет от Be к Ra, однако все они относятся к числу легких. Очевидно причиной их низкой плотности является слабое взаимодействие Э—Э в кристаллической структуре металла, что хорошо объясняется отмеченными выше особенностями электронного строения атомов элементов 2-й группы. Благодаря легкости металлы ряда Be—Ba и содержащие их сплавы чрезвычайно ценны для машиностроения и особенно для изготовления деталей летательных аппаратов.

Бериллий, магний и кальций — самые легкие из металлов этой группы. Mg имеет самую низкую $T_{пл}$ (650°С), что делает изделия из него непрочными в экстремальных ситуациях, а металлический Ca неустойчив на воздухе, что ограничивает возможность его применения Бериллий — очень дорог, и, хотя он является значительно более тугоплавким и химически инертным, чем Mg и Ca, его применение ограничено.

Плотность **металлического Mg** несколько больше, чем у Ca, а также большинства ЩМ и ЩЗМ (см. табл. 1.4, 2.4). Однако магний химически инертнее, что объясняется образованием на его поверхности плотного слоя оксида, препятствующего дальнейшему окислению. Именно это делает Mg наряду с Be ценнейшим материалом.

Химическую активность **металлического магния** доказывает, в частности, его легкая загораемость. Так, если ленту магния (щипцами) поднести к пламени газовой горелки, происходит мгновенное воспламенение. Магний горит ослепительным белым пламенем:

$$2Mg + O_2 = 2MgO.$$

При этом частично образуется также нитрид магния Mg_3N_2 ($3Mg + N_2 = Mg_3N_2$), что можно обнаружить, обработав продукт

горения концентрированным раствором щелочи: выделяющийся при этом аммиак определяют, например, по запаху. Свойство Mg легко загораться используют в неорганическом синтезе. Например, при получении металлов металлотермическим способом в качестве "запала" применяют смесь порошка Mg и пероксида бария BaO_2, а в запал вставляют ленту Mg, которая, загораясь, нагревает "зажигательную" смесь до температуры, необходимой для начала металлотермической реакции (см разд. 13.2.2).

Бериллий при нагревании также сгорает на воздухе, образуя оксид. Оба металла легко соединяются с галогенами, а при нагревании — с серой и азотом. С водородом реагирует лишь магний (при нагревании под давлением).

Стандартный электродный потенциал всех металлов группы Be—Ra отрицателен (см. табл. 2.4), т. е. в обычных условиях металлы Be—Ra термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в ионное $Э^{2+}$-состояние. Все они в ряду напряжений стоят намного левее водорода и должны были бы выделять его из воды. Однако при обычной температуре магний (а бериллий и при нагревании) с водой практически не реагирует. Лишь при кипячении медленно идет взаимодействие с выделением водорода:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Устойчивость Be и Mg к воде обусловлена малой растворимостью их оксидов, образующих защитную пленку на поверхности металлов. По характеру и толщине этой пленки бериллий подобен алюминию. Защитное действие пленки оксида магния выражено гораздо слабее.

Бериллий и магний легко растворяются в разбавленных кислотах-неокислителях (соляной, серной, уксусной) с выделением водорода, например:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow.$$

Магний не растворим в плавиковой кислоте из-за низкой растворимости его фторида. С азотной кислотой бериллий реагирует только при нагревании. Он растворяется в щелочах (в разбавленных, при нагревании), образуя гидроксобериллаты:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Эта реакция указывает на амфотерность бериллия (подробнее см. разд. 2.3.1.2). Щелочи на магний практически не действуют. Водные растворы аммиака не реагируют с бериллием и магнием. Однако последний постепенно (при нагревании быстрее) растворяется в растворах солей аммония, например:

$$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O = MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2\uparrow.$$

Роль соли аммония состоит в растворении образующихся при реакции магния с водой гидроксида магния. Кроме того, в растворе благодаря гидролизу хлорида аммония понижается pH:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows HCl + NH_3 \cdot H_2O.$$

Растворы солей аммония на Be не действуют; он растворяется лишь в концентрированном растворе фторида (или гидрофторида) аммония вследствие образования фторидного комплекса:

$$Be + 4NH_4F + 2H_2O = (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2\uparrow.$$

Величины $E^0(Э^{2+}/Э^0)$ для ЩЗМ и ЩМ близки (см. табл. 1.4 и 2.4). Таким образом, химическая активность ЩЗМ очень велика и растет от Ca к Ba. ЩЗМ хранят под керосином или в запаянных сосудах (Ca — в металлических банках).

Металлические Ca, Sr, Ba реагируют с молекулярным кислородом и галогенами при обычной температуре. Для реакций с N_2, H_2, C, Si необходимо нагревание, несмотря на то что взаимодействие сопровождается экзоэффектом. С большинством металлов ЩЗМ образуют сплавы, в ряде случаев сплавы содержат интерметаллиды. Даже на холоду ЩЗМ реагируют с парами H_2O. В жидкой воде ЩЗМ быстро растворяются. Гидроксиды $Э(OH)_2$ обладают свойствами щелочей, т. е. растворимых сильных оснований.

Взаимодействие ЩЗМ с водой (на примере Ca) удобно наблюдать, если опустить в сосуд с водой перевернутый стеклянный цилиндр, также заполненный водой, и подвести под него (щипцами) кусочек металлического Ca, завернутый для удобства эксперимента в марлю.

Реакция $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$ начинается не сразу, так как металлический Ca покрыт пленкой оксида, хотя и не такой плотной, как у Be и Mg. Через некоторое время покрывающий поверхность кальция оксид CaO превращается в гидроксид $Ca(OH)_2$ и растворяется, освобождая поверхность Ca для реакции с водой Тогда начинается бурное выделение водорода Если наполненный водородом цилиндр осторожно, не перевертывая, поднести к пламени газовой горелки — водород воспламеняется и спокойно сгорает.

Металлический радий еще более активен, чем ЩЗМ. Он при комнатной температуре реагирует с N_2 (поэтому на воздухе тускнеет), с кислородом, галогенами, растворами кислот. Все соединения радия проявляют только основные свойства.

Высокая химическая активность металлических **Be—Ba**, так же как в случае ЩМ, делает *невозможным получение этих металлов из водных растворов.*

Металлический бериллий получают по реакции $BeF_2 + Mg = MgF_2 + Be$ (порошок). Поскольку Be и Mg сплава не образуют, присутствие в реакционной смеси избытка Mg вреда не приносит.

Когда в 20-е годы в СССР налаживалось производство бериллия (с активным участием академиков В. И. Спицына и А. В. Новоселовой), металлического магния в нашей стране не было, поэтому бериллий приходилось получать электролизом расплава фтороберилата бария $Ba[BeF_4]$. Металлический бериллий выделял-

ся на аноде. Производство было небезопасным, так как электролиз вели при высокой температуре, необходимой для удержания в расплаве $Ba[BeF_4]$ и продуктов электролиза Чтобы бериллий конденсировался на аноде, последний изнутри охлаждали водой В агрессивной среде материал анода корродировал, и, если вода из охлаждаемого анода попадала в горячую электролитическую ванну, происходил взрыв. Но все эти технические трудности удалось преодолеть и получить первый в нашей стране бериллий.

В настоящее время промышленность выпускает очень чистый металлический бериллий, обладающий ковкостью и пригодный для изготовления различных сложных деталей новой техники. Основная масса бериллия используется в атомной промышленности для отражения нейтронов стенками ядерных реакторов (низкое сечение захвата ${}^{1}_{0}n$).

Попытки получить сплав Be и Mg, который (предположительно) был бы дешевым и легким, как магний, но обладал бы тугоплавкостью бериллия, не привели к успеху. К сожалению, Be и Mg не сплавляются, поскольку разница в размерах их атомов (см. табл 2.1.) значительно превышает предельную для образования твердых растворов. Можно лишь механически диспергировать бериллий (в виде капель) в магнии, но и это не решает проблемы. Впрочем, со многими другими металлами, в частности с Fe, Ni, Cu, Al, бериллий сплавляется. Сплав Be с 1—3 % меди, *получивший название* ***бериллиевой бронзы***, *внешне похож на настоящую* бронзу, но обладает уникальной упругостью — из него можно изготовить практически "вечные" пружины.

Если бы не дефицитность и дороговизна бериллия, его могли бы применять в качестве эффективного "раскислителя" в металлургии. Этому способствуют сильные восстановительные свойства и тугоплавкость бериллия, а также легкая возгоняемость ($T \approx 1000°C$) оксида BeO, образующегося при раскислении. Теплота образования BeO (598 кДж/моль) мало отличается от теплоты образования BaO (558 кДж/моль), однако барий "слишком" химически активен для применения в качестве раскислителя.

Препятствием для широкого использования бериллия является не только его высокая стоимость, но и токсичность его соединений. *Особенно опасны пары оксида бериллия.* Попадая в легкие, они вызывают боль; затем при больших дозах наступает "бериллиоз" — общее отравление организма, часто кончающееся летальным исходом. Поэтому при работе с металлическим бериллием и его соединениями надо соблюдать необходимые меры предосторожности.

Металлический магний получают электролизом расплава безводного $MgCl_2$ (в эвтектической смеси с KCl, чтобы понизить температуру плавления электролита). Чтобы очистить Mg от оксидов, галогенидов, нитридов и других примесей, его несколько раз переплавляют в инертной атмосфере.

Практическое **применение магния** многообразно. Главным является изготовление деталей летательных аппаратов. Важнейшая задача металлургии магния — повысить его жаростойкость, не снижая "легкости". Этим условиям удовлетворяют некоторые сплавы Mg с РЗЭ, особенно со скандием и иттрием (см. разд. 3.2).

Щелочноземельные металлы получают так же, как и Mg , электролизом расплава безводных галогенидов (Ca, Sr) или оксидов (Ba). **ЩЗМ используют** для изготовления сплавов, а также в неорганическом синтезе сложных соединений. В последнее время металлический барий стали применять вместо цинка в качестве анодов в химических источниках тока.

Практическое значение имеют ЩЗМ также как восстановители в процессе металлотермии, например, в металлургии РЗЭ (см. разд. 3.2).

Металлический радий в форме амальгамы получают электролизом раствора $RaCl_2$ на ртутном катоде. Соединения радия **применяют** в медицине как источник радона для приготовления целебных радоновых ванн.

2.3. Сложные соединения элементов 2-й группы

2.3.1. Кислородные соединения

2.3.1.1. Оксиды

Оксиды Be—Ra имеют состав **ЭО**. Все оксиды элементов ряда Be—Ba тугоплавки (табл. 2.5.), что свидетельствует о преимущественно ионном типе связи катион ($Э^{2+}$) — анион (O^{2-}). Оксид BeO кристаллизуется в структурном типе вюрцита (см. разд. 12.3.4.), где у бериллия КЧ = 4. Оксиды остальных элементов 2-й группы относятся к структурному типу NaCl, КЧ ($Э^{2+}$) = 6. Закономерное понижение $T_{пл}$ от MgO к BaO можно объяснить ослаблением кулоновского взаимодействия $Э^{2+}$—O^{2-} вследствие роста в этом ряду размера катиона. Несколько меньшее значение $T_{пл}$ BeO по сравнению с MgO, вероятно связано с большей ковалентной составляющей связи Be—O из-за сильного поляризующего действия Be^{2+} (и некоторого усиления по этой причине "молекулярного"

Таблица 2.5. **Характеристика оксидов и гидроксидов элементов 2-й группы**

Оксид	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$E_{кр}$, кДж/моль	Плотность, г/см^3	Твердость (алмаз = 10)	Теплота гидратации ЭО, кДж/моль	K_b^{II} $Э(OH)_2$	Растворимость $Э(OH)_2$ при 20 °C, моль/л
BeO	2470	−598	4590	3,0	9,0	22,6	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
MgO	2850	−602	3810	3,6	6,5	37,2	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
CaO	2614	−636	3520	3,4	4,5	66,1	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
SrO	2420	−590	3320	4,7	3,5	83,7	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$
BaO	1920	−558	3127	5,7	3,0	102,5	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$

характера разрушаемой при плавлении кристаллической структуры оксида BeO).

Пары оксидов ЭО содержат молекулы ЭО, а в парах оксида бериллия существуют циклы $(BeO)_n$. Сведения о RaO в табл. 2.5 не включены, так как они сильно различаются в разных источниках. Однако очевидно, что соединения радия, в том числе его оксид, близки по свойствам к таким же соединениям бария.

Значения энергии образования кристаллических оксидов в основном хорошо коррелируют с их температурами плавления. Хотя плотность оксидов в ряду Be—Ba увеличивается, твердость их падает. Все оксиды имеют высокую (и мало изменяющуюся от Be к Ba) теплоту образования. Это обстоятельство, а также тугоплавкость оксидов делают металлы 2-й группы ценными "раскислителями" в металлургических процессах (к радиоактивному Ra это, конечно, не относится).

Все ЭО легко растворяются в кислотах, например:

$$ЭО + 2HCl = ЭCl_2 + H_2O.$$

Оксид бериллия растворим также в щелочах:

$$BeO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Be(OH)_4].$$

Прокаленные оксиды бериллия и магния химически инертны, причем их взаимодействие с кислотами протекает тем труднее, чем сильнее они были предварительно прокалены. При хранении на воздухе все ЭО, кроме оксида бериллия, поглощают воду и углекислый газ.

Оксиды ЭО можно **получить** сжиганием соответствующего металла в кислороде (например, $2Mg + O_2 = 2MgO$) или термолизом солей и гидроксидов:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow,$$
$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2\uparrow,$$
$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O\uparrow.$$

2.3.1.2. Гидроксиды

Большой практический и теоретический интерес представляет процесс гидратации оксидов элементов ряда Be—Ba. Как следует из табл. 2.5, теплота гидратации оксидов в этом ряду закономерно растет, для BaO эта величина почти в 5 раз больше, чем для BeO. Это можно объяснить тем, что взаимодействие ЭО с водой, например, бурно протекающая реакция "гашения" извести $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, включает первоначальную стадию разрушения кристаллической структуры оксида. Затрата энергии на этой стадии максимальна в случае легких элементов, но выигрыш

энергии благодаря образованию более прочных гидроксидов должен быть самым большим тоже в случае легких элементов группы. Однако суммарный эффект определяется все же прочностью кристаллической структуры ЭО. Из-за инертности оксидов Be и Mg по отношению к воде гидроксиды Be и Mg получают не гидратацией оксидов, а косвенными методами, например, гидролизом растворимых солей (с добавлением щелочных реагентов).

Свойства гидроксидов $Э(OH)_2$ закономерно изменяются от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$. $Be(OH)_2$ — плохо растворимое слабое основание, $Mg(OH)_2$ — основание средней силы, более растворимое, чем $Be(OH)_2$, а $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и, вероятно, $Ra(OH)_2$ относятся к щелочам.

Растворимость гидроксидов ЩЗЭ не слишком велика. Поэтому используемые на практике растворы щелочей $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ для достижения максимальной при данной температуре концентрации готовят не "по навеске", а насыщая раствор твердыми $Э(OH)_2$. Часто гидроксиды ЩЗЭ вводят в неорганический синтез в виде суспензий. Суспензию $Ca(OH)_2$ в воде называют **известковым молоком**, суспензию $Ba(OH)_2$ — **баритовой водой**. Из пересыщенных водных растворов гидроксиды ЩЗЭ кристаллизуются, образуя гидраты $Ca(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Только **гидроксид бериллия** является слабым, более того, *амфотерным* основанием. Действительно соли бериллия, в отличие от солей ЩЗЭ, сильно гидролизуются: малый по размерам ион Be^{2+} сильно поляризует окружающую его гидратную воду и превращает ее в довольно сильную кислоту ($pK \approx 2$):

$$[Be(H_2O)_n]^{2+} \leftrightarrow [Be(H_2O)_{n-x}(OH)_x]^{2-x} + xH^+.$$

При действии на растворы солей бериллия щелочи выпадает белый гелеобразный осадок **$Be(OH)_2$**, содержащий большое количество гидратирующей его воды:

$$Be^{2+} + 2OH^- + nH_2O = Be(OH)_2 \cdot nH_2O\downarrow.$$

Под действием минеральных кислот, например H_2SO_4 или HCl, происходит быстрое растворение гидроксида по реакции:

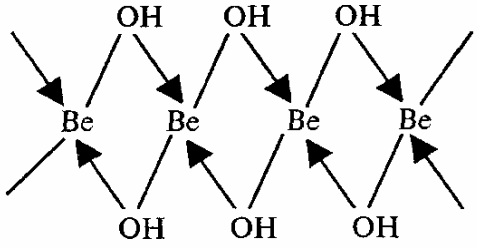
$$Be(OH)_2 + H_2SO_4 = BeSO_4 + 2H_2O.$$

Добавление щелочи также приводит к растворению гидроксида бериллия. Растворение гидроксидов не только в кислотах, но и в щелочах, рассматривается обычно как проявление амфотерных свойств.

Взаимодействие со щелочью протекает не так быстро, как растворение $Be(OH)_2$ в кислотах, что объясняется иной природой ре-

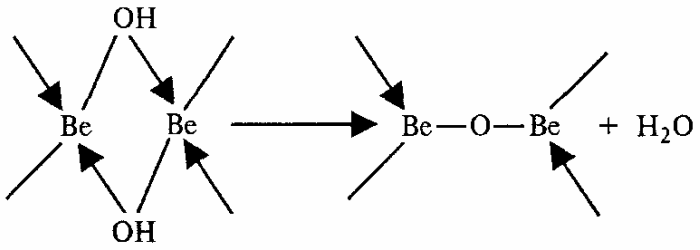
акции: амфотерность гидроксида бериллия, как и гидроксидов других многозарядных катионов, обладающих большим поляризующим действием (Al^{3+}, Cr^{3+} и др.), обусловлена **комплексообразованием**:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2[Be(OH)_4].$$



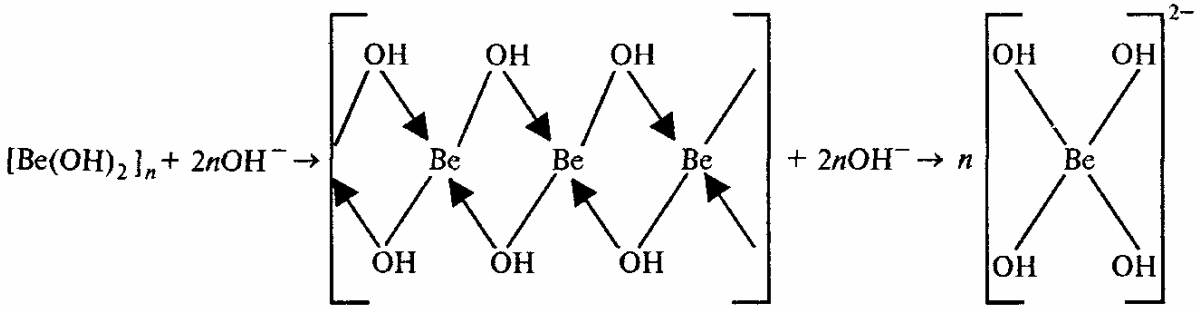
IX

Гидроксид бериллия полимеризован (см. IX), при этом гидроксильные ионы, выполняя мостиковую функцию, принадлежат одновременно двум катионам Be^{2+}. Эти мостики носят название "оловых", а процесс полимеризации гидроксидов за счет возникновения оловых мостиков называют **оляцией**. Именно оляция обусловливает превращение мономера в полимер: $n[Be(OH)_2] \leftrightarrow [Be(OH)_2]_n$, которое сопровождается понижением растворимости гидроксида и выпадением осадка. Важно учитывать, что оловые мостики легко подвергаются "старению" вследствие дегидратации:



Процесс замены оловых мостиков на кислородные (оксомостики), называемый **оксоляцией**, приводит к **старению** гидроксидов — понижению их растворимости и уменьшению реакционной способности во времени.

Растворение гидроксида бериллия в избытке щелочи происходит в результате деполимеризации $[Be(OH)_2]_n$ при замене гидроксильных (оловых) мостиков на немостиковые гидроксильные ионы избыточной щелочи:



В результате каждый ион Be^{2+} приобретает 4 "собственных" гидроксильных иона вместо четырех мостиковых (оловых) групп OH^-. В результате полимерная структура $[Be(OH)_2]_n$ превращается в мономерную (островную) $[Be(OH)_4]^{2-}$, и растворимость гидроксосоединения резко повышается.

Связывание бериллием четырех ионов OH^-, происходящее при растворении гидроксида бериллия в щелочи, можно рассматривать как комплексообразование: координационная сфера в соответствии с характерным для Be^{2+} КЧ = 4 **в бериллат-ионе $[Be(OH)_4]^{2-}$** полностью насыщена.

Бериллаты могут быть получены *не только в водных растворах, но и методом твердофазного синтеза* — прокаливанием соответствующих реагентов:

$$BeO + K_2CO_3 = K_2BeO_2 + CO_2.$$

Бериллаты типа K_2BeO_2 не являются КС, а представляют собой соли, в которых содержится образованный бериллием оксоанион $[BeO_2]^{2-}$. Его, как и гидроксокомплекс $[Be(OH)_4]^{2-}$, называют бериллат-ионом, хотя очевидно, что строение бериллатов, полученных в растворе и синтезированных при прокаливании, существенно различается. Способность BeO при прокаливании со щелочными реагентами образовывать оксоанионы также свидетельствует о его амфотерности. Другие элементы 2-й группы амфотерности не проявляют и во всех гетероатомных соединениях (за исключением анионных КС) выполняют роль катиона.

Важно учитывать, что современная трактовка явления амфотерности предполагает различный механизм проявления оксидами и гидроксидами элементов-металлов кислотных свойств в щелочных водных растворах и в твердофазных реакциях с участием оксидов более электроположительных элементов. В **водных растворах** значительная электроотрицательность амфотерного элемента (в данном случае — бериллия), проявляющаяся в его высоком поляризующем действии, приводит к образованию анионных форм — гидроксокомплексов $[Be(OH)_4]^{2-}$. **В твердофазных реакциях** типа

$$BeO + Na_2CO_3 = Na_2BeO_2 + CO_2$$

высокие электроотрицательность и поляризующее действие Be^{2+} приводят к образованию оксоаниона BeO_2^{2-}. В бериллате натрия Na_2BeO_2 кислотная функция бериллия проявляется в притягивании ионов кислорода O^{2-} к иону Be^{2+}, причем оксоанион BeO_2^{2-} представляет собой локальное образование, создающее анионную подрешетку в бериллате натрия. Ионы Na^+ образуют катионную подрешетку.

Еще недавно амфотерные свойства $Be(OH)_2$ (и других подобных гидроксидов) объясняли способностью гидроксида бериллия существовать в двух формах: ос-

новной $Be(OH)_2$ и кислотной H_2BeO_2 ("бериллиевая кислота"). Предполагали, что равновесие

$$Be^{2+} + 2OH \rightleftarrows Be(OH)_2 \leftrightarrow H_2BeO_2 \rightleftarrows 2H^+ + BeO_2^{2-}$$

смещается влево в кислой среде в результате нейтрализации ($OH^- + H^+ = H_2O$) и образования растворимых солей (типа $BeCl_2$ или $BeSO_4$) и вправо в щелочной среде за счет образования растворимых бериллатов, которым ошибочно приписывали строение солей типа Na_2BeO_2.

Отказ от объяснения амфотерности образованием оксоанионов BeO_2^{2-} вполне обоснован Действительно, если гидролиз акваиона $[Be(OH_2)_4]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH)_2(OH_2)_2] + 2H^+$ требует отщепления от молекулы гидратной воды одного протона [$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$, $K_{дисс}(H_2O) \approx 10^{-16}$], то отщепление второго протона по реакции $OH^- \rightleftarrows O^{2-} + H^+$ крайне маловероятно из-за высокой прочности гидроксильных ионов (II константа диссоциации H_2O столь мала, что в обычных условиях не может быть измерена). Но именно такая диссоциация иона OH^- предполагается при гипотетическом превращении гидроксида бериллия в бериллиевую кислоту·

$$Be(OH)_2 \leftrightarrow H_2BeO_2 \rightleftarrows 2H^+ + BeO_2^{2-}.$$

В водных растворах образование оксоаниона (бериллат-иона) маловероятно и потому, что окружающий оксоанион BeO_2^{2-} избыток молекул H_2O, являющихся донорами протонов, не может не смещать вправо равновесие $BeO_2^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-}$, превращая бериллат-оксоанион в бериллат-гидроксокомплекс.

При кипячении растворов бериллатов выпадает осадок гидроксида $Be(OH)_2$. Это происходит не только в результате усиления гидролиза солей, но и смещения равновесия в сторону образования полимерного гидроксида $[Be(OH)_2]_n$, быстро стареющего при повышенной температуре.

Гидроксид бериллия получают действием водного раствора аммиака на соли бериллия, например, по реакции

$$BeSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = Be(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4.$$

Оксид и гидроксид магния заметной амфотерности не проявляют. Если подействовать на раствор соли магния щелочью, то выпадает бесцветный осадок сильно гидратированного гидроксида магния:

$$MgCl_2 + 2NaOH + nH_2O = Mg(OH)_2 \cdot nH_2O + 2NaCl.$$

Действие сильных минеральных кислот приводит к мгновенному растворению гидроксида магния:

$$Mg(OH)_2 \cdot nH_2O + 2HCl = MgCl_2 + (n + 2)H_2O.$$

Добавление к осадку $Mg(OH)_2$ избытка щелочи видимых изменений не вызывает, образования растворимого гидроксокомплекса магния с островной структурой, подобной гидроксобериллату, не происходит. Следует отметить, однако, что в очень жестких условиях (65 %-й водный раствор NaOH, 100°C) все же можно получить гидроксокомплекс $Na_2[Mg(OH)_4]$.

Разница в поведении гидроксидов Be и Mg объясняется существенно бóльшим размером иона Mg^{2+} по сравнению с ионом Be^{2+} (см. табл. 2.1). Относительно большой ион Mg^{2+}слабо удерживает даже те два гидроксильных иона, которые входят в состав $Mg(OH)_2$. Поэтому гидроксид магния относится (см. табл. 2.5) к числу оснований средней силы, а соли магния лишь очень слабо подвергаются гидролизу. Однако, как будет показано ниже, при нагревании кристаллогидратов солей магния наблюдается гидролитическое разложение.

Для оценки силы гидроксида магния как основания интересно рассмотреть взаимодействие растворов солей магния со щелочью в присутствии солей аммония (в достаточно высокой концентрации). В этом случае равновесие

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2$$

смещено влево, так как гидратированный аммиак $NH_3 \cdot aq$, образующийся при добавлении щелочи к раствору соли аммония, представляет собой довольно слабое основание (см. разд. 15.3.3.1):

$$K_b(NH_3 \cdot aq) = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3 \cdot aq] \approx 10^{-5}\ (20°C).$$

Ионы NH_4^+, попадая в раствор соли магния, связывают ионы OH^- щелочи, добавленной для осаждения $Mg(OH)_2$:

$$OH^- + NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O.$$

Вследствие низкой концентрации ионов OH^- становится невозможным превышение в растворе величины ПР $[Mg(OH)_2] = [Mg^{2+}][OH^-]^2$. Кроме того, соли, образованные ионом аммония и анионами сильных минеральных кислот (NH_4Cl, NH_4NO_3 и др.), вследствие гидролиза поддерживают в растворе относительно низкое значение pH ≈ 4, что также противодействует осаждению $Mg(OH)_2$.

Добавление солей аммония позволяет растворить $Mg(OH)_2$ и после того, как осадок уже образовался:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightleftarrows 2NH_3 \cdot H_2O + Mg^{2+}.$$

Противодействие солей аммония осаждению гидроксида магния наглядно доказывает, что $Mg(OH)_2$ — основание более сильное, чем гидроксид аммония.

Строение смешанных оксидов, так же, как способность солей к гидролизу или растворение гидроксидов в щелочах, служит критерием амфотерности оксидов и гидроксидов.

Магний в смешанных оксидах, как правило, занимает позиции в катионной подрешетке, т. е. *не проявляет функции анионообразователя*, характерных для элементов-металлов типа бериллия или для элементов-неметаллов.

К числу наиболее известных смешанных оксидов магния принадлежит **природный минерал $MgAl_2O_4$** — так называемая **шпинель** ($T_{пл}$ = 2115°C). Строение шпинели можно представить как кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода O^{2-}, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой размещены катионы магния и алюминия. Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $Mg_8Al_{16}O_{32}$. На 32 иона кислорода при кубической плотной упаковке приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией.

К шпинелям относятся и другие смешанные оксиды, содержащие элементы-металлы в степени окисления +2 и +3 в мольном соотношении 1 : 2. В **шпинели $MgAl_2O_4$** *тетраэдрические пустоты заняты ионами* Mg^{2+}, *а октаэдрические — ионами* Al^{3+}. Это так называемое нормальное размещение, поэтому такую шпинель называют **нормальной**. В **обращенных шпинелях** *тетраэдрические пустоты заняты половиной имеющихся трехзарядных катионов, а октаэдрические — двухзарядными и второй половиной трехзарядных катионов*, например,

$$MgFe_2O_4 = Fe^{III}[Mg^{II}Fe^{III}]O_4, \quad NiFe_2O_4 = Fe^{III}[Ni^{II}Fe^{III}]O_4,$$
$$Fe_3O_4 = Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4.$$

Основные свойства наиболее сильно выражены **у оксидов и гидроксидов ЩЗЭ — кальция, стронция, бария** — тяжелых аналогов Be и Mg. Их соли, образованные сильными кислотами, практически не гидролизуются; гидроксиды нацело диссоциируют даже в не очень разбавленных растворах, проявляя свойства щелочей (см. табл. 2.5); признаки образования гидроксокомплексов в щелочных растворах или проявление кислотных свойств в смешанноокисидных системах отсутствуют.

Таким образом, кислотно-основные свойства двухзарядных катионов элементов 2-й группы иллюстрируют один из важнейших менделеевских принципов построения ПС — закономерное монотонное нарастание основных свойств при переходе от легких элементов к тяжелым: от амфотерных, сильно гидролизующихся соединений бериллия к промежуточным по свойствам соединениям магния и далее к сильноосновным соединениям Ca, Sr, Ba (и Ra).

2.3.1.3. Пероксиды

Только катион Ba^{2+}, оказывающий самое малое поляризующее действие, образует вполне стабильный **пероксид BaO_2**. Пероксиды **CaO_2, SrO_2** менее устойчивы. Напомним, что в группе ЩЭ (см. разд. 1.3.2.1) пероксидные соединения также наиболее стабильны у самых тяжелых членов группы — рубидия и цезия. Возможно, что пероксид радия RaO_2 тоже может быть получен.

BaO_2 представляет собой твердое вещество белого цвета, разлагающееся при нагревании до 800°С. Пероксид бария **получают**, прокаливая оксид BaO в токе кислорода или воздуха при 500°С. Пероксид BaO_2 используется как окислитель, в качестве отбеливателя и как компонент пиротехнических составов, например, в реакциях алюмотермии, а также для лабораторного получения H_2O_2 по обменной реакции с разбавленной серной кислотой:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4\downarrow.$$

Описаны **надпероксиды** $Э(O_2)_2$ для Mg, Sr, Ba, а также **озониды** $Э(O_3)_2$ для Sr и Ba, но все они крайне неустойчивы.

2.3.2. Соли элементов 2-й группы с кислородсодержащими кислотами

2.3.2.1. Нитраты

Нитраты $Э(NO_3)_2$ — бесцветные кристаллические вещества. Они хорошо растворяются в воде и поэтому широко используются в препаративной химии и химической технологии. При нагревании безводные нитраты ЩЗЭ разлагаются с образованием сначала нитритов $Э(NO_2)_2$, а затем оксидов:

$$2Э(NO_3)_2 = 2ЭО + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Безводный нитрат бериллия при нагревании в вакууме возгоняется, образуя летучий оксонитрат $Be_4O(NO_3)_6$. При обычном давлении нагревание **гидратов нитратов Be** и **Mg** приводит к их полному термолизу, например:

$$2Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2BeO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 8H_2O\uparrow.$$

Шестиводный нитрат магния ($T_{пл}$ 89,9°С) при нагревании до 95°С превращается в дигидрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ($T_{пл}$ 129,5°С), который выше 130°С разлагается с отщеплением азотной кислоты:

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = Mg(OH)(NO_3) + H_2O + HNO_3,$$

а при дальнейшем повышении температуры превращается в MgO.

При нагревании **гидратированных нитратов ЩЗЭ** сначала происходит их дегидратация, затем отщепление кислорода с превращением нитратов в нитриты:

$$Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} Ba(NO_2)_2 + O_2\uparrow,$$

и только при температуре выше 600°С получаются оксиды ЩЗЭ:

$$Ba(NO_2)_2 \xrightarrow{t^\circ} BaO + NO_2\uparrow + NO\uparrow.$$

Растворы $Э(NO_3)_2$ получают взаимодействием оксидов, гидроксидов, карбонатов, а также самих металлов с азотной кислотой, например:

$$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O,$$
$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O,$$
$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O,$$
$$4Mg + 10HNO_{3(разб)} = NH_4NO_3 + 4Mg(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

При упаривании водных растворов нитраты Be, Mg и Ca кристаллизуются в виде гидратов $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, а нитраты Sr и Ba — безводных солей, если кристаллизация происходит выше 30°С.

Несклонность $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ к гидратации (в том числе и расплыванию и намоканию) делает их пригодными для пиротехники: *сигнальные или фестивальные ракеты с* $Sr(NO_3)_2$ дают красно-малиновое окрашивание, с $Ba(NO_3)_2$ — зеленое.

Выделить безводные нитраты Be и Mg обезвоживанием их гидратов нельзя вследствие гидролиза. Безводные $Be(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$ можно получить косвенным методом, например действием N_2O_4 на соответствующий металл в среде органических безводных растворителей.

Кроме упомянутого использования нитратов ЩЗЭ в пиротехнике, нитрат кальция применяют в качестве удобрения. Минерал нитрокальцит $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ или искусственно приготовленную кальциевую селитру для уменьшения гигроскопичности смешивают с 4—7 % нитрата аммония, получая таким образом ценное и достаточно дешевое азотное удобрение.

2.3.2.2. Карбонаты, сульфаты и фосфаты

Соли, образованные катионами $Э^{2+}$ с двух- и трехзарядными анионами (карбонаты, сульфаты, ортофосфаты), как правило, плохо растворяются в воде (сульфат Be — исключение).

Практический интерес представляют **карбонаты Be—Ba**. При взаимодействии с содой Na_2CO_3 растворимые соли бериллия образуют **осадок основного карбоната бериллия** переменного состава $xBe(OH)_2 \cdot yBeCO_3$:

$$(x + y)BeSO_4 + (2x + y)Na_2CO_3 + 2xH_2O =$$
$$= xBe(OH)_2 \cdot yBeCO_3\downarrow + (x + y)Na_2SO_4 + 2xNaHCO_3.$$

Соотношение $x : y$ в основном карбонате зависит от концентрации растворов, порядка их смешения, скорости и времени перемешивания. Однако обычно $x > y$, так как исходные растворимые соли бериллия(II) сами по себе сильно гидролизованы, а добавление к ним такого сильного щелочного реагента, как Na_2CO_3 (pH раствора > 10), приводит к резкому усилению гидролитического "расщепления" $BeSO_4$, $BeCl_2$ и других растворимых солей бериллия.

По-иному идет процесс, если раствор Na_2CO_3 заменить на раствор $(NH_4)_2CO_3$, в котором концентрация ионов OH^- на несколько порядков ниже (соль слабого основания). Поэтому в растворах $(NH_4)_2CO_3$ конкурентоспособность карбонатных ионов как лигандов по отношению к OH^- значительно выше.

Первые порции $(NH_4)_2CO_3$, добавленные к раствору соли бериллия, вызывают осаждение основного карбоната. В простейшем случае, когда мольные доли $BeCO_3$ и $Be(OH)_2$ в основном карбонате равны, уравнение реакции имеет вид

$$2BeCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O = \\ = Be(OH)_2 \cdot BeCO_3\downarrow + 4NH_4Cl + CO_2\uparrow.$$

Избыток реагента растворяет осадок:

$$Be(OH)_2 \cdot BeCO_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = \\ = 2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

Растворение первоначально образующегося основного карбоната $xBe(OH)_2 \cdot yBeCO_3$ в избытке $(NH_4)_2CO_3$ происходит, таким образом, вследствие комплексообразования. Маленький ион Be^{2+} с большой плотностью положительного заряда координирует два бидентатных иона CO_3^{2-}, в результате чего ион Be^{2+} окружает себя четырьмя атомами кислорода, принадлежащими двум карбонат-ионам.

Растворение основного карбоната бериллия в избытке $(NH_4)_2CO_3$ — реакция, важная в технологии переработки берилла (см. разд. 2.5.1). Именно таким способом **Be^{II} отделяют от Al^{III}**, который растворимых карбонатных комплексов не образует и поэтому остается при обработке карбонатом аммония в форме гидроксида. Раствор карбонатного комплекса $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$ отделяют от осадка $Al(OH)_3$ и подвергают нагреванию. При этом равновесие

$$2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} Be(OH)_2 \cdot BeCO_3\downarrow + 4NH_3\uparrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

смещается вправо. Выделяющиеся при кипячении NH_3 и CO_2 используют для получения $(NH_4)_2CO_3$, который вновь вводят в реакцию комплексообразования.

Магний(II), в отличие от бериллия(II), *устойчивых комплексных карбонатов в растворах средних и малых концентраций не образует*: Mg как комплексообразователь намного слабее, чем Be. Соли Mg при взаимодействии с раствором соды гидролизуются, однако доля ионов OH^- в осаждающемся основном карбонате $xMg(OH)_2 \cdot yMgCO_3$ меньше, чем в случае бериллия, поскольку основные свойства магния(II) выражены значительно сильнее, чем у бериллия(II) (см. разд. 2.3.1):

$$5MgCl_2 + 5Na_2CO_3 + 2H_2O =$$
$$= Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3\downarrow + Mg(HCO_3)_2 + 10NaCl.$$

Основной карбонат такого состава может быть выделен в форме тригидрата $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$. В других условиях синтеза основной карбонат будет иметь иное соотношение $x : y$, но всегда для конкретных условий опыта это соотношение в системе с магнием будет ниже, чем в системе с бериллием.

В отличие от бериллия магний образует не только основной, но и **средний**, а также **кислый карбонат**, т. е. гидрокарбонат. Чтобы получить среднюю соль $MgCO_3$, надо понизить щелочность раствора по сравнению со средой, создаваемой при введении Na_2CO_3. Для этого Na_2CO_3 заменяют на $NaHCO_3$, благодаря чему pH среды поддерживается не выше 8—9, и протекает реакция

$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 = MgCO_3\downarrow + 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Если пропустить через раствор с суспензированным в нем $MgCO_3$ ток углекислого газа, произойдет растворение осадка вследствие образования хорошо растворимого гидрокарбоната:

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2.$$

То же происходит при обработке током CO_2 основного карбоната:

$$Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O + 5CO_2 = 4Mg(HCO_3)_2.$$

Нагревание раствора гидрокарбоната магния смещает равновесие растворения карбонатов магния в сторону исходного основного карбоната из-за разложения гидрокарбонат-иона:

$$2HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + CO_3^{2-}.$$

Так как при этом вместо иона HCO_3^- появляется ион CO_3^{2-}, создается более щелочная среда, и Mg^{2+} осаждается в форме основного карбоната. Этот процесс используют для уменьшения жесткости воды.

Растворение природных карбонатов магния, например доломита (см. табл. 2.3), происходит постоянно в результате действия кислых, содержащих CO_2 вод. Переход гидрокарбоната магния в раствор — основной источник поступления ионов Mg^{2+} в природные воды.

Кальций и другие ЩЗЭ, в отличие от Be и Mg, не образуют основных карбонатов. Для них характерны плохо растворимые средние карбонаты состава $ЭCO_3$, а также хорошо растворимые гидрокарбонаты $Э(HCO_3)_2$. Так, при действии кальцинированной соды на растворимую соль кальция осаждается средний карбонат:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Под действием избытка CO_2 средний карбонат превращается в кислый, который переходит в раствор:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Последние две реакции играют важную роль при миграции кальция в природе. Растворение минерала кальцита $CaCO_3$ в кислых (CO_2-содержащих) природных водах приводит к образованию карстовых пещер (украшенных иногда сталактитами и сталагмитами), а также к повышению жесткости (см. разд. 2.6) и щелочности природных вод **Сталактиты** и **сталагмиты** состоят из среднего карбоната кальция, а не из гидрокарбоната, который содержится в водах. Так как твердый $Ca(HCO_3)_2$ неустойчив, он существует только в растворе (аналогия с $LiHCO_3$, который тоже не может быть выделен в твердом состоянии). Когда высыхают капли воды (кислой из-за присутствия CO_2), просочившиеся на свод карстовой пещеры или упавшие на ее дно, растворенный гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$ превращается в плохо растворимый средний карбонат — известняк по реакции

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Осаждение $CaCO_3$ с дальнейшим растворением осадка в форме $Ca(HCO_3)_2$ под действием CO_2 с повторным осаждением $CaCO_3$ при нагревании используется в производстве сахара для очистки сахарного сиропа от загрязнения (осадок $CaCO_3$ сорбирует примеси, что способствует "сатурации" сиропа).

Большой интерес представляет **термолиз карбонатов элементов 2-й группы**:

$$ЭCO_3 = ЭO + CO_2.$$

Исходя из теории поляризации, можно прогнозировать, что наименее термически устойчив карбонат бериллия, а наиболее устойчив — карбонат бария. Действительно, данные об изменении стандартной энергии Гиббса в реакциях образования карбоната из оксидов свидетельствуют о наименьшей стабильности карбоната Be и наибольшей устойчивости $BaCO_3$:

Элемент	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta_r G^0$, кДж	+32	−65	−130	−183	−216

Значения температуры разложения и плавления коррелируют с величиной $\Delta_r G^0$. Так, разложение $CaCO_3$ происходит при 900, а $BaCO_3$ — при 1460°С.

Карбонаты ЩЗЭ можно расплавить лишь при повышенном давлении углекислого газа, подавляющего термолиз. При давлении CO_2 в 30 атм зафиксированы следующие значения температуры плавления карбонатов ЩЗЭ:

Карбонат	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$T_{пл}$,°С.	1360	1497	1740

Физическая природа корреляции значений температур разложения и плавления не проста. Если максимальная температура разложения $BaCO_3$ хорошо объясняется самым слабым поляризующим действием иона Ba^{2+}, то рост $T_{пл}$ в ряду карбонатов Ca — Ba с позиций теории поляризации необъясним. По-видимому, эта аномалия обусловлена увеличением структурного соответствия размеров катиона и аниона в ряду Ca—Ba. Если бы этот фактор не был определяющим, можно было бы ожидать обратной закономерности, поскольку рост размера катиона в ряду Ca^{2+}—Ba^{2+} при прочих равных условиях ослабляет кулоновское взаимодействие положительно и отрицательно заряженных ионов, что должно было бы понизить прочность кристалла и уменьшить температуру плавления.

Характерное свойство карбонатов элементов 2-й группы — вспенивание под действием сильных кислот с выделением CO_2, например:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2\uparrow + CaCl_2 + H_2O.$$

Эта реакция используется для анализа в полевых условиях карбонатсодержащих минералов магния и ЩЗЭ.

Растворимость **сульфатов** в воде убывает в ряду Be—Ba. Так, сульфаты Be и Mg хорошо растворимы, растворимость $CaSO_4$ при 20°С равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, а $BaSO_4$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. С растворимостью $ЭSO_4$ коррелирует скорость осаждения сульфатов: если к растворам хлоридов Be—Ba одинаковой молярной концентрации добавить одинаковое количество реагента-осадителя, например Na_2SO_4, осадок $BaSO_4$ выпадет мгновенно, $SrSO_4$ — через несколько секунд, $CaSO_4$ — только после потирания стеклянной палочкой о стенки стакана (что инициирует создание центров кристаллизации), а сульфаты Mg и Be — лишь после упаривания растворов. Понижение растворимости связано с уменьшением энергии гидратации двухзарядных катионов в этом ряду и, вероятно, с ростом структурного соответствия катионов $Э^{2+}$ и аниона SO_4^{2-}. По-видимому, энергия гидратации уменьшается в ряду $BeSO_4$—$BaSO_4$ быстрее, чем энергия образования кристаллической структуры.

В противном случае прочность кристаллической структуры, а значит, растворимость и $T_{пл}$ в ряду этих ионных солей коррелировали бы прежде всего с ослаблением поляризующего действия катиона. В этом случае растворимость $ЭSO_4$ увеличивалась бы, а $T_{пл}$ уменьшалась от Be к Ba.

Понижение в ряду Be—Ba энергии гидратации ионов $Э^{2+}$ приводит к тому, что ионы Ca^{2+} способны образовывать в присутствии воды (наряду с гидратами) безводный сульфат, а $SrSO_4$ и $BaSO_4$ всегда кристаллизуются без гидратной воды, тогда как $BeSO_4$ и $MgSO_4$ выделяются из водных растворов только в виде гидратов.

Сульфат кальция, таким образом, занимает в ряду Be—Ba промежуточное положение между всегда гидратирующимися и всегда безводными сульфатами. В подтверждение этому в природе $CaSO_4$ встречается (см. табл. 2.3) как в безводном состоянии — минерал ангидрит, так и в форме дигидрата — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Из природного гипса осторожным прокаливанием (не выше 150—180°C) получают "жженый гипс", или **алебастр**, $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O\uparrow.$$

Эта реакция обратима: гидратация алебастра, сопровождающаяся регенерацией быстро твердеющего гипса, используется при строительных работах, а также для изготовления слепков в зубоврачебной технике, для фиксации сломанных костей, для копирования барельефов, скульптур и т. п.

При нагревании гипса до 500—600°C происходит его полная дегидратация (необратимая реакция):

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O.$$

Получающийся в этих условиях безводный сульфат кальция образует новую, отличную от $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, очень прочную кристаллическую структуру, которую вода разрушить уже не может.

В отличие от безводного $CaSO_4$, полуводный гидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (в виде кашицеподобной суспензии) под действием воды гидратируется и довольно медленно затвердевает. Скорость твердения зависит от условий обжига гипса, условий проведения реакции гидратации и может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов. За это время восстанавливается кристаллическая структура гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), и слепок или другое изделие из гипса приобретает необходимую твердость.

При технической переработке природных сульфатов кальция, стронция и бария первой стадией процесса является нагревание их с коксом или древесным углем при температуре около 900°C: $ЭSO_4 + 4C = ЭS + 4CO$. Образующиеся сульфиды ЭS легко растворяются в кислотах.

Среди **фосфатов** элементов 2-й группы наиболее практически важны ортофосфаты кальция — природные минералы — фосфориты и апатиты (см. табл. 2.3). В нашей стране имеются и перерабатываются в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения (преципитат, простой и двойной суперфосфат) богатые залежи этих минералов. Фосфаты кальция участвуют в образовании костных тканей и рибонуклеиновых кислот (см. разд. 2.7 и 15.5). При переработке ортофосфаты кальция переводят в более растворимые гидрофосфаты. Причиной увеличения растворимости ортофосфатов кальция по мере протонизации входящего в их состав остатка ортофосфорной кислоты является уменьшение прочности кристаллической структуры в ряду $Ca_3(PO_4)_2$ ($T_{пл}$ = 1670°C) — $CaHPO_4$ ($T_{разл}$ до пирофосфата $Ca_2P_2O_7$ выше 900°C) — $Ca(H_2PO_4)_2$ ($T_{разл}$ = 150—200°C): протонирование атомов кислорода фосфат-ионов уменьшает их заряд и соответственно прочность связей катион—анион в фосфатах кальция, что понижает термическую устойчивость последних, но повышает их растворимость. В зависимости от силы кислоты, используемой для растворения $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaHPO_4$ (ПР = $2{,}0 \cdot 10^{-29}$ и $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ соответственно), продуктом взаимодействия является фосфорная кислота или достаточно растворимый дигидрофосфат кальция (ПР = $1 \cdot 10^{-3}$):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4,$$
$$2CaHPO_4 + 2CH_3COOH = Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(CH_3COO)_2.$$

Трудную проблему представляют собой утилизация и очистка от примесей (в том числе вредных для здоровья человека) сульфата кальция, загрязненного фосфатом кальция, — так называемого фосфогипса, который в громадных количествах получается как отход сернокислотной переработки фосфоритов и апатитов в суперфосфат и фосфорную кислоту Проблемы утилизации и превращения фосфогипса в дешевый строительный материал очень важны для охраны окружающей среды.

Среди солей других кислородсодержащих кислот элементов 2-й группы следует отметить **перхлорат магния** $Mg(ClO_4)_2$ — **ангидрон**, используемый как осушитель, по эффективности близкий к фосфорному ангидриду (см. разд. 15.3.1.3), но способный в отличие от P_2O_5 к многократной регенерации, поскольку $Mg(ClO_4)_2 \cdot aq$ не гидролизуется при нагревании. Осушающим действием обладает и **перхлорат бария**.

Растворимость **хроматов** ЩЗЭ, так же как сульфатов, наименьшая у соли бария. В то же время **дихромат бария** хорошо растворяется в воде.

Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2$ является основной составной частью "хлорной ("белильной") извести", имеющей широкое применение (см. разд.17.3.2.).

2.3.3. Галогениды элементов 2-й группы

Значения температур плавления и кипения безводных галогенидов элементов 2-й группы существенно различаются между собой (табл.2.6) и определяются несколькими факторами, главными из которых являются размер катиона и аниона, а также способность аниона поляризоваться под воздействием жестких катионов $Э^{2+}$. Тип химической связи в $ЭX_2$ изменяется от ионного у галогенидов ЩЗЭ к ковалентному у Be (и в какой-то мере у Mg), а тип кристаллической структуры — от характерной для ионных соединений плотной упаковки галогенид-ионов к островной молекулярной. Если бы отсутствовали поляризационные эффекты, значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ были бы тем выше, чем меньше ионные радиусы катиона и аниона, входящих в состав галогенида. В этом случае самым тугоплавким был бы фторид бериллия BeF_2, а самым легкоплавким — иодид бария BaI_2 (или радия RaI_2).

В действительности наблюдается обратная закономерность: все галогениды бериллия плавятся при температуре на 400—200°С более низкой, чем аналогичные соединения магния (см. табл. 2.6). Еще больше разница в $T_{пл}$ (и $T_{кип}$) аналогичных галогенидов бериллия и ЩЗЭ; соединения бериллия имеют молекулярную структуру с большой долей ковалентности во внутримолекулярной связи Be^{2+} — галогенид-ион, тогда как для галогенидов тяжелых аналогов бериллия характерна плотная упаковка галогенид-ионов, между которыми размещаются катионы $Э^{2+}$, что говорит о преобладании ионного типа связи катион — анион.

Примером ионной структуры галогенидов элементов 2-й группы является структура **флюорита**, или **плавикового шпата** CaF_2 (рис. 2.1).

Таблица 2 6 **Температуры плавления и кипения безводных галогенидов элементов 2-й группы***

Элемент	$T_{пл}/T_{кип}$, °С			
	$ЭF_2$	$ЭCl_2$	$ЭBr_2$	$ЭI_2$
Be	821/1160	425/810	509/520	480/488
Mg	1263/2260	714/1418	710/1430	650/1014
Ca	1414/2500	782/2000	760/1800	784/718(?)
Sr	1400/2460	873/2030	643/ —	515/ —
Ba	1353/2260	962/1830	853/ —	740/ —
Ra		900/ —	728/ —	

*Прочерк означает, что конгруэнтного испарения вещества не происходит.

В структуре флюорита ионы Ca^{2+} окружены восемью ионами F^-, занимающими вершины куба, а ионы F^- — четырьмя ионами Ca^{2+}, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Позиции ионов Ca^{2+} в структуре флюорита соответствуют позициям кубической плотнейшей упаковки, а ионы F^- занимают все тетраэдрические пустоты.

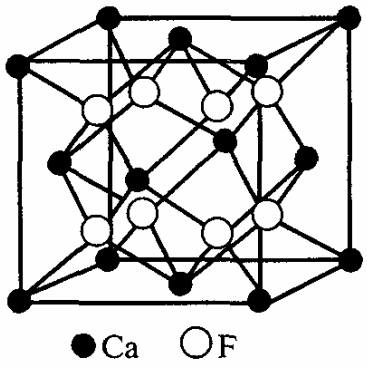


Рис. 2 1 Структура флюорита

Структура типа флюорита свойственна многим неорганическим бинарным соединениям. В этом структурном типе кристаллизируются большинство дифторидов и диоксидов элементов-металлов, некоторые селениды, гидриды и интерметаллиды переходных элементов. Принадлежность к структурному типу флюорита считается признаком ионного характера таких соединений.

Для структурного типа флюорита AX_2 характерны 2 структурных варианта:

1) при $r_x \ll r_A$ ионы A^{2+} образуют КПУ, а ионы X^- находятся в тетраэдрических пустотах,

2) при $r_x > r_A$ простую кубическую упаковку образуют анионы X^-, а катионы A^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах. Кроме этих двух крайних случаев возможны многочисленные промежуточные варианты. В структуре "антифлюорита" A_2X наблюдается обратное по сравнению с AX_2 расположение катионов и анионов

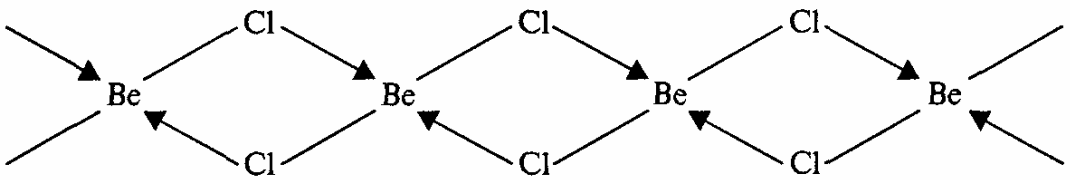
В отличие от солей с преобладающе ионной связью "катион — анион", имеющих высокую $T_{пл}$, **соли типа $BeCl_2$** характеризуются низкими температурами плавления и кипения (см. табл. 2.6.) и возгоняются в вакууме уже при 300°С, что свойственно *молекулярным соединениям.*

Способность сублимироваться используют при синтезе $BeCl_2$, например, по реакции

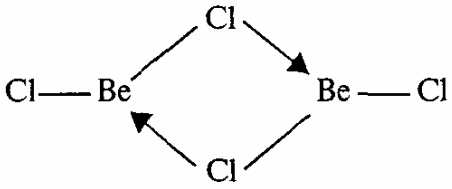
$$BeO + C + Cl_2 \overset{t^\circ}{=} BeCl_2\uparrow + CO\uparrow.$$

Роль углерода в этой реакции очень важна: он связывает кислород, содержащийся в BeO, в прочный оксид CO, смещая равновесие реакции хлорирования вправо.

Твердый безводный $BeCl_2$ представляет собой мостиковое соединение: характерное для Be^{II} КЧ = 4 достигается благодаря бидентатности атомов хлора:



В парáх (ниже 750°C) $BeCl_2$ димерен, причем Be^{II} имеет КЧ = 3:



Хлорид бериллия в водных растворах получают обычными способами, например:

$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O.$$

Осторожное упаривание раствора приводит к выделению кристаллогидрата $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, представляющего собой внутрисферный гидрат $[Be(OH_2)_4]Cl_2$. Непосредственный контакт Be^{2+} с H_2O является причиной сильного гидролиза как водных растворов хлорида бериллия, так и его кристаллогидрата. При нагревании последнего ион Be^{2+} превращает гидратную воду в ион OH^-, высвободившийся протон образует с ионом Cl^- хлороводород и покидает сферу реакции, смещая вправо равновесие "пирогидролиза":

$$BeCl_2 \cdot 4H_2O \overset{130°C}{\rightleftharpoons} Be(OH)Cl + HCl\uparrow + 3H_2O.$$

Дальнейшее нагревание ведет к оксоляции:

$$2Be(OH)Cl \xrightarrow{140°C} Be_2OCl_2 + H_2O.$$

Таким образом, простым нагреванием $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ нельзя получить безводный $BeCl_2$. То же относится и к процессу обезвоживания $BeF_2 \cdot xH_2O$, нагревание которого приводит к последовательному образованию гидроксофторида, оксофторида и оксида бериллия.

Для получения безводного BeF_2 раствор последнего обрабатывают фторидом аммония:

$$BeF_2 + 2NH_4F = (NH_4)_2[BeF_4]\downarrow.$$

Образовавшийся плохо растворимый тетрафтороберилат аммония безводен. Характерное для Be^{II} КЧ = 4 достигается за счет ионов F^-, заполняющих координационную сферу Be^{II} и "выжимающих" из нее воду. Термолизом тетрафтороберилата аммония получают **безводный фторид бериллия**:

$$(NH_4)_2[BeF_4] \xrightarrow{t^\circ} 2NH_4F\uparrow + BeF_2,$$

который служит исходным веществом для магнийтермического и электролитического получения металлического бериллия.

Безводные галогениды других элементов 2-й группы, например хлорид магния, можно получить прямым хлорированием металлического Mg или MgO (в присутствии углерода), подобно синтезу безводного хлорида бериллия. Иногда для этой цели в лаборатории действуют хлороводородом на металл в среде абсолютного (безводного) этанола. Образующийся сольват хлорида магния со спиртом $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ разрушают нагреванием в вакууме водоструйного насоса.

Для промышленного получения **безводного $MgCl_2$** используют природный карбонат магния (см. табл. 2.3.). При обработке последнего соляной кислотой с дальнейшим упариванием раствора получают кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который при нагревании испытывает серию превращений:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{120^\circ C} MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O, \quad (1)$$

$$MgCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{150^\circ C} MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O, \quad (2)$$

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{240^\circ C} MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O, \quad (3)$$

$$MgCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{>300^\circ C} Mg(OH)Cl + HCl, \quad (4)$$

$$2Mg(OH)Cl \xrightarrow{>400^\circ C} Mg_2OCl_2 + H_2O, \quad (5)$$

Вначале [стадии (1)—(3)] ступенчато отщепляется часть гидратной воды, а образовавшийся **моногидрат $MgCl_2 \cdot H_2O$** вследствие гидролиза превращается в основной хлорид [стадия (4)], который при дальнейшем нагревании [стадия (5)], подвергается оксоляции. Образовавшийся **оксохлорид Mg_2OCl_2** ("магнезиальный цемент") — очень прочный материал, использующийся для изготовления жерновов мельниц. Таким образом, как и в случае бериллия, *безводный хлорид магния нельзя получить простым нагреванием кристаллогидрата* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (хотя гидролиз здесь, в отличие от системы с Be^{II}, идет менее глубоко: не до оксида, а до оксохлорида).

Существует несколько способов **подавления гидролиза** [стадия (4)], протекающего при нагревании гидратов хлоридов элементов-металлов. Наиболее простым из них является добавление к нагреваемому кристаллогидрату $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, вещества, выделяющего HCl при термолизе, например, хлорида аммония. Распадаясь при нагревании по схеме $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$, он дает хлороводород, который смещает влево равновесие гидролиза хлорида магния:

$$MgCl_2 \cdot H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl.$$

Это препятствует диссоциации гидратной воды и способствует отщеплению последней молекулы H_2O с получением безводного $MgCl_2$.

Другой способ подавления гидролиза — термолиз гидрата галогенида в токе безводного галогеноводорода. Пропускание HCl над нагреваемым $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ препятствует отщеплению HCl (по принципу Ле Шателье), что позволяет получить безводный $MgCl_2$ практически без примеси оксохлорида или основного хлорида. В пользу образования такого продукта свидетельствует его полное растворение в воде (Mg_2OCl_2 является оксополимером и в воде не растворяется).

Галогениды ЩЗЭ в водных растворах практически не гидролизуются. Кристаллогидраты хлорида кальция при быстром нагревании, однако, отщепляют часть ионов хлора в виде HCl. Если дегидратация нагреванием проводится медленно, в равновесных условиях, то получается безводный $CaCl_2$.

В неорганическом синтезе **прокаленный $CaCl_2$** часто применяют в качестве осушителя (хлоркальциевые трубки и т. д.). Используется и так называемый **плавленый хлорид** в форме гранул — застывших капель безводного $CaCl_2$. Способность безводного $CaCl_2$ "жадно" поглощать воду связана с относительно сильно выраженной комплексообразующей способностью иона Ca^{2+}. Гидратация Ca^{2+} в его хлориде не ограничивается взаимодействием Ca^{2+}, например, с шестью молекулами H_2O, необходимыми для насыщения координационной сферы. Поглощение воды безводным $CaCl_2$ приводит к "расплыванию" этой соли — растворению $CaCl_2 \cdot aq$ в гидратирующей его воде с образованием насыщенного (сиропообразного) раствора.

Безводный хлорид кальция нельзя использовать для получения сухого аммиака, так как $CaCl_2$ поглощает NH_3 с образованием аммиаката.

Со специфической способностью $CaCl_2$ поглощать большое количество воды контрастирует безразличие к воде хлоридов Sr^{2+} и Ba^{2+}. Последние растворимы в воде, но кристаллизуются из водных растворов в безводной форме и, естественно, не гидратируются при хранении на влажном воздухе. Различия в поведении $CaCl_2$, с одной стороны, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ — с другой, обусловлены, по крайней мере, двумя причинами: меньшей энергией гидратации Sr^{2+} и Ba^{2+} из-за их большего ионного радиуса и лучшим соответствием размеров катионов тяжелых $ЩЗЭ^{2+}$ и аниона Cl^-, обеспечивающим образование более прочной кристаллической структуры безводного хлорида, чем кристаллогидрата. Надо отметить, однако, что разработаны методики получения гидратированных галогенидов *всех* элементов 2-й группы.

Важность геометрического соответствия размеров малодеформируемых катиона и аниона для формирования прочной кристаллической структуры солей подтверждается различным характером изменения растворимости в ряду безводных хлоридов и фторидов ЩЗЭ. Так, растворимость фторидов увеличивается в ряду

$CaF_2 < SrF_2 < BaF_2$. Растворимость же хлоридов при 20°С в том же ряду уменьшается:

$$CaCl_2 \text{ (5,4 моль/л)} > SrCl_2 \text{ (3,0 моль/л)} > BaCl_2 \text{ (1,7 моль/л)}.$$

Малый радиус иона F^- делает более прочной структуру в случае катионов $Э^{2+}$ с наименьшим по размеру ионом (Ca^{2+}), тогда как для хлоридов такой же эффект кристаллографического соответствия достигается в солях "крупного" Ba^{2+}.

Повышение растворимости в ряду $Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$, по-видимому, можно объяснить теми же причинами, поскольку ион OH^- сходен с ионом F^- по размерам и другим характеристикам.

2.3.4. Гидриды элементов 2-й группы

Несомненный интерес представляет **химия водородных соединений** — гидридов $ЭH_2$. Гидриды бериллия и магния существенно отличаются по свойствам от гидридов ЩЗЭ. Если последние принадлежат к числу ионных и сходны по строению и свойствам с солеподобными гидридами ЩЭ, содержащими гидрид-ион, то соединения с водородом Be и Mg являются полимерами, содержащими мостиковые водородные атомы.

Гидриды ЩЗЭ, как и гидриды ЩЭ, обладают свойствами сильных восстановителей, что позволяет применять их в этом качестве при синтезе различного рода восстановленных форм. По отношению к H_2O они так же реакционноспособны, как исходные металлы:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow.$$

В этой реакции на моль CaH_2 выделяется в два раза больше водорода, чем в реакции металлического Ca с водой ($Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$), что делает возможным анализ полноты гидрирования Ca по количеству H_2, выделившегося при разложении полученного гидрида кальция водой.

Гидриды ЩЗЭ получают непосредственным взаимодействием металла и водорода при нагревании, например, по реакции $Ca + H_2 = CaH_2$.

Водородные соединения бериллия и магния, как и другие гидриды с ковалентной связью водород — металл, таким путем синтезировать нельзя. Их получают по реакции кислотного разложения сплавов с более активными металлами, а также по реакции восстановления галогенидов гидридами или алюмогидридами ЩЭ, например:

$$2MgCl_2 + LiAlH_4 = 2MgH_2 + LiCl + AlCl_3.$$

2.3.5. Другие бинарные соединения элементов 2-й группы

Нитриды, бориды, карбиды, фосфиды, сульфиды и другие бинарные соединения ЩЗЭ имеют преимущественно ионную природу, а Mg и особенно Be являются соединениями внедрения, структура которых определяется либо структурой исходного металла (с внедрением в ее пустоты атомов элемента-неметалла), либо структурой простого вещества — неметалла (например, бора), в пустоты которой внедрены атомы Be или Mg.

2.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 2-й группы

Электронная оболочка типа благородного газа, присущая атомам всех элементов 2-й группы, обусловливает преобладание в комплексных соединениях ионной связи $Э^{2+}$—лиганд. Действительно, ионы $Э^{2+}$ не имеют "пустых" энергетических ячеек, необходимых для образования донорно-акцепторной связи. Кроме того, у $Э^{2+}$ нет электронных пар, пригодных для образования π-дативной связи Таким образом, КС элементов этой группы могут быть построены только за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия центральных ионов и лигандов Априори можно ожидать, что самым сильным комплексообразователем в ряду Be^{2+}—Ba^{2+} будет ион Be^{2+} благодаря его маленькому размеру и большой плотности заряда (см. табл. 2.1). Самые неустойчивые комплексы должны быть у Ba^{2+}. Экспериментальные данные подтверждают правильность такого прогноза.

Необычайно высокая плотность положительного заряда Be^{2+} делает возможным комплексообразование Be^{2+} практически со всеми существующими лигандами. Интересно, что более прочными при этом оказываются связи Be^{2+} с кислороддонорными, а не с азотдонорными лигандами. Так, хотя аммиачные комплексы бериллия состава $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ имеют достаточно высокую термодинамическую (и термическую) устойчивость, они быстро разлагаются водой (кислороддонорный лиганд). Это легко объяснить, если учесть бóльшую полярность воды в сравнении с аммиаком.

Комплексные соединения бериллия(II) с азотдонорными лигандами существуют за счет ион-дипольного взаимодействия и поэтому мало устойчивы. Ионное взаимодействие "жесткого" Be^{2+} и "жесткого" кислорода дает больший энергетический выигрыш. Именно поэтому комплексы с кислороддонорными лигандами для Be^{2+} более характерны.

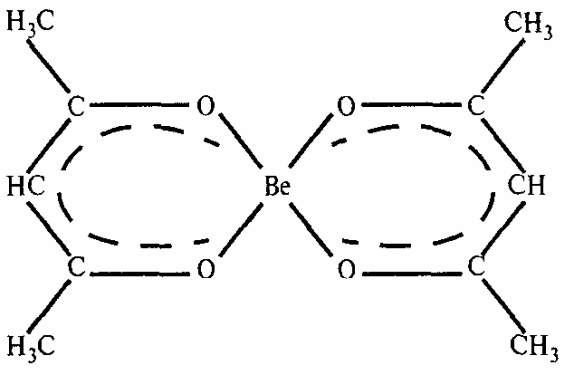
Комплексные соединения элементов 2-й группы ПС максимально прочны (устойчивы) в случае бериллия, если **лиганд**

монодентатен. К их числу относятся гидроксокомплексы (**берилаты**). Они образуются при растворении гидроксида бериллия в щелочи (см. разд. 2.3.1.2):

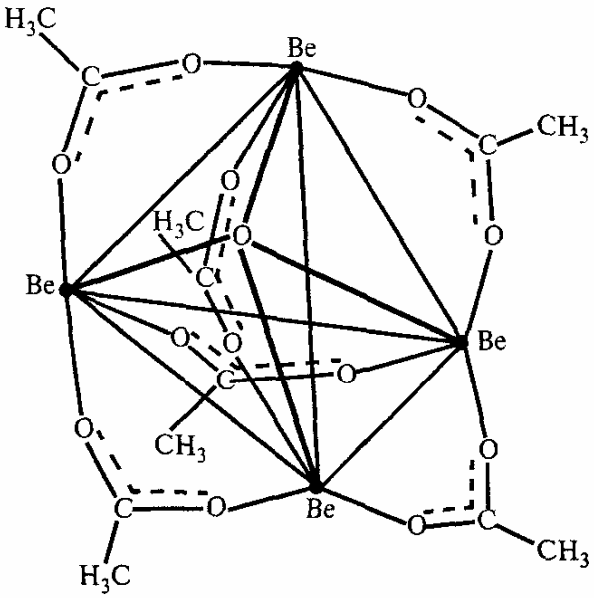
$$Be(OH)_2 + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$$

Прочность КС с монодентатными лигандами уменьшается от Be к Ba по мере увеличения ионного радиуса и, соответственно, уменьшения поляризующего действия катионов $Э^{2+}$. Так, ЩЗЭ не образуют карбонатных КС, характерных для бериллия и используемых при переработке берилла для отделения бериллия от алюминия. То же относится к комплексам с фтором типа $(NH_4)_2[BeF_4]$, имеющим практическое значение в гидрометаллургии бериллия и крайне неустойчивым у его тяжелых аналогов.

В современной неорганической химии большое значение имеют КС, образованные катионами элементов-металлов с **полидентатными лигандами**. Особенно интересны хелатные комплексы с **β-дикетонами**, например, бисацетилацетонат бериллия(II), имеющей молекулярную структуру (X) и обладающий по этой причине заметной летучестью при относительно невысокой температуре (~100°C).



X



XI

Летучим является также имеющий молекулярную структуру оксоацетат бериллия(II) $Be_4O(CH_3COO)_6$ (XI). Этот комплекс образуется при действии на гидроксид или на основной карбонат бериллия уксусной кислоты:

$$4Be(OH)_2 + 6CH_3COOH = Be_4O(CH_3COO)_6 + 7H_2O.$$

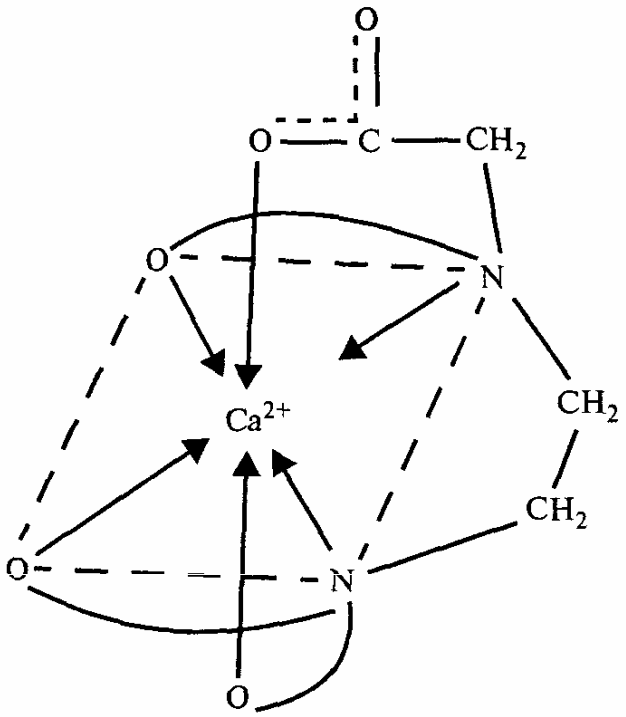
В центре комплекса (XI) располагается четырехдентатный ион кислорода O^{2-}, тетраэдрически окруженный атомами бериллия. Каждый из четырех атомов Be^{II} находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, три из которых принадлежат ацетатным ионам, играющим роль бидентатных лигандов. Имеющие ионный характер связи Be—O находятся в центре комплекса (так же, как в бисацетилацетонате бериллия (X), а наружу обращены углеводородные радикалы, обусловливающие слабое межмолекулярное взаимодействие и высокую летучесть комплексов, несмотря на ионную природу связи катион — лиганд.

Способность оксоацетата $Be_4O(CH_3COO)_6$ и β-дикетонатов Be^{II} сублимироваться при нагревании и растворяться в малополярных растворителях (экстракция) используется в технологии бериллия для его окончательной очистки (см. разд. 2.5.1), а также в химическом анализе.

Комплексные соединения ЩЗЭ, особенно с монодентатными лигандами, в целом весьма неустойчивы. Поэтому при работе даже с концентрированными растворами хлоридов и нитратов Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II} практически можно не считаться с возможностью комплексообразования $Э^{2+}$ с анионами Cl^- и NO_3^-, настолько оно слабое. Только хелатный эффект делает комплексы таких слабых комплексообразователей, как ЩЗЭ, устойчивыми, а если дентатность лиганда высока [например, у H_4(ЭДТА) она равна 6], то и очень устойчивыми. При этом в ряду Be — Ba устойчивость комплексов с монодентатными лигандами падает, тогда как для полидентатных лигандов в зависимости от природы донорных атомов и фактора, который можно назвать структурным соответствием, наблюдается более сложное изменение устойчивости (максимальную устойчивость имеет КС того элемента, у которого это соответствие особенно велико).

Катион Be^{2+}, в отличие от подавляющего большинства других катионов-комплексообразователей, не образует с комплексонами (полидентатными полиаминополикарбоновыми кислотами) хелатных соединений. Наиболее прочными являются комплексы катионов $Э^{n+}$ с этими лигандами, если центральным ионом координируются и азот, и кислород комплексона с образованием пятичленных хелатных циклов (при этом имеет место хелатный эффект энтропийной природы). Схема строения гипотетического (безводного октаэдрического) этилендиаминтетрацетата Ca^{2+}(XII) показывает, что координация центральным ионом двух атомов азота и четырех атомов кислорода (по одному от каждой ацетогруппы комплексона) приводит к замыканию пяти пятичленных хелатных циклов. Это создает вокруг центрального иона плотный углеводородоподобный экран, делающий катион Ca^{2+} недоступным для посторонних частиц, и исключает, таким образом, участие связанных в комплекс ионов в нежелательных

процессах, например, в образовании осадков или в создании жесткости воды.



XII

Реальная структура комплексонатов Mg^{2+} и Ca^{2+} отличается от октаэдрической, характерной, например, для комплексоната "маленького" иона Al^{3+}, тем, что в координационную сферу этих катионов, кроме донорных атомов аниона $(ЭДТА)^{4-}$, входит также молекула внутрисферной гидратной воды, благодаря чему КЧ центрального иона Mg^{2+} и Ca^{2+} становится равным семи. По-видимому, такое расширение координационной сферы в случае относительно больших катионов магния и кальция уменьшает напряженность, возникающую при замыкании пяти хелатных циклов в комплексонате бериллия.

Катионы **Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}** — более слабые комплексообразователи, чем Be^{2+}, но образуют довольно устойчивые хелатные комплексы с комплексонами:

Комплексонат . . .	$[Mg(ЭДТА)]^{2-}$	$[Ca(ЭДТА)]^{2-}$	$[Sr(ЭДТА)]^{2-}$	$[Ba(ЭДТА)]^{2-}$
$pK_{уст}$	8,69	10,70	8,63	7,76

Катион Be^{2+} является исключением, поскольку координация комплексона осуществляется бериллием только через кислород, т. е. Be^{2+} реагирует с комплексоном, как с обычной карбоновой кислотой. Азот не координируется, поэтому вклад хелатного эффекта в химическую связь отсутствует, и комплекс оказывается непрочным, легко гидролизуется, превращаясь в полимерный малорастворимый гидроксокомплексонат. Причиной аномального поведения Be по отношению к комплексонам является малый размер иона Be^{2+} и оказываемый им высокий эффект поляризации: ион Be^{2+} слишком сильно притягивает атомы кислорода комплексона, что вызывает существенные искажения в пятичленных хелатных циклах и делает их замыкание энергетически невыгодным.

Катион Mg^{2+} проявляет нормальную способность образовывать хелатные циклы с комплексонами, хотя в ряде случаев циклы менее устойчивы, чем аналогичные по составу комплексы Ca^{2+}. Примером могут быть производные этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4(ЭДТА). Для производных комплексонов (комплексонатов) состава $[Э(ЭДТА)]^{2-}$ выше приведены значения констант устойчивости, иллюстрирующие аномальное соотношение устойчивости КС кальция и магния. Таким образом, на устойчивость комплексонатов влияет не только размер иона $Э^{2+}$. При ионной связи катион — лиганд самыми прочными должны быть комплексы Be^{2+} и Mg^{2+}, но первый (как хелат) не существует, а второй менее устойчив, чем комплексонат Ca^{2+}. Следовательно, в химии хелатов с ионной связью очень важен принцип структурного, геометрического соответствия: центральный ион не должен быть слишком маленьким по размерам и слишком сильным поляризатором (как Be^{2+} и Mg^{2+}).

Весьма вероятен синтез хелатного КС стронция, более устойчивого термодинамически, чем такое же по стехиометрии соединение Ca^{2+}. Это имело бы большое значение для решения проблемы дезактивации почвы, зараженной радиоактивным изотопом ^{90}Sr, а также для удаления этого изотопа из организма человека. Использование обычных хелатных соединений, которые более устойчивы в случае Ca^{2+}, чем Sr^{2+}, привело бы к преимущественному переходу в раствор именно КС кальция, что не только экономически невыгодно, но и недопустимо с точки зрения медицины.

Катионы ЩЗЭ образуют КС с **краун-эфирами**, **криптандами** и с их открытоцепными аналогами — **подандами**. Например, 12-краун-4 (см. разд. 1.4.2.) с $CaCl_2$ образует комплекс Ca(12-краун-4)$Cl_2 \cdot 8H_2O$, имеющий необычное строение: ион кальция координирует 8 атомов кислорода, которые расположены в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Четыре из атомов кислорода принадлежат краун-эфиру, а остальные — молекулам воды, образующим в кристалле сеть водородных связей. Совсем другое строение имеет аналогичный комплекс магния(II) состава $[MgCl_2 \cdot 6H_2O$(12-краун-4)], где кислородные донорные атомы краун-эфира не участвуют непосредственно в координации центрального иона, а связаны с ним только посредством водородных связей — через молекулы гидратной внутрисферной воды. Здесь проявляется то же "обращение" в устойчивости КС, которое мы наблюдали в случае комплексонатов: КС "большого" кальция(II) устойчивее, чем КС "маленького" магния(II). Бромид бария образует с 15-краун-5 комплекс "сандвичевого" строения, где КЧ бария равно 10.

В отличие от ЩЗЭ комплексы бериллия(II) с краун-эфирами представляют собой ковалентные соединения. Так, $BeCl_2$, взаимодействуя с 15-краун-5, образует КС, в котором атом бериллия сохраняет характерное для него КЧ = 4: он координирует 2 атома кислорода краун-эфира и 2 атома хлора. Вследствие неравноценного состояния донорных атомов кислорода в таком частично координированном краун-эфире этот лиганд испытывает искажения и находится в напряженном состоянии.

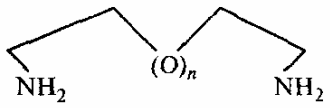
Бензо-15-краун-5 (Б15К5) образует с роданидом магния молекулярный комплекс с пентагонально-пирамидальным окружением центрального иона — $[Mg(Б15К5)(NCS)_2]$. Иная картина наблюдается в аналогичном КС кальция $[Ca(Б15К5)(NCS)_2 \cdot H_2O]$, где изотиоцианат-ионы (NCS^-) и молекула воды координированы атомом кальция так, что они находятся с той же стороны, что и плоскость кольца краун-эфира.

Коренным образом изменяется строение КС при замене изотиоцианат-иона на другие анионы. Так, в КС [Ca(Б15К5)(динитробензоат)$_2$][(Б15К5)$(H_2O)_3$] одна молекула краун-эфира непосредственно координирована атомом кальция, а вторая связана водородными связями с тремя кристаллизационными (внешнесферными) молекулами воды.

В КС хлорида магния $[Mg(18К6)Cl_2]$ вокруг центрального иона Mg^{2+} формируется пентагонально-бипирамидальное окружение, состоящее из пяти атомов кислорода лиганда (в экваториальной плоскости) и двух ионов хлора. Шестой атом кислорода краун-эфира "вытолкнут" из координационной сферы Mg^{2+}

и поднят над плоскостью, проходящей через остальные 5 атомов кислорода лиганда на ~1 Å. В комплексе же кальция $[Ca(18K6)(NCS)_2]$ ион кальция координирует все 6 атомов кислорода лиганда и 2 изотиоцианатные группы, т. е. имеет КЧ = 8. Очевидно, что разница в строении этих двух КС обусловлена меньшим радиусом иона магния и его способностью образовывать более ковалентные связи, чем ион кальция.

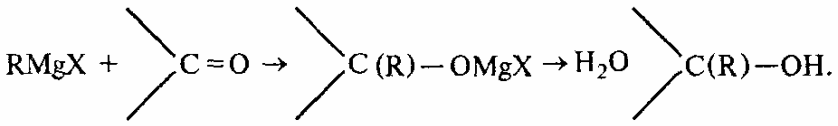
Известны комплексы ЩЗЭ с полиаминоэфирами — линейными открытоцепными аналогами краун-эфиров и криптандов:



Как монооксо-, так и диоксоаминоподанды во всех КС ЩЗЭ используют свою максимально возможную дентатность, т. е. координируют и атомы азота, и атомы кислорода эфирных групп. Таким образом, КС открытоцепных лигандов построены более свободно, нежели КС с их циклическими аналогами. Стереохимия комплексов бария и здесь отличается от таковой для КС кальция и стронция. Различия в строении приводят к значительному изменению растворимости КС в ряду ЩЗЭ. Благодаря этому с помощью аминоподандов удается селективно переводить в раствор плохо растворимые соли бария, что делает возможным эффективное разделение смесей соединений стронция и бария.

Металлоорганические соединения (МОС) состава $ЭR_2$, где R — алкильный радикал, наиболее устойчивы у **Be** и **Mg**. Они, как и гидриды этих элементов, имеют полимерную структуру (см. разд. 2.3.4). В отличие от них аналогичные соединения ЩЗЭ имеют ионную структуру и крайне неустойчивы.

МОС магния состава RMgX, где X — чаще всего иод, но может быть бром и даже хлор, широко применяют в органическом синтезе под названием "реактивы Гриньяра". Соединения RMgX — твердые вещества, но их используют в виде растворов в абсолютированных растворителях, чаще всего в диэтиловом эфире. Реактивы Гриньяра получают взаимодействием стружки магния с галогенопроизводными углеводородов RX. В препаративной химии реактивы Гриньяра применяют для введения радикалов R в органические соединения путем раскрытия двойной связи, например:



Бериллий также образует МОС, подобные реактивам Гриньяра, они менее реакционноспособны, чем крайне нестабильные МОС состава R_2Be.

Устойчивые МОС, пригодные для практических целей, образуют только Be и Mg, поскольку именно легкие элементы 2-й группы способны вступать с углеродом в ковалентное взаимодействие.

2.5. Промышленная переработка и применение соединений элементов 2-й группы

2.5.1. Переработка берилла

Основное сырье бериллиевой промышленности — минерал берилл $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Важнейшая технологическая задача при его переработке — отделение Be от Al — решается несколькими способами.

Способ Копо основан на спекании берилла с гексафторосиликатом натрия, который разлагают при нагревании с выделением летучего SiF_4:

$$Na_2SiF_6 \xrightarrow{700^\circ C} 2NaF + SiF_4\uparrow.$$

При этом происходит разрушение очень прочной кристаллической структуры берилла, и образуется тетрафтороберриллат натрия $Na_2[BeF_4]$:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6Na_2SiF_6 =$$
$$= 3Na_2[BeF_4] + 2Na_3[AlF_6] + 3SiF_4\uparrow + 9SiO_2.$$

Фторидный комплекс бериллия растворим в воде, в отличие от криолита $Na_3[AlF_6]$, образуемого в той же системе алюминием. Поэтому выщелачивание водой продукта спекания берилла с Na_2SiF_6 позволяет отделить Be от Al. Дальнейшую (глубокую) очистку Be проводят, используя карбонатный комплекс бериллия (см. разд. 2.3.2.2) или сублимацию его оксоацетата (см. разд. 2.4).

Сернокислотная переработка берилла. После обработки берилла концентрированной H_2SO_4 при ~300°C образовавшийся спек выщелачивают водой. К перешедшим в водный раствор сульфатам Be и Al добавляют сульфат калия. В результате выкристаллизовываются относительно плохо растворимые алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Так отделяют основную часть алюминия; дальнейшую очистку проводят по способу Копо.

Известково-сульфатный метод включает следующие стадии:

1. Спекание берилла с известняком:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6CaCO_3 = Be_3Al_2O_6 + 6CaSiO_3 + 6CO_2\uparrow.$$

2. Обработка спека серной кислотой:

$$Be_3Al_2O_6 + CaSiO_3 + 7H_2SO_{4(конц)} = 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 +$$
$$+ CaSO_4\downarrow + SiO_2 \cdot H_2O\downarrow + 6H_2O.$$

3. Отделение сульфата кальция и кремниевой кислоты фильтрованием.

4. Удаление сульфата алюминия из раствора сульфата бериллия в виде алюмокалиевых квасцов, как в предыдущем методе.

Хлоридный метод состоит в гетерофазной обработке берилла газообразным хлором в присутствии углерода при нагревании:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 18C + 18Cl_2 = 3BeCl_2 + 2AlCl_3 + 6SiCl_4 + 18CO.$$

Образовавшиеся хлориды бериллия, алюминия и кремния разделяют, используя их различную летучесть.

Щелочная переработка. Кристаллическую структуру берилла разрушают путем спекания его с поташом K_2CO_3. Образовавшиеся алюминаты и бериллаты выщелачивают водой, а затем подвергают обработке H_2SO_4. Это позволяет отделить кремневую кислоту, а затем и алюминий в форме квасцов. Дальнейшая переработка ведется, как в предыдущих случаях.

2.5.2. Цемент и его использование

Важнейший строительный материал **цемент** производят во всех странах мира в колоссальных количествах. Цементное производство — одно из самых многотоннажных, энерго- и материалоемких. По химическому составу цемент — это силикат или алюмосиликат кальция.

Его производство состоит из нескольких стадий. Измельченную шихту, состоящую из глины и известняка (с добавкой угольной пыли и других корректирующих материалов), обжигают во вращающихся печах, постепенно повышая температуру до 1400—1600°С.

При обжиге шихты происходят следующие реакции:

$$\underset{\text{глина}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{430^\circ C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow \text{ (дегидратация)},$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow{1400-1600^\circ C} Al_2O_3 + 2SiO_2 \text{ (происходит разрыв связей Al—O—Si)},$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{>800^\circ C} CaO + CO_2\uparrow \text{ ("кальцинация")}.$$

После этого идет процесс образования цементного **клинкера**:

$$3CaO + SiO_2 \xrightarrow{1000^\circ C} Ca_3SiO_5 \text{ (основной силикат кальция)},$$

$$3CaO + Al_2O_3 \xrightarrow{\sim 1000^\circ C} Ca_3(AlO_3)_2 \text{ (ортоалюминат кальция)}.$$

Силикат кальция Ca_3SiO_5 — **алит** — рассматривают как основную соль $Ca_2SiO_4 \cdot CaO$, т. е. как ортосиликат Ca_2SiO_4 (так называемый **белит**), содержащий избыток CaO. Алит — главная часть образующегося спека. Чем больше алита, тем лучше вяжущие свойства цемента. Установлено, что образованию алита способствует понижение вязкости расплава шихты, подвергаемой обжигу. В свою очередь на вязкость шихты положительно влияет присутствие в ней доломита (как источника MgO) и сульфат-иона (его можно вводить в виде гипса или фосфогипса). Поэтому в шихту, кроме глины и известняка, вводят эти и другие добавки.

Перемещаясь в наклонно расположенной печи обжига (длиной в несколько десятков метров, диаметром до 7 м), шихта претерпевает все перечисленные выше химические превращения, подвергаясь дегидратации ($\geqslant 400^\circ C$), подогреву

(400—800°С), "кальцинации" (800—1200°С), спеканию (1200—1600°С) и охлаждению (до 1000°С). Печь выдает цементный клинкер — спек в виде гранул очень высокой твердости.

Если в шихте из анионообразующих оксидов преобладает SiO_2, **цемент** называют **силикатным** (или **портландцементом**). Его примерный состав:

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	$CO_2 + H_2O$
63 %	21 %	7 %	3 %	1,5 %	0,5 %	4 %

В **алюминатном** (или **глиноземистом**) **цементе** роль основного анионообразователя выполняет Al_2O_3.

Качество (марка) выпускаемого цемента определяется *гидравлическим модулем* — соотношением количества основных и кислотных оксидов $[CaO]: [SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3]$. Хороший цемент имеет модуль 1,7—2,2, т. е. в нем преобладают основные оксиды.

Важнейшая технологическая стадия производства цемента как товарного продукта — измельчение клинкера с получением собственно цемента, т. е. тонкого порошка, способного при смешении с водой и заполнителями затвердевать, образуя важнейший строительный материал — бетон.

Первая стадия технологии **применения** цемента — твердение под действием воды. Сначала при взаимодействии портландцемента с водой происходит гидратация алита:

$$Ca_3SiO_5 + 5H_2O = Ca(OH)_2 + Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O.$$

В глиноземистом цементе суммарный процесс гидратации описывается уравнением

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

Предварительное **схватывание цемента** завершается в течение нескольких часов. При этом образуется пластичная аморфная масса продуктов гидратации. Далее следует собственно **твердение**, продолжающееся в зависимости от условий до нескольких суток. При этом аморфные гидраты кристаллизуются, кроме того, завершается процесс взаимодействия извести $Ca(OH)_2$ с песком (в основном SiO_2), который обычно добавляют в цемент для повышения прочности.

Таким образом, механизм изготовления и использования цемента сводится к первоначальному термическому разрушению химических связей в природных полимерных силикатах и алюмосиликатах Ca и Mg с последующим возобновлением этих (или несколько иных) связей в процессе схватывания и твердения цемента при добавлении к нему воды.

2.5.3. Выделение радия из урановой руды

П. Кюри и М. Склодовская-Кюри, проводя опыты по очистке урана, обнаружили, что очищенный уран менее радиоактивен, чем исходная руда. Они предположили, что в руде содержится примесь, более радиоактивная, чем сам уран. Для выделения такой примеси был применен *метод соосаждения*: к соли урана добавляли растворимую соль Ba^{2+} и серную кислоту для осаждения плохо растворимого $BaSO_4$. Бóльшая часть радиоактивности уходила в осадок с сульфатом бария. К оставшемуся раствору добавляли соль Pb^{2+} и действием H_2S осаждали плохо растворимый PbS, в этот осадок также уходила значительная часть радиоактивности. Было доказано, что с сульфатом бария соосаждается радий $_{88}Ra$, а с сульфидом свинца — полоний $_{84}Po$.

В осадок сульфата бария уходило больше половины радиоактивности радия. Это означало, что происходит обогащение сульфата бария радием, и повторение процедуры осаждения может привести к выделению чистого (без бария) препарата радия.

Более удобным, чем однократное соосаждение с сульфатом бария, оказался *метод сокристаллизации* галогенидов радия и бария, для чего к раствору, содержащему радий, добавляли $BaCl_2$ и концентрировали раствор упариванием до начала кристаллизации хлорида бария. После охлаждения раствора 30 % всего $BaCl_2$ выделялось в виде кристаллов, и в них оказывалось около 70 % содержащегося в растворе радия. Кристаллы отделяли от раствора, переводили в раствор при нагревании, а затем снова упаривали для выделения новой порции кристаллов, еще в большей степени обогащенных радием. Таким образом, супруги Кюри использовали принцип *метода фракционной кристаллизации*, ранее предложенный Менделеевым для разделения и очистки смесей РЗЭ (см. разд. 3.8.1).

Процедуру перекристаллизации хлоридов Ba и Ra проводили многократно; при этом барий обогащался радием в десятки раз. Окончательно радий очищали от бария перекристаллизацией бромидов бария и радия. Это дороже, чем перекристаллизация хлоридов, но более эффективно. Если начальные стадии перекристаллизации проводили в больших баках, то для окончательной очистки было достаточно фарфоровых чашек.

В настоящее время радий из урановых руд в промышленном масштабе не выделяют, он слишком дорог; его с успехом заменяют искусственно радиоактивными изотопами, которые, правда, в большинстве своем являются β-радиоактивными. Если для каких-либо целей нужен α-излучатель, подобный радию, его заменяют плутонием, который сейчас производится для нужд ядерной энергетики в больших количествах.

2.6. Жесткость воды

Жесткость воды определяется присутствием в ней растворимых солей, главным образом сульфатов и гидрокарбонатов кальция, магния, железа. Например, при упаривании 1 л средней пробы речной воды из Москва-реки образуется 344 мг сухого остатка следующего состава (мг/л):

Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_3^{2-} -
65	15,5	33	35	7

Остальное — карбонат-ион и примеси.

Жесткость воды принято выражать в градусах. Один градус жесткости в пересчете на CaO и MgO составляет 10 и 7,2 мг/л соответственно.

Жесткость в 1° вполне допустима, однако при кипячении даже такой относительно мягкой воды образуется накипь, состоящая из карбонатов $MgCO_3$, $CaCO_3$, а также безводного $CaSO_4$ и $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Образование накипи в котельных установках электростанций и в другом энергетическом оборудовании понижает теплопроводность стенок нагреваемого устройства, что влечет за собой значительные экономические издержки. Кроме того, образование накипи может привести к взрыву котла из-за того, что частичное отделение накипи от стенки котла вызывает местный перегрев, а это ведет к бурному вскипанию жидкости и резкому повышению давления внутри котла.

Применение воды с высокой жесткостью нежелательно, а иногда просто недопустимо во многих других областях промышленности и в сельском хозяйстве. В жесткой воде плохо идет крашение, мыло плохо мылится, овощи и фрукты плохо развариваются, полив земель жесткой водой приводит к их засолению и гибели растительности.

Жесткость воды, обусловленная *гидрокарбонатами* Ca^{II}, Mg^{II}, Fe^{II}, называется **временной**, так как она устраняется простым кипячением:

$$Э(HCO_3)_2 \rightarrow ЭCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Средние карбонаты выпадают в осадок или кристаллизуются на стенках сосуда. В результате содержание солей в воде понижается. Тот же эффект достигается повышением pH воды при добавлении щелочных реагентов, например, $Ca(OH)_2$ или Na_2CO_3.

Так называемая **постоянная жесткость** не может быть устранена простым кипячением воды, поскольку обусловлена присутствием относительно хорошо растворимых и не разрушающихся при кипячении *сульфатов, силикатов, хлоридов.*

Для устранения постоянной жесткости воды используются различные методы. Самый простой — добавление к жесткой воде соды Na_2CO_3; при этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из раствора сульфатов осаждаются в виде карбоната (кальций) или основных карбонатов (магний). Например:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

В растворе происходит замена $CaSO_4$ на Na_2SO_4. Для ряда производств это решает проблему, например Na_2SO_4 не мешает крашению.

Более радикальный способ "умягчения" жесткой воды состоит *в добавлении* к ней *комплексонов* (см. разд. 1.4.2), связывающих двухзарядные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} в прочные хелатные соединения. Будучи "закомплексованы", эти катионы не образуют

осадков с мылом, не оседают на стенках котлов высокого давления и т. д.

Широко используется *метод деминерализации воды* с помощью ионообменных смол. Часть последовательно соединенных колонн заполняют катионообменным материалом, способным обменивать ионы водорода на другие катионы. Например:

$$2RH + CaSO_4 \rightleftarrows R_2Ca + H_2SO_4,$$

где RH — катионит в водородной форме.

Другую часть колонн загружают анионитом в гидроксильной форме An(OH), способным обменивать гидроксильные ионы на другие анионы. Вода, содержащая H_2SO_4, поступая из катионообменной колонны в анионообменную, освобождается от сульфат-аниона:

$$2An(OH) + H_2SO_4 \rightleftarrows An_2SO_4 + 2H_2O$$

и становится "деминерализованной" — в ней нет катионов и анионов (кроме H^+ и OH^- из воды). Очищенная таким способом вода пригодна для большинства химических работ, т. е. заменяет более дорогую дистиллированную воду (иониты не удаляют лишь коллоидные частицы, содержащиеся в воде, например $[Fe(OH)_3]_x$, и органические полимеры).

2.7. Биологическая роль элементов 2-й группы

Среди элементов 2-й группы ПС наиболее важную биологическую роль играют магний и кальций, которые принадлежат к числу "незаменимых" биометаллов.

Процессы, регулируемые ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}, во многом определяют обмен веществ (метаболизм) в живых организмах. Так, ионы магния входят в состав ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные и гидролитические процессы. Известно огромное значение для жизни растений хлорофилла, который представляет собой КС магния с тетраазомакроциклическим лигандом — порфирином. Ионы кальция участвуют в механизмах физиологического контроля и пусковых механизмах, играют важную роль в создании структуры клеточных стенок и контролируют их деятельность. В организме человека ионы кальция и магния, наряду с ионами натрия и калия (см. разд. 1.7), составляют 99 % от общего количества ионов элементов-металлов.

Соли кальция очень важны при формировании костей и зубов. Гормон кальцитонин и паратиреоидные гормоны контролируют концентрацию кальция. Их совместное действие поддерживает в нормальном состоянии структуру костей. Характерной особенностью роста костей и зубов (а также раковин моллюсков и др.) является накопление кальция, что представляет собой положительное явление. В то же время излишнее накопление кальция в различных частях живого организма приводит к заболеваниям, таким, как остеохондроз, образование почечных камней, катаракт и т. д., а также к артериальным нарушениям. Для нормального функционирования организма необходима слаженная работа по регуляции кальциевого обмена многочисленных ферментов и гормонов (паратиреоидный гормон, витамин D, кальцитонин, кальсеквестрин, остеокальцин и др.).

Концентрация ионов магния внутри клеток организмов человека и животных выше, чем во внеклеточном пространстве, а содержание ионов кальция, напротив, выше вне клеток. В эритроцитах человека концентрация ионов магния и кальция составляет 2,5 и 0,1 ммоль/кг. Концентрация ионов кальция внутри и вне клеток равна 10^{-6} и 10^{-3} моль/л соответственно. Поэтому ионы кальция активируют внеклеточные ферменты, а ионы магния — внутриклеточные. Поскольку в нормальных условиях клетка "выталкивает" избыточные ионы кальция, становится понятным, почему внезапное введение в клетку ионов кальция приводит к шоку. Ионы Mg^{2+}, содержащиеся в живой клетке, играют важную роль в стабилизации РНК и соотношения РНК/ДНК.

Ионы кальция накапливаются в кальцийсвязывающих белках, например в кальсеквестрине, который связывает примерно 43 иона Ca^{2+} на молекулу белка. Мышечное сокращение высвобождает ионы кальция из белка с последующим связыванием их на активных центрах мышечных волокон. В результате в плазме концентрация кальция повышается за несколько миллисекунд в 100 раз. Вынужденное истечение ионов Ca^{2+} из белка происходит очень быстро. После освобождения Ca^{2+} начинается "накачивание" этих ионов опять в белок с помощью аденозинтрифосфатазы кальция и магния.

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

Ионы бериллия, если они случайно или по недосмотру попадают в живой организм, вызывают тяжелые физиологические нарушения — заболевание "бериллиоз". Оно связано с тем, что маленький бериллий вытесняет ионы цинка и кобальта из ферментов, катализирующих важные процессы метаболизма, и ферменты перестают выполнять свои функции.

Соединения бария(II) тоже токсичны, но механизм их действия отличается от такового для бериллия(II).

Отрицательная роль радиоактивного изотопа стронция-90 уже отмечалась (см. разд. 2.4.). Соединения Ra сильно радиоактивны и, сорбируясь в тканях живого организма, вызывают тяжелые заболевания. Особенно опасны дочерние продукты α-распада радия, если они попадают в легкие (например, продукты распада радона). Поэтому работать с соединениями радия (и урана, из которого образуется радий) можно только в специальных условиях.

ГЛАВА 3

3-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, АКТИНИЙ И АКТИНИДЫ

В длиннопериодном варианте ПС элементы 3-й группы "открывают" ряды переходных *d*-элементов, поскольку после заполнения у элементов 2-й группы ns^2-подуровня следующий электрон поступает на соответствующий $(n-1)$ *d*-подуровень. Так называемые *p*-элементы (B, Al, Ga, In, Tl), попадающие в короткой форме ПС в 3-ю группу, в длиннопериодном варианте составляют 13-ю группу и будут рассматриваться после обсуждения химии переходных *d*-элементов. Всего в 3-ю группу входят 32 элемента: 17 редкоземельных, актиний и 14 актинидов. Это половина элементов-металлов и треть всех элементов ПС.

Ввиду специфики редкоземельных элементов, включающих очень близкие по свойствам элементы группы скандия (Sc, Y, La) и лантаниды, а также из-за особых свойств радиоактивных актиния и актинидов, сначала будут рассматриваться редкоземельные элементы и затем (отдельно) актиний и актиниды.

Редкоземельные элементы

3.1. Общая характеристика

3.1.1. Положение в Периодической системе

К числу редкоземельных элементов (РЗЭ) относят скандий $_{21}$Sc, иттрий $_{39}$Y, лантан $_{57}$La и 14 следующих за ним элементов, называемых **лантанидами** (от $_{58}$**Ce** до $_{71}$**Lu**).

Эти 14 элементов иногда называют *лантаноидами*, но это название неточно, поскольку суффикс "*оид*" по-гречески означает "подобный", т. е. лантаноид означает "подобный лантану". *Лантанид* же (суффикс "*ид*" — по-гречески "следующий за...") означает — "следующий за лантаном". Хотя между лантаном и лантанидами имеется большое сходство, подобными их все же назвать нельзя. Например, следующий за лантаном ($_{57}$La) элемент церий ($_{58}$Ce) образует устойчивые соединения, где у церия степень окисления не только +3, но и +4, тогда как у лантана устойчивы соединения только со степенью окисления +3. Существенна также разница в свойствах РЗЭ начала и конца ряда лантанидов.

Еще более неправильно называть актинИДы актинОИДами, так как существует большая разница в свойствах актиния и следующих за ним элементов ($_{90}$Th, $_{91}$Pa, $_{92}$U, $_{93}$Np, ...). Например, уран, в отличие от актиния, который в соединениях имеет обычно степень окисления +3, образует устойчивые соединения, где он проявляет степень окисления +6, а для $_{93}$Np и $_{94}$Pu обнаружено состояние со степенью окисления +7.

Используя термины *"лантаниды", "актиниды", следует помнить, что* ***лантан и актиний*** *не принадлежат к их числу*, а только являются их предшественниками.

Название "редкоземельные элементы" также требует разъяснения. Прежде чем были получены простые вещества — РЗЭ в металлическом состоянии, выделили их оксиды — порошкообразные тугоплавкие вещества, плохо растворимые в воде (табл. 3.2). В XVIII—XIX вв. вещества с такими свойствами называли "землями" (глинозем Al_2O_3, горькозем MgO и т. д.). Поскольку *земли — оксиды РЗЭ* — встречались в минералах довольно редко, их назвали **"редкие земли"**. Следовательно, редкие земли — оксиды РЗЭ, а *не сами элементы или простые вещества-металлы.* Поэтому простые вещества, проявляющие металлические свойства, следует называть **редкоземельными металлами (РЗМ)**, а не редкими землями или редкоземельными элементами. Сейчас установлено, что РЗЭ не так уж редки (табл. 3.3). Таким образом, название "редкоземельный" элемент в известной степени устарело, но им продолжают пользоваться.

РЗЭ разделяют на 2 **подгруппы — цериевую и иттриевую**. К первой относят La и легкие лантаниды от Ce до Eu включительно, к иттриевой подгруппе — сам иттрий, а также его легкий аналог скандий и все тяжелые лантаниды от Gd до Lu включительно. Основанием для такой классификации является различное поведение членов этих подгрупп при разделении смесей РЗЭ: элементы с относительно большим ионным радиусом (см. табл. 3.1), включая церий, образуют при фракционировании легкую фракцию — цериевая подгруппа, элементы с меньшим размером ионного радиуса — тяжелую — иттриевая подгруппа. Такое подразделение относительно, поскольку в технологической практике элементом, делящим РЗЭ на подгруппы, не всегда является гадолиний.

Говоря о положении РЗЭ в ПС, необходимо отметить определяющую роль Д. И. Менделеева в решении труднейшей задачи размещения РЗЭ в Периодической системе. Он не только сформировал 3-ю группу ПС, предсказав скандий и экспериментально доказав трехвалентность иттрия и лантана, которые до того считались двухвалентными, но и подготовил экспериментальную базу для решения проблемы РЗЭ в целом (см. разд. 3.1.4, 3.8.1).

3.1.2. Строение электронной оболочки РЗЭ, валентность, основные типы химических соединений

В табл. 3.1 представлена электронная конфигурация атомов РЗЭ. У элементов Sc, Y, La начинается заполнение соответствующего

Таблица 3.1. **Важнейшие характеристики РЗЭ**

Элемент*	Название элемента, атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома**	Радиус, Å		Потенциалы ионизации, ЭВ			Электроотрицательность	Степень окисления***
			$Э^0$	$Э^{3+}$	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$		
$_{21}Sc$	Скандий, 44,956	$3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	1,64	0,74	6,54	12,80	24,76	1,20	0, +3
$_{39}Y$	Иттрий, 88,9059	$4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$	1,81	0,90	6,38	12,24	20,52	1,11	0, +3
$_{57}La$	Лантан, 138,9055	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	1,877	1,03	5,58	11,06	19,17	1,08	0,+3
$_{58}Ce$	Церий, 140,12	$5s^2 5p^6 4f^2 5d^0 6s^2$	1,825	1,01	5,47	10,85	20,20	1,08	0, +3, +4
$_{59}Pr$	Празеодим, 140,907	$5s^2 5p^6 4f^3 5d^0 6s^2$	1,828	0,99	5,42	10,55	21,62	1,07	0, +3, +4
$_{60}Nd$	Неодим, 144,24	$5s^2 5p^6 4f^4 5d^0 6s^2$	1,821	0,98	5,49	10,73	20,07	1,07	0, +3, (+4)
$_{61}Pm$	Прометий, 145,0	$5s^2 5p^6 4f^5 5d^0 6s^2$	1,83	0,97	5,55	10,90	22,28	1,07	0, +3, (+4)
$_{62}Sm$	Самарий, 150,40	$5s^2 5p^6 4f^6 5d^0 6s^2$	1,802	0,96	5,63	11,07	23,42	1,07	0, +3, +2, (+4)
$_{63}Eu$	Европий, 151,96	$5s^2 5p^6 4f^7 5d^0 6s^2$	2,042	0,95	5,67	11,24	24,91	1,01	0, +3, +2
$_{64}Gd$	Гадолиний, 157,25	$5s^2 5p^6 4f^7 5d^1 6s^2$	1,802	0,94	6,14	12,09	20,62	1,11	0, +3
$_{65}Tb$	Тербий, 153,9254	$5s^2 5p^6 4f^9 5d^0 6s^2$	1,782	0,92	5,85	11,52	21,91	1,10	0, +3, +4
$_{66}Dy$	Диспрозий, 162,50	$5s^2 5p^6 4f^{10} 5d^0 6s^2$	1,773	0,91	5,93	11,67	22,80	1,10	0, +3, (+4)
$_{67}Ho$	Гольмий, 164,9304	$5s^2 5p^6 4f^{11} 5d^0 6s^2$	1,776	0,90	6,02	11,80	22,84	1,10	0, +3
$_{68}Er$	Эрбий, 167,26	$5s^2 5p^6 4f^{12} 5d^0 6s^2$	1,757	0,89	6,10	11,93	22,74	1,11	0, +3
$_{69}Tm$	Тулий, 168,9342	$5s^2 5p^6 4f^{13} 5d^0 6s^2$	1,796	0,88	6,18	12,05	23,68	1,11	0, +3, (+4), (+2)
$_{70}Yb$	Иттербий, 173,04	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^0 6s^2$	1,940	0,87	6,25	12,19	25,03	1,06	0, +3, +2
$_{71}Lu$	Лютеций, 174,97	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^1 6s^2$	1,747	0,86	5,43	13,89	20,96	1,14	0, +3

* Элемент тулий в научной литературе ранее обозначался Tu.

** См. примечание к табл. 1.1.

*** В скобках — неустойчивые степени окисления.

d-подуровня, но *f*-электроны отсутствуют. Однако, начиная с первого лантанида $_{58}$Ce, новые электроны заполняют не 5*d*-, а 4*f*-подуровень. Так, элемент церий на 4*f*-подуровне имеет два электрона, поскольку $5d^1$-электрон, появившийся у $_{57}$La, перемещается на 4*f*-подуровень, и туда же попадает собственный (58-й) электрон церия. До $_{63}$Eu происходит последовательное увеличение числа электронов на 4*f*-подуровне, но следующий электрон, появившийся у $_{64}$Gd, размещается не на 4*f*-подуровне, а вследствие стремления к сохранению устойчивой семиэлектронной наполовину заполненной оболочки $4f^{14}$, опять попадает на 5*d*-подуровень. У $_{65}$Tb имеет место "перескок" электронов, подобный тому, который наблюдался у $_{58}$Ce: $5d^1$-электрон, появившийся у гадолиния, в электронной оболочке Tb находится на 4*f*-подуровне, и туда же поступает 65-й электрон, впервые появившийся у Tb; поэтому электронная оболочка тербия характеризуется структурой $4f^9$. Затем до $_{70}$Yb происходит монотонное заполнение электронной оболочки 4*f* до $4f^{14}$. 71-й электрон, появившийся у лютеция, располагается опять на 5*d*-подуровне ($5d^1$).

Лантаниды (как и актиниды) нередко называют ***f*-элементами**. Это название предполагает, что "собственный" электрон элемента поступает на *f*-подуровень. В действительности же у Sc, Y и La нет *f*-электронов, а у Gd и Lu собственные электроны размещаются на *d*-подуровне. У легких актинидов *f*-электроны вообще отсутствуют. Следовательно, Sc, Y, La, Gd, Lu и легкие актиниды, строго говоря, не являются *f*-элементами.

Наличие у большинства лантанидов неспаренных электронов облегчает *f*—*f*-переходы и обусловливает окрашенность их соединений. Соединения РЗЭ (III), у которых нет 4*f*-электронов (Sc, Y, La), а также элементов, имеющих наполовину или полностью завершенный 4*f*-подуровень (Gd, Lu), бесцветны. Напротив, соединения остальных РЗЭ (III), например акваионы $Э^{3+} \cdot aq$, окрашены, иногда ярко:

Ce	Бесцветный	Tb	Розовато-желтый
Pr	Зеленый	Dy	Зеленоватый
Nd	Красно-фиолетовый	Ho	Бежево-желтый
Pm	Розовый	Er	Ярко-розовый
Sm	Желтый	Tm	Бледно-зеленый
Eu	Желтоватый	Yb	Бесцветный
Gd	Бесцветный	Lu	Бесцветный

f-Электроны лантанидов экранированы $5s^25p^6$-электронами, что делает полосы поглощения в электронных спектрах соединений лантанидов очень узкими (десятки ангстрем вместе сотен в соединениях переходных элементов).

Такие же узкие полосы поглощения по той же причине характерны для соединений некоторых актинидов. На рис. 3.1 в качестве примера представлен спектр перхлората неодима $Nd(ClO_4)_3$,

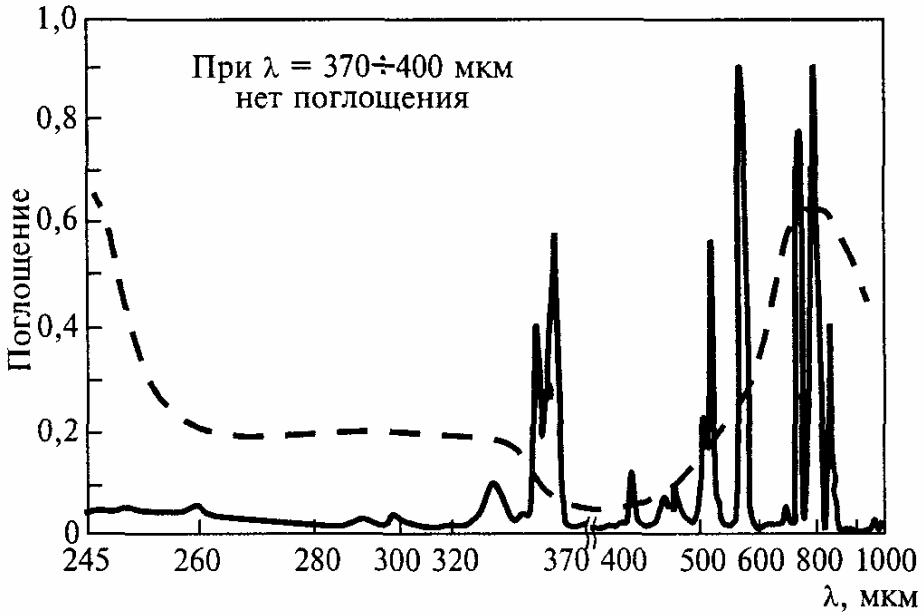


Рис. 3.1 Электронные спектры поглощения водных растворов $Nd(ClO_4)_3$ (сплошная линия) и $Cu(ClO_4)_2$ (пунктир)

имеющего красно-фиолетовую окраску (для сравнения приведен спектр иона 3*d*-элемента).

Неспаренные электроны обусловливают не только валентные характеристики и окраску РЗЭ, но и магнитные свойства. Большинство РЗЭ проявляют парамагнетизм, а иногда и ферромагнетизм. Только Sc, Y, La и Lu не обладают такими свойствами: у них или нет 4*f*-электронов, или 4*f*-оболочка полностью заселена, т. е. нет неспаренных 4*f*-электронов (их нет также у металлических Yb и Lu и Lu^{III}).

Из табл. 3.1 видно, что атомные и ионные радиусы от La к Lu уменьшаются. Этот эффект называют **лантанидным сжатием**, причиной которого является возрастающее притяжение положительным зарядом ядра, увеличивающимся от La к Lu, внешних электронных оболочек с главным квантовым числом $n = 5$ и 6.

Вследствие лантанидного сжатия атомные и ионные радиусы переходных 5*d*-элементов, стоящих в третьем большом периоде за La—Lu, очень мало отличаются от значений легких аналогов (4*d*-элементы). Так, практически одинаковы радиусы Zr и Hf (4-я группа ПС), мало различаются и радиусы Nb и Ta (5-я группа), и дальше по периоду влияние лантанидного сжатия продолжает еще долго сказываться.

Само по себе лантанидное сжатие не является какой-то аномалией. Это проявление той же закономерности, которую мы наблюдаем, рассматривая изменение радиусов атомов в малых периодах. Например, во 2-м периоде самый маленький радиус у атома кислорода (см. табл. 16.1), хотя число электронов у кислорода больше, чем у азота и других предшествующих ему элементов это-

го периода. Причина — действие на электроны внешнего уровня с главным квантовым числом $n = 2$ возрастающего по периоду положительного заряда ядра (далее по периоду размеры атомов у фтора и неона растут из-за определяющего влияния возросшего межэлектронного отталкивания). Таким образом, особенности лантанидного сжатия состоят только в том, что в предыдущих периодах группировки, подобные лантанидам, отсутствуют.

В соответствии со строением электронной оболочки РЗЭ в обычных условиях имеют степень окисления +3, хотя многие из них способны проявлять и аномальные +2 и +4 (см. схему). Причина наибольшей устойчивости соединений РЗЭ со степенью окисления +3 состоит в том, что кроме легко отдаваемых ns^2-электронов в изолированном атоме РЗЭ всегда есть неспаренный $(n-1)d^1$- или $(n-2)f^{14-x}$-электрон, связанный не очень прочно (x — число электронов, недостающих до 14). Соединения со степенью окисления +4 получены не для всех РЗЭ: четвертый электрон из-за очень большого значения $ПИ_4$ (для скандия, например, $ПИ_4$ = = 74,5 эВ) отщепляется от $Э^{3+}$ лишь у тех лантанидов, 4*f*-подуровень которых ($4f^0$ или $4f^7$) только начинает заполняться и поэтому непрочен:

																		Степень окисления
				+	+	(+)	(+)	(+)			+	(+)			(+)			+4
РЗЭ	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Атомный номер	21	39	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	+3
								+	+						(+)	+		+2

Атомы Ce и Pr содержат на 4*f*-подуровне очень мало электронов, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях они сравнительно легко теряют более трех электронов, проявляя высшую для РЗЭ степень окисления +4. То же относится к Tb, который, кроме заполненной наполовину и поэтому устойчивой $4f^7$-подоболочки, имеет еще только два электрона на 6*s*-подуровне и два на второй половине 4*f*-подуровня. Однако, если окисление Ce^{III} до Ce^{IV} происходит сравнительно легко (даже кислородом воздуха), то переход $Pr^{III} \rightarrow Pr^{IV}$ и $Tb^{III} \rightarrow Tb^{IV}$ с образованием однородновалентных соединений, таких как $ЭO_2$ или $ЭF_4$, осуществляется лишь под действием наиболее сильных окислителей и в жестких условиях (газообразный F_2, а также XeF_2, XeF_4, XeF_6 при нагревании, озон O_3 в щелочной среде). Только Pr и Tb образуют смешанно-валентные оксиды Pr_6O_{11} ($Pr_2O_3 \cdot 4PrO_2$) и Tb_4O_7 ($Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$) при прокаливании их соединений на воздухе. Действительно, стандартный ОВП для пары Ce^{IV}/Ce^{III} сравнительно высок (1,72 В), а для Pr^{IV}/Pr^{III} и Tb^{IV}/Tb^{III} он еще выше (~3 В).

Из-за высокого значения ОВП Pr^{IV} и Tb^{IV} неустойчивы в водных средах; вода ими окисляется, например:

$$4Pr^{4+} + 2H_2O = 4Pr^{3+} + O_2 + 4H^+.$$

Среди РЗЭ, способных проявлять низкую степень окисления, наиболее устойчив Eu^{II}, затем идут Yb^{II} и наименее устойчивые Sm^{II} и Tm^{II}. Из табл. 3.1 видно, что степень окисления +2 проявляют те РЗЭ, у которых подуровень $4f^7$ или $4f^{14}$ близок к завершению (например, Sm, Tm) либо завершен (Eu, Yb). Причиной относительной устойчивости Eu, Yb, Sm и Tm в степени окисления +2 является трудность отрыва третьего валентного электрона с заполненной или почти заполненной оболочки соответственно $4f^6$(Sm), $4f^7$(Eu), $4f^7$ (Tm), $4f^{14}$(Yb). О возможности получения соединений всех РЗЭ в условно "двухвалентном" состоянии см. разд. 3.4.

Основные типы химических соединений РЗЭ представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения РЗЭ**

Класс соединений	Формула соединения	РЗЭ, образующие соединения	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Все РЗЭ	Высокая химическая активность
Оксиды	$Э_2O_3$ $ЭO_2$ $Э_6O_{11}$ $Э_4O_7$	Все РЗЭ Ce, Pr, Tb Pr Tb	Склонность к гидратации у $Э_2O_3$ цериевой подгруппы. Заметной амфотерности не проявляют
Гидроксиды	$Э(OH)_3 \cdot aq$ $Э(OH)_4 \cdot aq$	Все РЗЭ Ce, Tb	Проявляют основные свойства, плохо растворимы
Растворимые (средние) соли	$ЭX_3$, $Э(NO_3)_3$, $Э_2(SO_4)_3$, $Э(CH_3COO)_3$	Все РЗЭ	Средние соли слабо гидролизуются
Нерастворимые соли: основные карбонаты и галогениды, средние фториды и оксалаты	$Э_2(CO)_{3-x}(OH)_x$, $Э(OH)X_2$, $ЭF_3 \cdot nH_2O$, $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	Все РЗЭ	Плохорастворимые соли, используются для выделения РЗЭ(III) из растворов в твердую фазу
КС с полидентатными лигандами: этилендиаминтетраацетаты,	$[Э(ЭДТА)]^-$	Все РЗЭ	Очень устойчивые КС, используются для разделения смесей РЗЭ
β-дикетонаты	$[Э(β\text{-дикет})_3]$		Летучие КС
МОС	$Cp_3Э$	Все РЗЭ	Летучие МОС

Иногда при обсуждении свойств РЗЭ говорят о существовании **тетрад-**, или **дубль-вэ-эффекта**, имея в виду возможность выделения четырех групп РЗЭ (La—Nd, Pm—Gd, Gd—Ho, Er—Lu), внутри которых происходит монотонное увеличение или уменьшение атомного радиуса. Графически изменение ионного радиуса можно представить в виде буквы W (дубль-вэ). Такой характер изменения ряда параметров РЗЭ определяется числом электронов на *f*-подуровне. Так, монотонно уменьшаются размеры атомов РЗЭ, отвечающие заполнению первой и третьей четверти *f*-электронного подуровня, в то же время размеры атомов РЗЭ второй и четвертой "тетрад" растут. Здесь накладываются две закономерности, обсуждавшиеся выше в связи с обоснованием эффекта лантанидного сжатия: в начале заполнения электронами f^0—f^7 и f^8—f^{14}-подуровней вследствие увеличения заряда ядра атомов РЗЭ их радиус уменьшается, затем, когда электронов на подуровне становится много, более важную роль начинает играть межэлектронное отталкивание, и размеры атомов увеличиваются. Отметим, что такая же "двугорбая" кривая отвечает закономерности изменения параметров *d*-переходных рядов — там тоже можно найти W-эффект, но каждая из тетрад содержит меньшее число элементов. Действительно, двугорбыми кривыми описывается зависимость от атомного номера ЭСКП в слабом поле лигандов, радиусов двухзарядных катионов, энергии гидратации, энергии кристаллической структуры ионных кристаллов и др.

3.1.3. Нахождение РЗЭ в природе, изотопный состав

Сейчас установлено, что РЗЭ не так уж редки, как это следует из названия "редкоземельный" элемент (табл. 3.3). Даже самые малораспространенные из РЗЭ — лютеций, европий, тулий, гольмий — имеют кларк выше, чем у ртути ($\sim 8 \cdot 10^{-5}\%$). Менее редкие РЗЭ, такие как лантан, церий, иттрий, по распространенности сравнимы со свинцом и медью, их кларк превышает $\sim 4 \cdot 10^{-3}\%$.

Как видно из табл. 3.3, большая часть РЗЭ имеет кларк от 10^{-4} до $10^{-3}\%$ (место по распространенности 40—60). В этом же интервале располагаются такие хорошо известные и широко используемые элементы, как U, Sn, Hg, I, W, Cs, Cd, Hf, Ge. Только самые тяжелые лантаниды — Tm, Yb, Lu имеют кларк порядка $10^{-5}\%$ (место по распространенности от 70 до 80).

Надо отметить, однако, что месторождения РЗЭ еще недостаточно разведаны и в будущем оценка распространенности этих элементов может существенно измениться в сторону увеличения.

Анализ данных табл. 3.3 с очевидностью показывает, что легкие РЗЭ более распространены, чем тяжелые. Это соответствует правилу Менделеева о большей распространенности легких элементов. Важно отметить также, что для РЗЭ соблюдается геохимическое правило В. Гаркинса (см. разд. 2.1.3). Действительно, нечетные Pr, Pm, Eu, Tb, Ho, Tm имеют кларк в несколько раз более низкий, чем их более легкие четные соседи по ряду лантанидов Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er. Только в конце ряда лантанидов эта закономерность искажается. Так, четный иттербий имеет меньшую распространенность, чем нечетный лютеций. Не исключено, однако, что эта аномалия связана с неточной оценкой действительного содержания Yb и Lu в земной коре.

Таблица 3.3. **Распространенность РЗЭ, изотопный состав**

РЗЭ	Кларк, % (мас.)	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
		Число стабильных изотопов	Наиболее распространенный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде)	
$_{21}Sc$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	1	^{45}Sc, тип $4n + 1$ (100 %)	$Sc_2Si_2O_7$ (тортвейтит)**
$_{39}Y$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	1	^{89}Y, тип $4n + 1$ (100 %)	$YNbO_4$ (фергусонит)**
$_{57}La$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	2*	^{139}La, тип $4n + 3$ (99,91 %)	$(Ce,La...)FCO_3$ (бастнезит)**
$_{58}Ce$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	4	^{140}Ce, тип $4n$ (88,48 %)	$(Ce, La...)PO_4$ (монацит)**
$_{59}Pr$	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	1	^{141}Pr, тип $4n + 1$ (100 %)	$(Na, Ca, Ce)_2(Ti, Nd, Ta)_2O_6$ (лопарит)***
$_{60}Nd$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	7	^{142}Nd, тип $4n + 2$ (27,1 %)	
$_{61}Pm$	Следы ^{147}Pm	Только радионуклиды	^{145}Pm – наиболее долгоживущий изотоп ($T_{1/2} \approx 18$ лет)	$Ce_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ (церит)**
$_{62}Sm$	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	7*	^{152}Sm, тип $4n$ (26,7 %)	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$ (фтор, гидрооксоапатит)**
$_{63}Eu$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	2	^{153}Eu, тип $4n + 1$ (52,2 %)	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$ (фтор, гидрооксоапатит)**
$_{64}Gd$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	7	^{158}Gd, тип $4n + 2$ (24,8 %)	YPO_4 (ксенотим)***
$_{65}Tb$	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	1	^{159}Tb, тип $4n + 3$ (100 %)	$Y_2Fe[Be_2Si_3O_{10}]$ (гадолинит)***
$_{66}Dy$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	7	^{164}Dy, тип $4n$ (28,2 %)	
$_{67}Ho$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	1	^{165}Ho, тип $4n + 1$ (100 %)	$Y(Fe, U)(Nb, Ta)_2O_8$ (самарскит)***
$_{68}Er$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	6	^{166}Er, тип $4n + 2$ (33,6 %)	$YNbTiO_6$ (эвксенит)***
$_{69}Tm$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	1	^{169}Tm, тип $4n + 1$ (100 %)	$Y_2Ca(CO_3)F_2$ (иттропаризит)***
$_{70}Yb$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	7	^{174}Yb, тип $4n + 2$ (31,8 %)	$Na(Y, Ca, Na)_2F_6$ (гагаринит)***
$_{71}Lu$	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	2*	^{175}Lu, тип $4n + 3$ (97,41 %)	

*Радионуклиды ^{138}La ($T_{1/2} = 2 \cdot 10^{11}$ лет), ^{147}Sm ($T_{1/2} = 1{,}3 \cdot 10^{11}$ лет) и ^{176}Lu ($T_{1/2} = 2{,}4 \cdot 10^{10}$ лет) условно считаются стабильными, так как $T_{1/2}$ их велик.

**Минералы РЗЭ с преимущественным содержанием элементов цериевой подгруппы.

***Минералы РЗЭ с преимущественным содержанием элементов иттриевой подгруппы.

Очень большое влияние четность и нечетность оказывает на состав природной плеяды изотопов каждого РЗЭ. Как видно из табл. 3.3, практически все нечетные РЗЭ представлены в природе только одним (Sc, Y, La, Pr, Tb, Ho, Tm), редко двумя (Eu, Lu) стабильными изотопами. Напротив, все четные РЗЭ имеют 7 или 6 стабильных изотопов. Очевидно, что атомные ядра с четным числом протонов более стабильны и допускают большее число вариантов строения ядра, чем атомные ядра нечетных элементов. Только в природной плеяде изотопов лантана, самария и лютеция имеются радиоактивные изотопы, но их содержание невелико, а период полураспада значителен. Однако прометий вообще не имеет стабильных изотопов.

Известно большое число РЗЭ-содержащих минералов (см. табл. 3.3). Как правило, в минералах тория (монацит, бастнезит, лопарит, апатит и др.) преобладают РЗЭ цериевой подгруппы. Напротив, в урансодержащих минералах (эвксенит, ксенотим и др.) преобладают РЗЭ иттриевой подгруппы. Такое распределение РЗЭ обусловлено, по-видимому, структурным соответствием крупных ионов цериевых РЗЭ и тория, с одной стороны, а с другой — меньших по радиусу ионов урана(IV, VI) и иттриевых РЗЭ.

3.1.4. Краткие исторические сведения

История открытия РЗЭ очень продолжительна, сложна и противоречива. В XIX в., когда еще не были развиты физические методы анализа, идентифицировать РЗЭ было очень трудно. Химический же анализ, целью которого было определение атомной массы (веса), применительно к смесям РЗЭ мало надежен, поскольку атомные массы соседних РЗЭ разнятся очень мало. Кроме того, многие РЗЭ образуют только неокрашенные соли. Таким образом, визуальные наблюдения давали мало информации, и зачастую смесь соединений нескольких элементов принималась за вещество, содержащее новый индивидуальный элемент. Поэтому удавалось из уже открытого "нового" элемента выделять другие. Много было путаницы и в названиях РЗЭ.

В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин в минерале иттербите (позже переименованном в гадолинит), найденном в Скандинавии около городка Иттербю и присланном ему для анализа, обнаружил неизвестную ранее "иттриевую землю". В 1803 г. шведский ученый Й. Я. Берцелиус из минерала бастнезита ("тяжелого камня из Бастнеса") выделил "цериевую землю". Образующий ее элемент назвали "**церием**" (от названия астероида Цереры, открытого в 1801 г.), а минерал, из которого была получена новая земля, — церитом. К. Мосандер в Швеции (1839 г.) исследовал минерал, содержащий РЗЭ, и обнаружил неоднородность цериевых и иттриевых "земель". В цериевой земле он открыл **лантан**, образующий бесцветные соли, и "землю", образующую розовые соли, — "окись **дидима**". Названия "лантан" и "дидим" происходят от греческих слов "лантанеин" — "скрываться" и "дидимос" — "близнец" и отражают трудности, которые пришлось преодолеть при разделении столь близких по свойствам "земель".

В 1843 г. Мосандер дробным осаждением (см. разд. 3.8.2) разложил иттриевую землю на три составляющие. Название "окись иттрия" (сейчас бы сказали "оксид иттрия") было сохранено за "землей", образующей бесцветные соли. "Землю", дающую розовые соли, назвали "окисью тербия", а третью составляющую, которая давала темно-желтый оксид и бесцветные соли, — "окисью эрбия". Слова "**иттрий**",

"тербий" и **"эрбий"** символизировали разделение исходного иттербита и произведены от трех слогов названия минерала — "итт", "терб" и "эрб". Позже эрбий и тербий "перепутали": эрбием стали называть элемент, образующий розовые соли и оксид, а тербием — элемент, образующий бесцветные соли и коричневый оксид. Однако после многолетних исследований была доказана правота Мосандера (1906 г., французский ученый Ж. Урбен).

В 1879 г. П. Э. Лекок де Буабодран (Франция) открыл элемент **самарий** в минерале самарските (найденном на Урале горным инженером В. Е. Самарским-Быховцем), от названия которого и произведено слово "самарий". В этом же году швейцарец Ж. К. Ж. Мариньяк, исследуя окись эрбия, выделил из розовых солей фракцию бесцветного вещества, названного им солью **иттербия** (название произведено от минерала иттербита).

В 1870 г. Д. И. Менделеев на основе Периодического закона предсказал существование нескольких элементов, в том числе аналога бора ("экабор"), а также свойства их простых и сложных соединений. В 1879 г. шведский химик Л. Ф. Нильсон из соли иттербия Мариньяка выделил соль нового элемента — **скандия** (название, производное от Скандинавии). Швед П. Т. Клеве установил идентичность нового элемента и экабора (сходство формул оксидов, бесцветность солей, нерастворимость оксидов в щелочах и др.). Открытие скандия, так же как галлия и германия (см. разд. 13.1.4 и 14.1.4), способствовало утверждению Периодического закона. Поэтому первооткрывателей этих элементов, в частности Нильсона, Менделеев назвал "укрепителями Периодического закона".

В 1886 г. Мариньяк выделил из солей самария соединения нового элемента — **гадолиния** (назван в честь Ю. Гадолина).

Фракции земель, полученные Мариньяком и расположенные между фракциями тербия и эрбия, были спектроскопически изучены французом Сорэ, который обнаружил "разделение" в спектре. Элемент X, обнаруженный Сорэ, впоследствии Клеве назвал **гольмием** (производное от латинского названия Стокгольма — "Гольмия"). Открытие этого элемента приписывается Клеве, хотя справедливее было бы считать первооткрывателем гольмия Сорэ.

Элемент **тулий** был обнаружен впервые Клеве. Название происходит от древнего имени Скандинавии — "Туле". В 1886 г. Лекок де Буабодран спектральным методом открыл в гольмии еще один элемент — **диспрозий** (по-гречески "диспроситос" — "труднодоступный").

В 1885 г. австриец К. Ауэр фон Вельсбах нашел, что дидим, описанный Мосандером и полученный при отделении лантана от цериевой земли, в свою очередь состоит из двух элементов-близнецов — **неодима**, имеющего красно-фиолетовые соли, и **празеодима**, дающего зеленые соли. Поскольку красный и зеленый — цвета дополнительные, соли зеленого Pr^{III} и красно-фиолетового Nd^{III} при совместной кристаллизации образуют практически бесцветные кристаллы. Только при очень длительном фракционировании удается отделить Nd^{III} от Pr^{III} и по разнице в окраске солей идентифицировать их методами спектрального анализа и визуально. Названия "неодим" и "празеодим" произведены от греческих слов "неос" — "новый", "прасинос" — "светло-зеленый" и "дидимос" – "близнец".

Честь открытия **европия** (он названия Европы) принадлежит Лекоку де Буабодрану. **Лютеций** (Лютеция — старинное латинское название Парижа) открыли практически одновременно Урбен и Ауэр фон Вельсбах. Поскольку Урбен выделил препараты соединений лютеция, а Ауэр фон Вельсбах получил только спектральные доказательства присутствия нового элемента в смеси РЗЭ, было принято название "лютеций" (а не "кассиопей", предложенное Ауэром фон Вельсбахом).

Последним из РЗЭ был открыт **прометий** (1947 г.). Его существование было предсказано на основе закона Мозли. Прометий долго искали в минералах, содержащих РЗЭ, но обнаружили только в урановых котлах среди радиоактивных осколков. Авторы открытия Дж. А. Маринский, Л. Е. Гленденин, К. Д. Кориэлл (США) назвали элемент прометеем в честь Прометея — по греческой мифологии

титана, похитившего у бога Зевса огонь для людей и за это наказанного Зевсом. Название "прометий" было принято для элемента № 61 в 1950 г.

В процессе открытия РЗЭ, который растянулся на весь XIX в., были периоды, когда число РЗЭ сводили к минимуму и когда их число разрасталось чуть ли не до бесконечности (теория метаэлементов Крукса). Окончательно вопрос о числе РЗЭ был решен в 1922 г., когда на основе закона Мозли было установлено, что между лантаном и гафнием могут находиться только 14 элементов (лантанидов). Однако и до этого момента делались попытки разместить РЗЭ в ПС, хотя эти элементы нарушали стройную структуру ПС.

Основополагающие принципы размещения РЗЭ в ПС были сформулированы Д. И. Менделеевым. Современники Менделеева, занимавшиеся исследованиями в области РЗЭ, высоко оценивали его роль в решении этой сложной проблемы. Так, Урбэн почитал Менделеева как одного из создателей теории РЗЭ. Будучи синтетиком и много занимаясь разделением смесей РЗЭ, Урбен особенно высоко ценил предложенный Менделеевым метод фракционной кристаллизации двойных нитратов (см. разд. 3.8.1), который затем успешно применил Ауэр фон Вельсбах для отделения лантана от дидима и выделения из последнего новых элементов — неодима и празеодима.

Особенно важна оценка работ Менделеева в области РЗЭ, данная Б. Браунером, который подчеркивал роль Менделеева в установлении истинной валентности, правильного атомного веса церия и других РЗЭ. Так же как и Урбен, Браунер считал очень важным для развития РЗЭ предложенный Менделеевым новый метод разделения смесей РЗЭ.

3.2. РЗЭ в металлическом состоянии

Редкоземельные металлы (РЗМ) представляют собой серебристо-белые (исключение составляют празеодим и неодим, имеющие коричневатый оттенок) тугоплавкие вещества. Для большинства их них при обычной температуре характерна структура типа гексагональной плотнейшей упаковки. Только Eu и Yb в тех же условиях имеют кубическую плотнейшую упаковку (табл. 3.4).

РЗМ в чистом виде на влажном воздухе в результате взаимодействия с CO_2 и парами воды, содержащимися в атмосфере, довольно быстро превращаются в основные гидратированные карбонаты переменного состава $x\text{Э(OH)}_3 \cdot y\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее реакционноспособны РЗМ цериевой подгруппы. Достаточно нескольких часов хранения на воздухе при обычной температуре, чтобы слиток металлических La, Ce, Pr рассыпался в порошок из-за превращения в гидроксокарбонаты.

Способность РЗМ реагировать с водой, выделяя из нее водород, подтверждается данными табл. 3.4: значения $E^0(\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0)$ составляют от −2,3 до −2,5 В для большинства РЗЭ. Близкие значения стандартных ОВП для разных РЗЭ (за исключением Sc, у которого эта величина намного больше) противоречат экспериментально установленному различию в устойчивости на влажном воздухе легких и тяжелых РЗМ. По-видимому, химическая активность металлов цериевой подгруппы и инертность металлов иттриевой подгруппы (несмотря на близкие значения их ОВП) обусловлены различиями в кинетических характеристиках процесса

Таблица 3.4. **Некоторые характеристики РЗЭ в металлическом состоянии**

РЗМ	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Способ получения металла	Кристаллическая структура РЗМ	Плотность, г/см^3	$E^0(Э^{3+}/Э^0)$, В
Sc	1539	2700	Ca-термия ScF_3	ГПУ < 1336 °С < ОЦК	3,02	−1,88
Y	1525	3025	Ca-термия YF_3	ГПУ < 1480 °С < ОЦК	4,47	−2,37
La	920	3470	Ca-термия, электролиз $LaCl_3$	ГПУ < 260 °С < КПУ < < 880 °С < ОЦК	6,12	−2,25
Ce	804	3470	Ca-термия	ГПУ < −10 °С < < КПУ < 762 °С < КПУ	6,77	−2,48
Pr	935	3017	Электролиз $PrCl_3$	ГПУ < 796°С < КПУ	6,77	−2,47
Nd	1024	3210	Ca-термия NdF_3, $NdCl_3$, электролиз $NdCl_3$	ГПУ < 885°С < КПУ	7,01	−2,44
Pm	1080	—	Ca-термия	ГПУ	—	−2,42
Sm	1072	1670	La-термия SmF_3	Ромбоэдрическая < < 917 °С < КПУ	7,54	−2,41
Eu	826	1430	La-термия Eu_2O_3	ОЦК	5,24	−2,41
Gd	1312	2840	La-термия	ГПУ < 1260°С < ОЦК	7,89	−2,40
Tb	1368	2480	Ca-термия TbF_3	ГПУ < 1287°С < ОЦК	8,25	−2,39
Dy	1380	2330	Ca-термия DyF_3	ГПУ < 1384°С < ОЦК	8,56	−2,35
Ho	1500	2380	Ca-термия	ГПУ < 1428°С < ОЦК	8,78	−2,32
Er	1525	2390	Ca-термия	ГПУ < 1367°С < ОЦК	9,06	−2,30
Tm	1600	1720	La-термия Tm_2O_3	ГПУ	9,32	−2,28
Yb	824	1320	La-термия	КПУ < 796°С < ОЦК	6,95	−2,27
Lu	1675	2680	Ca-термия	ГПУ	9,85	−2,25

взаимодействия с водой. Возможно, что легкие лантаниды более реакционноспособны из-за большей координационной ненасыщенности вследствие их большего, чем у иттриевых РЗЭ, радиуса атомов.

Находясь в ряду напряжений левее водорода, РЗМ легко растворяется не только в окисляющих (HNO_3, H_2SO_4 и т. д.), но и в неокисляющих (HCl, CH_3COOH и т. д.) кислотах. С большинством неметаллов РЗМ взаимодействуют при нагревании (O_2, H_2, N_2, Cl_2, C, S, P и т. д.) с образованием соответствующих бинарных соединений, рассмотренных ниже. Известно большое число сплавов РЗМ с различными металлами. Многие сплавы

РЗМ обладают ценными техническими характеристиками и используются в промышленности.

В значениях $T_{пл}$ и $T_{кип}$ по ряду РЗМ наблюдаются сильные колебания (см. табл. 3.4), которые нередко коррелируют со значениями плотности металлов. Например, самая низкая $T_{пл}$ характерна для металлических Eu и Yb, плотность которых существенно ниже, чем у металлов-соседей по ряду РЗЭ. Интересно, что именно у Eu ($4f^7$-конфигурация) и Yb ($4f^{14}$-конфигурация) формируется заполненный (соответственно наполовину и полностью) $4f$-подуровень. Это косвенно указывает на роль $4f$-электронов в образовании структуры РЗМ: наличие завершенного электронного $4f$-подуровня или уровня, заполненного наполовину, затрудняет участие $4f$-электронов в связи металл—металл, и структура становится более рыхлой, легко разрушающейся при нагревании.

Восстановление гетероатомных соединений РЗЭ(III) приводит к **получению РЗМ**. В промышленности эту операцию проводят путем электролиза расплава безводных галогенидов РЗЭ (фторидов и хлоридов) или металлотермическим методом, например, по реакции

$$2ЭCl_3 + 3Ca \xrightarrow{\sim 1000^\circ C} 2Э + 3CaCl_2.$$

Электролизом водных растворов солей РЗЭ не удается получить металлы, поскольку РЗМ с водой активно взаимодействуют (особенно при нагревании), образуя гидроксиды, например:

$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

В конце XX в. производство РЗМ стало многотоннажным (так, в 1995 г. в расчете на оксиды оно составляло 68 тыс. тонн).

РЗМ долгое время находили лишь ограниченное **применение**. Правда, еще Ауэр фон Вельсбах в конце XIX в. наладил производство ферроцерия — сплава церия с железом. В промышленном масштабе производился также "мишметалл" — смесь РЗМ цериевой подгруппы. Использование ферроцерия и мишметалла основывалось на их пирофорности: если провести по металлическому слитку напильником, возникают искры, так как мельчайшие кусочки металла воспламеняются на воздухе. Ауэр фон Вельсбах предложил использовать стержни из ферроцерия для зажигалок, построил большой по тем временам завод. Будучи настоящим ученым, он на средства, полученные от продажи зажигалок, основал научно-исследовательский институт для изучения химии РЗЭ.

В наше время РЗЭ в металлическом состоянии используют главным образом **для получения сплавов** со специальными свойствами. Так, РЗМ добавляют в качестве раскислителей при производстве модифицированного чугуна. Под действием РЗМ из чугуна не только уходят вредные примеси, но и изменяется структура

содержащегося в нем углерода (кристаллы графита из игольчатых превращаются в шарики — гранулы). В результате хрупкость чугуна заметно снижается, во многих случаях такой чугун может заменить более дорогостоящую сталь.

Для металлургических целей небезразлично, какой именно РЗМ вводится в качестве *легирующей добавки*: так, предел прочности магниевого сплава с лантаном составляет лишь 7 кг/см^2, а для сплава магния с неодимом предел возрастает до 17 кг/см^2. Если вместо неодима вводить иттрий, то сплав выдерживает нагрузку до 40 кг/см^2.

Добавки РЗМ повышают не только прочность магниевых и алюминиевых сплавов, но и их термостойкость: введение Nd повышает термостойкость на 50—100 градусов, что позволяет существенно уменьшить массу изготовляемых из этих материалов летательных аппаратов.

Особенно ценны сплавы, содержащие добавки скандия — самого легкого из РЗЭ, а также смеси скандия и иттрия. К сожалению, иттрий и особенно скандий очень дороги, что препятствует практическому использованию таких сплавов.

Из РЗМ наиболее важным для электротехники является самарий. Хотя самарий открыт более 100 лет назад (1879 г.), только сейчас уникальные магнитные свойства металлического самария нашли достойное применение. В последние годы объем мирового производства самария существенно превысил количество получаемых промышленным методом других наиболее используемых индивидуальных РЗМ и составляет тысячи тонн в год. Сильно выраженные магнитные свойства металлического самария, обусловленные тем, что на его 4*f*-оболочке находятся шесть неспаренных электронов, характерны и для интерметаллидов на основе самария, таких как $SmCo_6$ и SmFeCu. Из этих сплавов получают в 5—6 раз более сильные магниты, чем постоянные магниты на основе железа. Применение **самариевых сплавов** позволяет миниатюризировать электромоторы, экономить материалы и энергию. Это особенно важно для строительства летательных аппаратов, в частности космических кораблей. Так, магнит массой 40 кг на основе железа может быть заменен на эквивалентный, изготовленный из самарий-кобальтового интерметаллида, массой только 2,5 кг, при этом стоимость магнита снижается на 50%. Моторы для станков, изготовленные с использованием самариевых сплавов, на 35% легче, а мощность их на 50% выше обычных.

Важная область применения РЗМ — изготовление **аккумуляторов водорода** на основе интерметаллидов, в состав которых, кроме РЗЭ, входят переходные 3*d*-элементы (например, $LaNi_5$). Замечательным свойством таких сплавов является их способность в мягких условиях взаимодействовать с водородом, а потом при незначительном нагревании его отдавать. Эти сплавы могут поглотить

в 1,5—2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объеме жидкого или твердого водорода. Способность поглощать очень большие количества водорода у таких сплавов возникает потому, что атомы РЗЭ делают структуру переходного металла менее прочной, более подвижной.

Молекулярная структура твердого водорода является очень рыхлой (см. разд. 1.2.1). Поэтому диссоциация H_2 с включением образующихся при этом атомов водорода в пустоты кристаллической структуры упомянутых интерметаллидов позволяет получить более плотный (по водороду) материал. Аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов, содержащих РЗЭ, успешно прошли испытания при создании **водород-кислородных топливных элементов**, имеющих перспективу заменить современные двигатели внутреннего сгорания, которые потребляют дефицитные углеводороды и продукты сгорания которых столь сильно загрязняют биосферу.

3.3. Сложные (гетероатомные) соединения РЗЭ

Наиболее устойчивы в обычных условиях соединения РЗЭ(III). Ионы $Э^{3+}$ зафиксированы различными физико-химическими методами (рентгеноструктурный анализ, оптическая спектроскопия и др.) в большинстве гетероатомных соединений, в том числе в природных минералах. Поэтому сначала будут рассмотрены соединения РЗЭ(III), а затем соединения РЗЭ(II) и РЗЭ(IV).

3.3.1. Кислородные соединения РЗЭ(III)

3.3.1.1. Оксиды

Оксиды РЗЭ $Э_2O_3$ представляют собой плохо растворимые в воде, тугоплавкие и нелетучие вещества ($T_{пл}$ = 2200—2500°С, $T_{кип}$ = 3300—3800°С). Большинство $Э_2O_3$ имеют полиморфные модификации, однако все они соответствуют ионным моделям, где КЧ иона $Э^{3+}$ равно 7, реже 6. Окраска оксидов $Э_2O_3$ такая же, как у акваионов соответствующих РЗЭ(III) (см. разд. 3.1.2).

При хранении на воздухе оксиды $Э_2O_3$ реагируют H_2O и CO_2 с образованием оксо- или гидроксокарбонатов переменного состава. Особенно быстро это происходит в случае оксида лантана La_2O_3, обладающего среди $Э_2O_3$ наиболее основными свойствами благодаря максимальному ионному радиусу La^{3+} (см. табл. 3.1). В этой экзотермической реакции La_2O_3 ведет себя как негашеная известь CaO: взаимодействуя с водой и превращаясь в гидроксид, свежепрокаленный оксид лантана шипит, выделяя пары воды. **Оксиды остальных РЗЭ цериевой подгруппы** также активно гидратируются, хотя энергия гидратации закономерно уменьшается в ряду РЗЭ по мере уменьшения радиуса $Э^{3+}$.

У оксидов элементов иттриевой подгруппы наблюдается подобная же закономерность. Наименьшая скорость гидратации (и карбонизации) характерна для оксидов скандия, иттербия и лютеция, так как ионный радиус Sc^{3+}, Yb^{3+} и Lu^{3+} минимален среди РЗЭ(III). Объяснение зависимости энергии гидратации $Э_2O_3$ от радиуса $Э^{3+}$ достаточно простое: реакционная способность $Э_2O_3$ тем меньше, чем прочнее кристаллическая структура $Э_2O_3$, что при ионном типе связи $Э_2O_3$ определяется кулоновским взаимодействием ионов $Э^{3+}$ и O^{2-}, которое тем сильнее, чем меньше размеры взаимодействующих ионов.

Оксиды $Э_2O_3$ быстро растворяются в кислотах с образованием солей, а с растворами щелочей практически не реагируют, поскольку не проявляют заметной амфотерности: у них преобладают основные свойства. Однако при высокой температуре взаимодействие оксидов РЗЭ(III) и других элементов приводит к получению не только смешанных оксидов, но и солеобразных соединений, в которых РЗЭ входят в состав оксоанионов. Если прочность связи катионов двух разных элементов-металлов (один из них РЗЭ) с ионами кислорода O^{2-} в реагирующих оксидах близка, образуются смешанные оксиды. Примером может быть реакция

$$La_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaLaO_2 + CO_2\uparrow,$$

где $NaLaO_2$ — смешанный оксид — лантанат натрия. Здесь ионы O^{2-} в равной мере принадлежат La^{3+} и Na^+. Но если вместо La_2O_3 взять оксид РЗЭ с меньшим, чем у La^{3+}, ионным радиусом, то образуются солеобразные соединения, в которых ионы $Э^{3+}$ выполняют роль центра оксоаниона. Примером может быть образование иттербиата натрия:

$$Yb_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaYbO_2 + CO_2\uparrow.$$

Иттербиат натрия изоструктурен алюминату натрия $NaAlO_2$, в котором рентгеноструктурный анализ фиксирует оксоанион AlO_2^-. Очевидно, что маленький ион Al^{3+} притягивает к себе ионы O^{2-}, оставляя тем самым Na^+ роль катиона, не имеющего "собственного" кислорода. То же происходит в лантанидатах, подобных иттербиату натрия.

Таким образом, в условиях высокотемпературной твердофазной реакции оксиды тяжелых РЗЭ(III) проявляют амфотерность.

Результат конкуренции за ионы O^{2-} между катионами РЗЭ(III) и катионами взаимодействующего с ним оксида другого элемента определяется не только размерами $Э^{3+}$, но размерами и зарядом конкурирующего катиона. Для образования лантанидатов, представляющих собой солеобразные соединения, предпочтительными для образования являются катионы ЩЭ с большим радиусом. Наименее стабильны солеобразные лантанидаты лития: малень-

кий Li^+ оттягивает от РЗЭ(III) ионы O^{2-} и делает невозможным образование изолированного оксоаниона $ЭO_2^-$, поэтому такие лантанидаты являются смешанными оксидами.

При взаимодействии $Э_2O_3$ с оксидами элементов-неметаллов (фосфора, кремния, углерода и т. д.) образуются солеобразные соединения, в которых РЗЭ(III) выполняют только роль катиона. Таковы безводные фосфаты, силикаты, карбонаты РЗЭ и др.

Получают оксиды РЗЭ(III) различными способами, например, прокаливанием в атмосфере кислорода или воздуха РЗМ ($2Э + 3O_2 = Э_2O_3$), либо различных солей РЗЭ(III), содержащих анионы, выделяющие при термолизе на воздухе летучие продукты, например, нитратов или ацетатов РЗЭ, а также гидроксидов, отщепляющих воду:

$$4Э(NO_3)_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Э_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow,$$

$$2Э(CH_3COO)_3 + 12O_2 \xrightarrow{t^\circ} Э_2O_3 + 12CO_2\uparrow + 9H_2O\uparrow,$$

$$2Э(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Э_2O_3 + 3H_2O\uparrow.$$

Самый удобный и широко используемый в промышленности и лабораторной практике метод получения оксидов РЗЭ — прокаливание оксалатов РЗЭ(III):

$$Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O = Э_2O_3 + 3CO\uparrow + 3CO_2\uparrow + xH_2O\uparrow.$$

Все РЗЭ, кроме Ce, Pr и Tb, при прокаливании оксалатов образуют полуторный оксид $Э_2O_3$. Только Ce^{III} при прокаливании на воздухе оксалата $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ дает оксид CeO_2 (желтого цвета), а оксалаты Pr и Tb — смешанно-валентные оксиды (темно-коричневого цвета): $Pr_6O_{11} = 4PrO_2 \cdot Pr_2O_3$ и $Tb_4O_7 = 2TbO_2 \cdot Tb_2O_3$.

Однако если прокаливание оксалатов Ce, Pr и Tb проводить в восстановительной среде (H_2, CH_4 и т. д.), то образуются оксиды Ce_2O_3 (бесцветный или слабоокрашенный в зелено-голубой цвет), Pr_2O_3 (светло-зеленый), Tb_2O_3 (бледно-розовый).

Применение оксидов РЗЭ многообразно. Уже стало традиционным использованием La_2O_3 для изготовления оптических стекол с большим углом преломления — "широкоугольная" оптика. Оксиды Y_2O_3 и Eu_2O_3 применяют в производстве кинескопов для телевизоров, а Pr_6O_{11} для изготовления неорганических красителей. Оксид неодима используют в производстве лазерной оптики и при изготовлении керамических конденсаторов.

В последнее время важное применение нашли стабилизированные оксидом иттрия оксидные покрытия и керамика на основе кубической модификации оксида циркония(IV) ZrO_2, которые выдерживают высокие температуры.

Важно отметить, что с использованием оксидов РЗЭ связан прогресс в области совершенствования запоминающих устройств для ЭВМ новых поколений, обладающих колоссальным объемом памяти. Полагают, что ЭВМ четвертого поколения, содержащие домены на основе сложных оксидов — железоиттриевых и галлийгадолиниевых гранатов, легированных самарием и гольмием, станут так малы по размерам и так доступны по цене, что будут находиться буквально "в каждом доме и каждом кармане" вместо записной книжки.

Многие сложные оксиды РЗЭ проявляют свойства сверхпроводников. Особенно перспективны керамические композиты состава $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, способные сохранять сверхпроводимость в сильных магнитных полях.

Оксиды РЗЭ применяют для изготовления люминофоров. Например, красный люминофор на основе оксида гадолиния, активированного европием, используют в цветном телевидении, а оксосульфид гадолиния, активированный тербием, является рентгенолюминофором.

3.3.1.2. Гидроксиды РЗЭ(III) и основные соли

Гидроксиды $Э(OH)_3$ имеют типичный для этого класса соединений желеобразный вид. Они плохо растворимы, что, как и в случае слабых оснований Be^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и др., объясняется их цепочечным строением: ионы гидроксила образуют "оловые" мостики (см. разд. 2.3.1.2), сшивающие молекулы $Э(OH)_3$ в полимер $[Э(OH)_3]_n$.

Поскольку гидроксиды РЗЭ плохо растворимы в воде и неамфотерны, их можно количественно осадить раствором щелочи или аммиака из раствора любого растворимого соединения РЗЭ(III), например:

$$LaCl_3 + 3NaOH = La(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$$

Гидроксиды $Э(OH)_3$ плохо фильтруются, так как желеобразный осадок забивает фильтр, и их с трудом можно "отмыть" на фильтре от примеси ионов, присутствующих в маточном растворе (в нашем примере — от Na^+ и Cl^-).

Надо отметить, однако, что примесь анионов исходной растворимой соли в осадке гидроксида связана обычно не с сорбцией этих ионов хорошо развитой поверхностью осадка гидроксида. Причиной увлечения анионов Cl^-, NO_3^- и др. в осадок чаще всего является образование основных солей, содержащих переменные количества анионов гидроксила и исходной соли, например $[Э(OH)_2Cl]_n$. Состав основных солей зависит от условий образования осадка, но больше всего от концентрации исходного раствора соли. Однако влияют также концентрация осадителя (щелочи), температура, скорость добавления щелочи, скорость перемешивания раствора и т. д. Экспериментатору часто бывает трудно добиться получения воспроизводимых результатов, что усугубляется еще и разницей в скорости старения основных солей различного состава.

Таким образом, в большинстве случаев осаждение щелочью (или аммиаком) предполагаемых гидроксидов РЗЭ(III) приводит к получению не собственно гидроксидов $[Э(OH)_3]_n$, а основных солей $[Э(OH)_xAn_y]_n$ того или иного состава (An — анион). Роль анионов, входящих в состав основной соли, — вполне "конституционная": эти анионы удерживаются в осажденном веществе не слабыми физическими (адсорбционными) силами, а образуют связи, сравнимые по прочности со связью $Э^{3+}$—OH. Поэтому простым промыванием осадка (например, водой) удалить анионы, вошедшие в состав основной соли, невозможно.

Более того, чаще всего то, что называют гидроксидом, на самом деле представляет собой основную соль, а получение соединения стехиометрического состава $Э(OH)_3$ — очень трудная и часто невыполнимая задача: в случае РЗЭ(III) гидроксиды образуются только в очень разбавленных растворах, где $Э(OH)_3$ чаще всего находятся в коллоидном состоянии и с трудом поддаются кристаллизации.

Изучение условий осаждения гидроксидов и основных солей РЗЭ(III) дает важную информацию о **гидролизе солей РЗЭ**. Очевидно, что чем сильнее гидролизуется осаждаемая щелочью соль, тем меньше щелочи нужно добавить, чтобы перевести РЗЭ(III) в осадок гидроксида (или основной соли).

Рассмотрим **условия осаждения гидроксидов РЗЭ(III)** на примере соединений лантана и лютеция. Первый из них имеет самый большой радиус катиона $Э^{3+}$, второй — самый маленький в ряду лантанидов (см. табл. 3.1).

В соответствии с теорией гидролиза можно ожидать, что акваионы $Lu^{3+} \cdot aq$ в растворе соли лютеция(III) будут гидролизованы существенно сильнее, чем акваионы большого La^{3+} в тех же условиях. Действительно, вода, окружающая маленький ион Lu^{3+}, сильнее поляризована в $Lu^{3+} \cdot aq$ и будет более сильной кислотой, чем в $La^{3+} \cdot aq$. Следовательно, гидролиз акваионов РЗЭ(III)

$$[Э(H_2O)_n]^{3+} \rightleftarrows [Э(H_2O)_{n-x}(OH)_x]_{3-x} + xH^+$$

создаст более кислую среду в случае РЗЭ(III) с маленьким ионным радиусом, в нашем примере — в растворах солей лютеция(III).

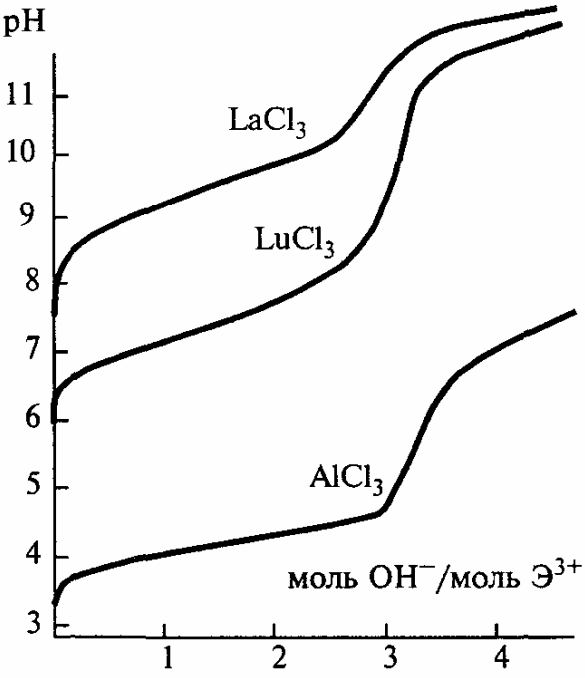


Рис. 3.2. Кривые pH-метрического титрования водных растворов хлоридов лантана(III), лютеция(III) и алюминия (III)

На рис. 3.2 представлены кривые зависимости pH растворов солей $LuCl_3$ и $LaCl_3$ от количества добавленной в раствор щелочи (так называемые кривые pH-метрического титрования). Как видно, раствор соли лютеция имеет вследствие гидролиза более низкое значение pH ≈ 6,5, чем раствор соли

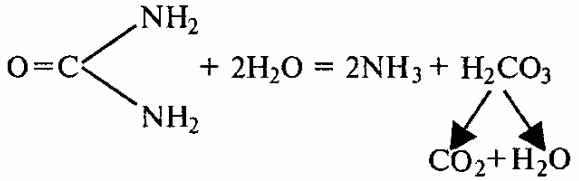
лантана (~7,5). Однако в обоих случаях среда близка к нейтральной. Это указывает на слабую гидролизуемость солей РЗЭ(III). Действительно, ионный радиус всех РЗЭ(III) достаточно велик — он близок к 1 Å (табл. 3.1), что обусловливает сильноосновные свойства $Э(OH)_3$. В отличие от РЗЭ, меньшие по размеру трехзарядные катионы, например, Al^{3+}, Fe^{3+} и др. ($r_{Al^{3+}} = 0{,}53$ Å, $r_{Fe^{3+}} = 0{,}64$ Å) гидролизуются значительно сильнее. Так, раствор $AlCl_3$ в сравнимых с $LaCl_3$ и $LuCl_3$ условиях имеет pH около 3, т. е. гидролиз $AlCl_3$ создает значительно более кислую среду.

Добавление к растворам $ЭCl_3$ щелочи сдвигает равновесие гидролиза вправо:

$$Э(H_2O)_n^{3+} \xrightarrow{OH^-} [Э(H_2O)_{n-x}(OH)_x]^{3-x}.$$

В результате образуются основные соли ($x < 3$) или (в пределе) гидроксиды ($x = 3$).

Разница в pH осаждения $Э(OH)_3$ в ряду La, Ce—Lu составляет около 1,5 единиц pH. Были попытки использовать эти различия для фракционного осаждения гидроксидов РЗЭ(III), чтобы разделить их смеси. Применяли способы повышения pH, обеспечивающие плавное уменьшение кислотности. Чтобы исключить местное "перещелачивание", возникающее при введении в раствор щелочи по каплям или струей, применялся электролиз, постепенно повышающий pH водных растворов солей РЗЭ, а также метод "возникающего реагента". Таким реагентом служил, например, карбамид (амид угольной кислоты или "мочевина"), который в растворах при нагревании гидролизуется:



Образующийся при этом аммиак обеспечивает плавное и равномерное во всем объеме раствора повышение pH. К сожалению, оказалось, что даже в щадящих условиях *эффективное разделение смеси РЗЭ не достигается*. Разница в pH осаждения гидроксидов индивидуальных РЗЭ (см. рис. 3.2) при их совместном присутствии нивелируется, и в осадок основных солей или гидроксидов переходят практически одновременно все РЗЭ, содержащиеся в растворе. Очевидно, что *причиной потери индивидуальности* РЗЭ(III) при осаждении гидроксосоединений являются процессы полимеризации и старения (оляция и оксоляция).

Гидроксиды $Э(OH)_3$ в заметной степени *не проявляют амфотерных свойств*. При действии на отдельные порции осадка $Э(OH)_3$ разбавленными растворами NaOH и HCl растворение гидроксида происходит только в HCl. Однако в очень концентрированных растворах сильных щелочей гидроксиды скандия и наиболее тяжелых лантанидов все же превращаются в гидроксокомплексы $Na_3[Sc(OH)_6]$ и $Na_3[Lu(OH)_6]$. Обладая наименьшим ионным

радиусом, Sc^{3+} и Lu^{3+} проявляют самое сильное поляризующее и соответственно комплексообразующее действие, благодаря чему ионы Sc^{3+} и Lu^{3+} образуют гидроксоанионы, а это может рассматриваться как проявление амфотерности.

Основные хлориды, нитраты, сульфаты и др. соли РЗЭ, а также гидроксиды $Э(OH)_3$ плохо растворимы, и их осаждение щелочью или аммиаком позволяет количественно перевести РЗЭ из раствора солей в осадок. Однако эта процедура в промышленности и лабораторном эксперименте редко используется из-за технических трудностей, возникающих при фильтровании желеобразных гидроксидов.

3.3.1.3. Соли, образованные РЗЭ(III) и анионами кислородсодержащих кислот

Нитраты $Э(NO_3)_3$ — наиболее широко используемые растворимые соли РЗЭ(III). Их растворы получают взаимодействием с HNO_3 оксидов и гидроксидов РЗЭ:

$$Э_2O_3 + 6HNO_3 = 2Э(NO_3)_3 + 3H_2O,$$
$$Э(OH)_3 + 2HNO_3 = Э(NO_3)_3 + 3H_2O,$$

а также растворением в азотной кислоте плохорастворимых солей — карбонатов, оксалатов и т. д. Можно для этой цели использовать и РЗМ, хотя это экономически невыгодно.

Растворимость $Э(NO_3)_3$ в воде очень велика — более 300 г/л в пересчете на $Э_2O_3$. При упаривании растворов кристаллизуются главным образом гексагидраты $Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Осторожное нагревание $Э(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ приводит (после отщепления части гидратной воды и части нитрат-ионов в виде азотной кислоты) к образованию основных нитратов:

$$Э(NO_3)_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{t^\circ} Э(NO_3)_{3-x}(OH)_x \cdot (n-x)H_2O + xHNO_3\uparrow.$$

При быстром нагревании нитратов РЗЭ образуются оксиды $Э_2O_3$.

Безводные нитраты $Э(NO_3)_3$ можно получить только в неводных средах, например, в тетрагидрофуране, действием N_2O_4 на РЗМ:

$$Э + 3N_2O_4 = Э(NO_3)_3 + 3NO\uparrow.$$

Температура разложения безводных нитратов РЗЭ растет в ряду Sc—Y—La и затем уменьшается в ряду лантанидов от Ce к Lu. Безводный нитрат $Sc(NO_3)_3$ начинает разлагаться при 105°C, а выше 200°C превращается в оксид Sc_2O_3. Нитраты других РЗЭ более термически устойчивы, но температура их разложения выше, чем у нитрата скандия всего на 100—150°C.

Нитраты РЗЭ, благодаря хорошей растворимости в воде (и спиртах) и способности образовывать хорошо фильтрующиеся кристаллогидраты, находят важное **практическое применение** Так, двойные нитраты РЗЭ с магнием и аммонием используются для разделения смесей РЗЭ методом дробной кристаллизации (см. разд. 3.8.1). Гидратированные нитраты $Э(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ являются "рабочим" веществом при экстракционном разделении смесей РЗЭ (см. разд. 3.8.4). К числу традиционных областей применения нитратов РЗЭ относится нефтеперерабатывающая промышленность: крекинг нефти ведут на катализаторах, активными центрами которых являются катионы $Э^{3+}$. Чаще всего в роли таких катализаторов выступают цеолиты, обладающие ионообменными свойствами. Обрабатывая цеолиты раствором нитратов РЗЭ, в результате катионного обмена получают активно действующие РЗЭ-катализаторы.

Каталитическую активность соединений РЗЭ, в том числе нитратов, связывают с высокой акцепторной способностью РЗЭ-ионов, стремящихся "насытить" свою координационную сферу, вмещающую, как правило, очень большое (до 12) число донорных атомов. Взаимодействуя с катионами РЗЭ, компоненты сырой нефти повышают свою реакционную способность (прочность внутримолекулярных связей при сорбции на РЗЭ-катализаторе уменьшается) и вследствие этого эффективность крекинга растет.

Сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ умеренно растворимы в холодной воде, но с повышением температуры их растворимость понижается, что свидетельствует об отрицательной энтальпии растворения. Из водных растворов сульфаты РЗЭ(III) кристаллизуются в виде октагидратов $Э_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. В присутствии сульфатов ЩЭ происходит образование двойных сульфатов, например:

$$Э_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + xH_2O = 2Na[Э(SO_4)_2] \cdot xH_2O.$$

Двойные сульфаты РЗЭ цериевой подгруппы плохо растворимы, что используется в технологии. РЗЭ иттриевой подгруппы образуют в тех же условиях растворимые комплексные сульфаты $[Э(SO_4)_2]^-$ и остаются в растворе, что позволяет быстро провести "грубое" отделение РЗЭ цериевой подгруппы от иттриевой (см. разд. 3.8.2).

Получают гидратированные сульфаты РЗЭ аналогично гидратированным нитратам РЗЭ. Термическая устойчивость $Э_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ значительно выше, чем у нитратов: при 500°С происходит почти полное отщепление гидратной воды, и только при 900°С образуются оксосульфаты состава $Э_2O_2SO_4$, а выше 1000°С получаются оксиды $Э_2O_3$.

Ацетаты $Э(CH_3COO)_3$ — простейшие из **карбоксилатов** (солей карбоновых кислот) — образуются из оксидов, гидроксидов РЗЭ и из РЗМ под действием уксусной кислоты. Из водных растворов

ацетаты РЗЭ выделяются в виде гидратов $Э(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$, их используют в синтезе различных соединений РЗЭ(III), в том числе для получения карбоксилатов, имеющих более объемистый углеводородный радикал, чем уксусная кислота, например, пивалатов состава $Э[(CH_3)_3CCOO]_3$, способных возгоняться (300—400°С, 10^{-2} мм рт. ст.), несмотря на их олигомерное строение.

Перхлораты РЗЭ $Э(ClO_4)_3$ получают в водных растворах действием $HClO_4$ на оксиды, гидроксиды, РЗМ и др. Безводные перхлораты взрывоопасны, поэтому дегидратацию $Э(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ следует проводить с большой осторожностью. Перхлораты РЗЭ интересны тем, что они в водных растворах полностью диссоциируют (в отличие, например, от сульфатов РЗЭ с константой устойчивости порядка 10^{-4}). Поэтому в экспериментах по изучению свойств акваионов РЗЭ предпочитают использовать именно растворы $Э(ClO_4)_3$, в которых взаимное влияние гидратированного катиона и аниона минимально.

Карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ практически нерастворимы в воде; их получают действием на растворы солей РЗЭ карбонатов ЩЭ:

$$2Э(NO_3)_3 + 3Na_2CO_3 = Э_2(CO_3)_3\downarrow + 6NaNO_3.$$

При избытке осадителя средние карбонаты РЗЭ превращаются в комплексные соединения, например, $Na[Э(CO_3)_2] \cdot 6H_2O$. В зависимости от условий осаждения в той или иной степени протекает гидролиз, и вместо средних или комплексных карбонатов образуются тоже плохо растворимые основные карбонаты РЗЭ переменного состава $Э_2(CO_3)_{3-x}(OH)_{2x}$.

Оксалаты $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, где $x = 6 \div 8$ для разных РЗЭ, — плохо растворимы, их осадки хорошо отфильтровываются, и поэтому оксалаты чаще других плохо растворимых соединений РЗЭ, таких как $Э(OH)_3 \cdot aq$, $ЭF_3 \cdot aq$ и др., используются для выделения РЗЭ(III) из растворов нитратов, хлоридов и т. д.

Получение осадка оксалатов РЗЭ — обычная технологическая и аналитическая операция, используемая для выделения РЗЭ из растворов и для отделения их от других элементов, образующих более растворимые оксалаты или прочные оксалатные комплексы, например, от Fe^{III}. Для этого к раствору той или иной соли РЗЭ(III), не содержащему избытка минеральной кислоты, добавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ или оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$:

$$2ЭCl_3 + 3H_2C_2O_4 + xH_2O = Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O\downarrow + 6HCl,$$
$$2ЭCl_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + xH_2O = Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O\downarrow + 6NH_4Cl.$$

Осаждение оксалатов РЗЭ в виде гидратов $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ происходит практически мгновенно и количественно. Осадок отфильтровывают, высушивают и прокаливают при ~800°С до обра-

зования оксидов РЗЭ. Осаждение и прокаливание оксалатов используют для анализа растворов на содержание РЗЭ: полученные таким образом оксиды РЗЭ взвешивают и по их массе рассчитывают общее содержание РЗЭ в исходном растворе.

При осаждении РЗЭ оксалатом аммония только $Э^{3+}$ с большим ионным радиусом количественно переходят в твердую фазу $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, а РЗЭ с маленьким ионным радиусом (Sc^{3+}, Lu^{3+}, Yb^{3+} и др.), будучи более сильными комплексообразователями, образуют комплексные оксалаты и остаются в растворе, например:

$$Sc_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4[Sc(C_2O_4)_2].$$

Оксалаты $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ по структуре и растворимости похожи на оксалат Ca; но они все же менее растворимы, чем $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$. Разницу в растворимости оксалатов РЗЭ и кальция используют в технологии для очистки от кальция, сопутствующего РЗЭ в природных минералах.

Меньшую растворимость оксалатов РЗЭ (на примере церия) можно продемонстрировать следующим образом: в два одинаковых цилиндра с одинаковым объемом растворов хлоридов или нитратов Ca^{II} и Ce^{III} одинаковой молярной концентрации добавляют одинаковый объем раствора оксалата аммония. В цилиндрах происходят следующие обменные реакции:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl,$$
$$2CeCl_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 = Ce_2(C_2O_4)_3\downarrow + 6NH_4Cl.$$

Если теперь в каждый цилиндр прилить одинаковое и минимально необходимое для растворения оксалата кальция количество соляной кислоты, то осадок $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$ растворится, а оксалат Ce^{III} нет. Причиной растворения в кислой среде осадков типа оксалата кальция и РЗЭ, т. е. солей слабых кислот, является протонизация аниона относительно мало диссоциирующей кислоты (в данном случае щавелевой) и вследствие этого сдвиг вправо равновесия

$$CaC_2O_4 + 2HCl \rightleftarrows CaCl_2 + H_2C_2O_4.$$

Менее растворимый $Ce(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ не растворяется в тех условиях, когда осадок $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$ уже не существует, поскольку в растворе концентрация ионов $C_2O_4^{2-}$, равновесных с осадком $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, недостаточна для образования недиссоциированной щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ даже при высокой концентрации ионов H^+ ($pH \leqslant 3$).

Фосфаты РЗЭ различного состава образуются при взаимодействии соединений РЗЭ(III) со всеми фосфорными кислотами.

Метафосфаты $[Э(PO_3)_3]_n$ получают растворением $Э_2O_3$ в концентрированной H_3PO_4 с последующим термолизом образовавшихся при этом гидрофосфатов, а также спеканием оксидов или оксалатов РЗЭ(III) с $NH_4H_2PO_4$ при $t > 500°C$, например:

$$nЭ_2O_3 + 6nNH_4H_2PO_4 = 2[Э(PO_3)_3]_n + 6nNH_3\uparrow + 9nH_2O\uparrow.$$

Метафосфаты РЗЭ разлагаются выше 1200°C, не гидролизуются и не растворяются в воде (по-видимому, из-за полимерного

строения); их используют в качестве сырья при изготовлении оптических стекол, а также термостойких покрытий и как компоненты керамики.

Метафосфаты состава $МЭ(PO_3)_4$, где M = Li, K, Rb, Cs, получают спеканием $Э_2O_3$, H_3PO_4 и карбонатов ЩЭ при 200—350°С. Эти соединения так же химически инертны, как $[Э(PO_3)_3]_n$, устойчивы до 900—1000°С и используются в качестве лазерных материалов.

Ортофосфаты $ЭРО_4$ плавятся выше 2000°С, не растворяются в воде. Их получают гидротермальным синтезом из оксидов РЗЭ(III) и H_3PO_4 выше 300°С; используют в качестве специфических люминофоров и активаторов люминесценции.

Кислые ортофосфаты (дигидроортофосфаты) $Э(H_2PO_4)_3 \cdot xH_2O$, где $x = 2$ или 3, в воде гидролизуются, а при нагревании превращаются в метафосфаты. Используются как компоненты вяжущих материалов.

Смешанные ортофосфаты РЗЭ, ЩЭ и ЩЗЭ состава $(ЩЭ)_3Э(PO_4)_2$, $(ЩЭ)_3Э_2(PO_4)_3$, $(ЩЗЭ)_3Э(PO_4)_3$ получают твердофазным синтезом из фосфатов соответствующих элементов. Эти сложные ортофосфаты применяются как модификаторы люминесценции и как лазерные материалы.

Ультрафосфаты $ЭР_5O_{14}$ получают, нагревая оксиды РЗЭ с ортофосфорной кислотой выше 500°С. Ультрафосфаты не растворяются в воде, разлагаются при температуре > 900°С, используются как лазерные материалы.

Практически все известные кислородсодержащие кислоты образуют с РЗЭ(III) солеобразные соединения. Из еще не упомянутых соединений этого класса можно отметить **вольфраматы** $Э_2(WO_4)_3$, **молибдаты** $Э_2(MoO_4)_3$, **ниобаты** и **танталаты** $Э(Nb,Ta)O_4$, $Э_3(NbTa)O_7$, $Э(Nb,Ta)_3O_9$, использующиеся как матрицы люминофоров и лазерные материалы.

3.3.2. Галогениды РЗЭ

Известны фториды, хлориды, бромиды и иодиды всех семнадцати РЗЭ. Изучены и используются на практике безводные галогениды $ЭX_3$ и их гидраты $ЭX_3 \cdot nH_2O$.

Галогениды РЗЭ представляют собой соединения с преимущественно ионной связью Э—X, что обусловливает их тугоплавкость и нелетучесть. Так, температура кипения трихлоридов РЗЭ изменяется в ряду $LaCl_3$—$LuCl_3$ от 1710 до 1420°С. Закономерное понижение $T_{кип}$ $ЭCl_3$ по мере уменьшения ионного радиуса $Э^{3+}$ от La до Lu объясняется усилением поляризующего действия в ряду La^{3+}—Lu^{3+} вследствие лантанидного сжатия и возрастанием по этой причине ковалентного вклада в связь Э—X, усиливающего молекулярный характер тригалогенидов. Однако связь Э—X остается преимущественно ионной (табл. 3.5).

Таблица 3.5. **Температура плавления и структурный тип трифторидов РЗЭ**

РЗЭ	$T_{пл}$, °C	Структурный тип, модификация		РЗЭ	$T_{пл}$, °C	Структурный тип, модификация	
		высокотемпературная	низкотемпературная			высокотемпературная	низкотемпературная
Sc	1552	ReO_3	ReO_3	Gd	1232	LaF_3	YF_3
Y	1155	YF_3	YF_3	Tb	1177	LaF_3	YF_3
La	1493	LaF_3	LaF_3	Dy	1157	LaF_3	YF_3
Ce	1430	LaF_3	LaF_3	Ho	1143	LaF_3	YF_3
Pr	1400	LaF_3	LaF_3	Er	1146	Сложная структура	YF_3
Nd	1377	LaF_3	LaF_3	Tm	1158	То же	YF_3
Pm	1410	LaF_3	YF_3	Yb	1162	"	YF_3
Sm	1305	LaF_3	YF_3	Lu	1184	"	YF_3
Eu	1276	LaF_3	YF_3				

Как видно из табл. 3.5, при сохранении для высокотемпературных модификаций $ЭF_3$ в ряду LaF_3—HoF_3 структурного типа LaF_3 [минерал тисонит $(La,Ce)F_3$] наблюдается монотонное понижение $T_{пл}$ на ~350°C, что существенно. Далее от ErF_3 к LuF_3 структурный тип высокотемпературных модификаций сложным образом изменяется, а значения $T_{пл}$ остаются практически постоянными. Если трифториды РЗЭ получают при относительно низкой температуре, то, начиная с прометия, стабильной становится структура типа YF_3. Это объясняет немонотонный ход $T_{пл}$ в ряду NdF_3—PmF_3—SmF_3. Однако затем с ростом атомного номера лантанида при сохранении структурного типа YF_3 тенденция к уменьшению $T_{пл}$ восстанавливается.

Структура тисонита хорошо соответствует модели строения соединений с ионным типом связи катион—анион. Координационное число лантана(III) в тисоните равно 11. Такое высокое КЧ — специфика ионных соединений, ковалентные соединения обычно содержат меньшее число связей, поскольку их строение регламентируется не соотношением размера катиона и аниона, как в ионном соединении, а числом ковалентных связей, зависящим от обычно небольшого числа способных к перекрыванию орбиталей катиона и аниона.

В структуре LaF_3 ион La^{3+} окружают 7 ионов F^-, находящихся от него на расстоянии 2,42—2,48 Å, 2 иона F^- на расстоянии 2,64 Å и 2 иона F^- на расстоянии 3,00 Å. Очевидно, что создание такого окружения La^{3+} возможно только, если каждый ион F^- в LaF_3 принадлежит нескольким ионам La^{3+}. Рентгеноструктурный анализ показал, что бóльшая часть ионов F^- имеет КЧ = 4, меньшая

часть — КЧ = 3. При этом тройная координация F^- осуществляется тремя способами — от почти плоской до отчетливо пирамидальной. Сложная каркасная структура LaF_3, в том числе координационный полиэдр лантана, не поддается простому описанию.

Из табл. 3.5 видно, что простой закономерности в изменении $T_{пл}$ в ряду ScF_3—YF_3—LaF_3 нет. Это не означает, однако, что отсутствует корреляция радиус иона $Э^{3+}$ — тип связи — $T_{пл}$ $ЭF_3$, использованная выше для объяснения закономерного понижения $T_{пл}$ в ряду LaF_3—HoF_3. Отклонение от предсказуемой закономерности, согласно которой значение $T_{пл}$ ScF_3 должно быть самым низким, объясняется изменением структурного типа $ЭF_3$ в ряду ScF_3—YF_3—LaF_3. Если строение YF_3 и LaF_3 сходно (КЧ иона Y^{3+} в YF_3 равно 9), то структура ScF_3 принципиально отлична: структурный тип ReO_3 подразумевает октаэдрическое окружение Sc^{3+} ионами F^-, каждый из которых имеет КЧ = 2, т. е. принадлежит только двум ионам Sc^{3+}. Таким образом, структура ScF_3 значительно ближе к структуре ковалентных молекулярных соединений, проще и симметричнее, чем структура YF_3 и LaF_3. Понятно поэтому, что простой зависимости $T_{пл}$ от радиуса РЗЭ(III) в ряду ScF_3—YF_3—LaF_3 ожидать нельзя.

В рядах других галогенидов РЗЭ рассмотренная зависимость также наблюдается, но только на тех участках ряда галогенидов, где сохраняется постоянство структурного типа. Так, трихлориды ряда $LaCl_3$—$GdCl_3$ имеют один и тот же структурный тип (UCl_3), КЧ = 9, каркасная структура — трехшапочная тригональная призма, и в этом ряду $T_{пл}$ закономерно уменьшается ($LaCl_3$ — 862°C, $GdCl_3$ — 582°C). В то же время у хлоридов тяжелых лантанидов со структурным типом YCl_3 (слоистая структура, ион Y^{3+} располагается по одну сторону от ионов Cl^-), зависимость $T_{пл}$ от ионного радиуса $Э^{3+}$ в ряду $TbCl_3$ (528°C) — $LuCl_3$ (925°C) противоположна отмеченной выше для трихлоридов легких лантанидов со структурой типа UCl_3. Это может быть связано с несимметричным окружением $Э^{3+}$ ионами Cl^- в хлоридах, имеющих слоистую структуру типа YCl_3.

Однако закономерность, диктуемая теорией поляризации с учетом лантанидного сжатия, выполняется, если рассматривать зависимость от радиуса $Э^{3+}$ не $T_{пл}$, а $T_{кип}$. Так, $T_{кип}$ $LuCl_3$ составляет 1420°C, что на 300°C ниже, чем у $LaCl_3$, как и следовало ожидать: разрушение при плавлении кристаллической структуры галогенидов упрощает их строение и поляризационные эффекты приобретают большее значение, чем упаковочные отношения в кристаллах.

Интересно, что $T_{кип}$ $ScCl_3$ может быть определена только под давлением (967°C), так как в обычных условиях $ScCl_3$ при нагревании подвергается сублимации, минуя стадию плавления. Сам факт легкой сублимации $ScCl_3$ говорит в пользу молекулярной структуры хлорида этого самого легкого и самого "маленького" из РЗЭ, что подтверждает правильность прогнозируемого роста ковалентного вклада в связь $Э^{3+}$—X^- по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ(III).

Состав **гидратированных галогенидов** $ЭX_3 \cdot nH_2O$ зависит от природы РЗЭ, галогена и от условий кристаллизации. Например, для хлоридов РЗЭ известны моногидраты $ЭCl_3 \cdot H_2O$, тригидраты $ЭCl_3 \cdot 3H_2O$, пентагидраты $ЭCl_3 \cdot 5H_2O$, гексагидраты $ЭCl_3 \cdot 6H_2O$ и гептагидраты $ЭCl_3 \cdot 7H_2O$. Гидратированные фториды РЗЭ плохо растворимы в воде, а хлориды, бромиды и иодиды хорошо, что делает удобным их применение в гидрометаллургических процессах.

Для **получения галогенидов РЗЭ в водных растворах** чаще всего используют реакции взаимодействия оксидов, гидроксидов, а также РЗМ с соответствующими галогеноводородными кислотами:

$$Э(OH)_3 + 3HX = ЭX_{3(р\text{-}р)} + 3H_2O,$$
$$Э_2O_3 + 6HX = 2ЭX_{3(р\text{-}р)} + 3H_2O,$$
$$2Э + 6HX = 2ЭX_{3(р\text{-}р)} + 3H_2\uparrow.$$

Упаривание водных растворов $ЭX_3$ приводит к выделению в твердую фазу кристаллогидратов $ЭX_3 \cdot nH_2O$.

Для технологических целей важное значение имеет **получение безводных галогенидов РЗЭ(III)** из соответствующих гидратированных галогенидов. Безводные $ЭX_3$ используются, в частности, для получения РЗМ путем электролиза расплава $ЭX_3$ и металлотермическим методом. Из безводных галогенидов $Э^{III}$ только фториды можно синтезировать путем простого обезвоживания соответствующих гидратов при нагревании:

$$ЭX_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{t^\circ} ЭX_3 + nH_2O\uparrow.$$

При этом фториды в наименьшей степени подвергаются гидролизу, примесь оксофторидов в обезвоженных фторидах невелика. Чтобы получить очень чистые безводные фториды РЗЭ, предпочтительнее перевести фториды во фтораммонийные комплексы с последующим их термическим разложением в инертной атмосфере при 400—450°С:

$$(NH_4)_3ЭF_6 = 3NH_3\uparrow + 3HF\uparrow + ЭF_3.$$

Гидратированные хлориды, бромиды и иодиды РЗЭ(III) при нагревании сильно гидролизуются, превращаясь в оксогалогениды. Однако и из таких гидратированных галогенидов можно получить безводные соединения, если нагревание $ЭX_3 \cdot nH_2O$ проводить в атмосфере соответствующего галогеноводорода, например:

$$ЭCl_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{HCl} ЭCl_{3(к)} + nH_2O.$$

Атмосфера галогеноводорода необходима для смещения влево равновесия гидролиза

$$ЭCl_3 \cdot nH_2O \rightleftarrows ЭCl_2(OH) \cdot (n-1)(H_2O) + HCl.$$

Вместо паров галогеноводорода в реакцию обезвоживания гидратов галогенидов РЗЭ можно вводить вещества, выделяющие галогеноводород при термолизе или гидролизе. В частности, кристаллогидраты $ЭX_3 \cdot nH_2O$ рекомендуется смешивать с хлоридом аммония, который при нагревании диссоциирует, выделяя газообразный HCl, необходимый для подавления гидролиза галогенида.

Получить безводные галогениды можно не только обезвоживанием их гидратов, но и прямым синтезом по реакции

$$2Э^0 + 3X_2 = 2ЭX_3.$$

В промышленности безводные галогениды обычно получают путем галогенирования оксидов РЗЭ в присутствии углерода (графит, кокс, активированный уголь)

$$Э_2O_3 + 3X_2 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2ЭX_3 + 3CO\uparrow.$$

В этой реакции, используемой в технологии различных элементов-металлов для синтеза безводных галогенидов, углерод играет важную роль: он связывает кислород, вытесняемый галогеном из оксида, и тем самым делает галоген более конкурентоспособным по отношению к кислороду.

Применение безводных галогенидов РЗЭ весьма разнообразно. Уже упомянуто использование $ЭX_3$ в металлургии РЗМ. Кроме того, фториды $ЭF_3$ применяют как компоненты люминофоров и лазерных материалов, а также как добавки для улучшения светимости углей в кинопроекционных установках. Безводные фториды La, Ce и Nd — компоненты специальных стекол, LaF_3 — компонент фторселективных электродов и носитель плутония(III) при его отделении от урана. Принципиальное значение имеет использование фторидов как компонентов стекловолокна с рекордно низким значением оптических потерь (оптические средства связи).

Очень важное, хотя и малотоннажное применение нашли безводные иодиды РЗЭ в "галогенных" лампах, в которых достигается чрезвычайно высокая светимость. Нити накаливания в них не перегорают, несмотря на раскаливание до очень высокой температуры: они "самозалечиваются" благодаря самовозобновляющейся диссоциации и образованию летучих иодидов вольфрама WI_x (см разд. 6.3.2.2).

3.3.3. Гидриды РЗЭ

Все РЗМ при непосредственном взаимодействии с газообразным водородом образуют гидриды $ЭH_2$ и $ЭH_3$.

Тригидриды всех РЗЭ и **дигидриды** EuH_2 и YbH_2 построены из ионов и проявляют свойства солеобразных соединений. Как и в гидридах ЩЭ и ЩЗЭ, в тригидридах РЗЭ водород находится

в форме гидрид-иона H^-. Будучи соединениями с ионным типом связи, гидриды РЗЭ являются тугоплавкими веществами, однако в обычных условиях *расплавить $ЭH_3$ без разложения не удается.* Например, YH_3 (кристаллы имеют синий цвет), благодаря дефектам кристаллической структуры), разлагается при 900°С.

Гидриды РЗЭ гидролизуются водой (особенно быстро при нагревании), растворяются в минеральных кислотах:

$$2ЭH_3 + 6H_2O = 2Э(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow.$$
$$2ЭH_3 + 6HCl = 2ЭCl_3 + 3H_2\uparrow.$$

Большая часть соединений состава $ЭH_2$ (кроме уже упомянутых EuH_2 и YbH_2) относятся к числу "металлоподобных" гидридов. В них сохраняется связь Э—Э, благодаря чему они имеют металлические свойства, в частности, электропроводность. Гидриды $ЭH_2$ образуются по реакции $Э + H_2 = ЭH_2$ в мягких условиях — при комнатной температуре и обычном давлении.

Гидриды EuH_2 и YbH_2 имеют свойства солеобразных соединений, в частности, они окрашены в цвет, обычный для гетероатомных производных РЗЭ(III) . Неспособность Eu и Yb образовывать металлоподобные гидриды связана с инертностью заполненной наполовину у Eu (f^7) и целиком у Yb (f^{14}) электронной 4*f*-оболочки, что приводит к разрушению связи Э—Э после образования связей $Э^{3+}$—H^- путем перехода $6s^2$-электронов Eu^0 и Yb^0 к атому водорода.

Синтез ионных гидридов сопряжен с рядом трудностей: при взаимодействии $2Э + 3H_2 = 2ЭH_3$ на поверхности РЗМ образуется плотная пленка $ЭH_3$, затрудняющая дальнейшее гидрирование, поэтому необходимо использовать водород при повышенном давлении, а металл расплавлять под слоем высококипящего органического вещества для исключения окисления металла. В таких условиях пленка гидрида немешает протеканию гидрирования. Особенно трудно получить стехиометрический тригидрид лантана. Даже при 700°С и давлении H_2 20 атм полнота гидрирования не достигается — получается гидрид состава $LaH_{2,5}$.

Гидриды некоторых РЗЭ, в частности YH_3, **применяют** в качестве замедлителей и отражателей нейтронов в ядерных реакторах, работающих на промежуточных или на тепловых нейтронах, а также используют как добавки при спекании в порошковой металлургии и как предшественники при получении порошкообразного металлического иттрия.

3.3.4. Другие бинарные соединения РЗЭ

Для всех РЗЭ известны **"полуторные" сульфиды $Э_2S_3$**, а также **моносульфиды ЭS и дисульфиды $ЭS_2$**. Все они — тугоплавкие вещества ($T_{пл} \approx 2000$°С). $Э_2S_3$ образуются при взаимодействии оксидов

или оксалатов РЗЭ с сероводородом при 1000—1300°С, а ЭS и $ЭS_2$ — спеканием серы с $Э_2S_3$ (600—1400°С). Сульфиды РЗЭ нерастворимы в воде, разлагаются кислотами, обладают полупроводниковыми свойствами и электропроводностью при высоких температурах, могут применяться как огнеупорные материалы в производстве прецизионных сплавов.

Практическое значение как кристаллические матрицы люминофоров имеют **оксосульфиды $Э_2O_2S$**. Их получают взаимодействием $Э_2O_3$ и $Э_2S_3$ при 1350°С в вакууме, а также восстановлением оксосульфатов РЗЭ(III) водородом при 700°С. Оксосульфиды $Э_2O_2S$ термически устойчивы — не разлагаются до 2000°С, не растворяются в воде, но разлагаются минеральными кислотами.

Производные РЗЭ и тяжелых халькогенов Se и Te также известны, но они не получили пока практического применения.

Нитриды состава ЭN образуются в условиях прямого синтеза (900—1000°С) и представляют собой тугоплавкие вещества. Например, нитрид скандия ScN (синего цвета) плавится при 2600°С и рассматривается как перспективный материал для изготовления термоэлектронных преобразователей. Нитрид скандия является полупроводником *n*-типа. Однако среди ЭN других РЗЭ есть и диэлектрики — соединения с ионной связью, а также металлоподобные соединения. Многие из них окрашены (голубой, красный, коричневый цвет) из-за дефектности кристаллической структуры.

Фосфиды ЭР мало изучены. Они, как и нитриды, кристаллизируются в структурном типе NaCl, разлагаются водой.

Из **карбидов** наиболее известен карбид скандия ScC, представляющий собой черные кристаллы ($T_{пл}$ = 1800°С) высокой твердости. Его получают (аналогично карбиду кальция) восстановлением Sc_2O_3 углеродом при 2000°С в инертной атмосфере или вакууме, а также прямым синтезом. Карбид ScC перспективен как компонент высокотвердых металлокерамических сплавов.

Известен и карбид Sc_4C_3 темно-серого цвета. Карбиды других РЗЭ имеют состав $ЭC_2$, $Э_2C_3$(La—Ho) и $Э_3C$(Sm—Lu). Карбиды $ЭC_2$ — тугоплавкие кристаллические вещества желтого цвета, разлагающиеся водой с выделением ацетилена и водорода.

Наиболее изучены **гексабориды $ЭB_6$**. Окраска их характерна для соединений с дефектной структурой: LaB_6 — пурпурно-фиолетовый, EuB_6 — темно-серый, YbB_6 — черный, гексабориды остальных РЗЭ — синие или сине-фиолетовые. Гексабориды $ЭB_6$ тугоплавки: $T_{пл}$ = 2000÷2500°С для различных РЗЭ. С водой $ЭB_6$ не взаимодействуют, не растворяются даже в горячих разбавленных кислотах. Получают $ЭB_6$ прямым синтезом или взаимодействием $Э_2O_3$ с бором в инертной атмосфере.

Бориды $ЭB_6$ являются компонентами материалов катодов мощных электронных приборов. Гексабориды Sm, Eu,Gd, Dy, обладающие большим сечением захвата нейтронов, входят в состав

регулирующих стержней атомных реакторов. Самые мощные поглотители нейтронов — соединения Gd — имеют сечение захвата 44000 барн. Борид CeB_6 — огнеупорный материал, устойчивый в нейтральной и восстановительной атмосфере.

3.4. Химия соединений РЗЭ(II)

Уже упоминалось, что наиболее устойчивые соединения РЗЭ со степенью окисления +2 образуются в случае Eu, Yb и Sm (см. разд. 3.1.2). Это связано с большой стабильностью оболочек $4f^7$ (Eu), $4f^{14}$ (Yb) и $4f^6$ (Sm), обнажающихся у ионов $Э^{2+}$ после отщепления наружных $6s^2$-электронов. Тулий и неодим, имеющие соответственно почти завершенную $4f^{14}$-оболочку ($4f^{13}$) и почти наполовину заполненную $4f^7$-оболочку ($4f^5$), также могут быть стабилизированы в степени окисления +2 (Ю. М. Киселев, МГУ).

Изучение свойств соединений РЗЭ(II) затруднено быстро протекающим окислением до РЗЭ(III). Однако очевидно, что все соединения РЗЭ(II) являются более ионными, чем аналогичные соединения РЗЭ(III).

Соединения РЗЭ(II) **получают**, в частности, при электролизе водных растворов солей РЗЭ(III), обычно ацетатов. В качестве катода используют металлическую ртуть, анодом служит инертный в условиях опыта металл (Pt, Ni). На катоде получается амальгама РЗЭ, т. е. сплав металлической ртути и РЗМ (Э/Hg), на аноде выделяется кислород из воды. После прекращения электролиза амальгаму РЗМ разлагают, действуя на нее раствором неокисляющей кислоты (уксусной или соляной), например:

$$Э/Hg + 2HCl = ЭCl_2 + H_2\uparrow + Hg.$$

В растворе ионы $Э^{2+}$ очень быстро окисляются, поэтому их обычно стабилизируют, переводя в состав малорастворимых соединений (стабилизация за счет энергии кристаллической структуры). Так, если к раствору $EuCl_2$ добавить H_2SO_4, то выпадает плохо растворимый осадок сульфата европия(II) красно-коричневого цвета:

$$EuCl_2 + H_2SO_4 = EuSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Отделенный от маточного раствора осадок медленно (по сравнению с раствором) окисляется кислородом воздуха, переходя в почти бесцветное (бледно-розовое) соединение Eu^{III}. Аналогичные твердые соединения Yb^{II} и Sm^{II} окисляются на воздухе за минуты.

Можно получить соединения РЗЭ(II) не только электролитическим восстановлением, но и действием на водные растворы солей Eu, Sm, Yb амальгамой ЩМ, а также по металлотермической реакции, протекающей при высокой температуре (~1000°C):

$$2ЭCl_3 + Ca = 2ЭCl_2 + CaCl_2, \qquad \text{где } Э = Eu, Yb, Sm.$$

Для остальных РЗЭ кальцийтермия приводит к более глубокому восстановлению (до металлического состояния):

$$2ЭCl_3 + 3Ca = 2Э + 3CaCl_2.$$

Формально можно считать производными РЗЭ(II) **дигалогениды стехиометрического состава $ЭX_2$**, полученные для всех РЗЭ по реакции РЗМ с соответствующим $ЭX_3$. Например, известны дииодиды $ЭI_2$, образующиеся по реакции $Э + 2ЭI_3 = 3ЭI_2$. Однако только в дигалогенидах Eu, Yb, Sm, Tm и Nd можно обнаружить катионы $Э^{2+}$. Остальные РЗЭ в дигалогенидах остаются трехвалентными благодаря сохранению связи Э—Э. Такие дигалогениды окрашены (в отличие от EuX_2, YbX_2, SmX_2) в черный цвет, имеют металлический блеск и в этом отношении сходны с металлоподобными гидридами $ЭH_2$ (см. разд. 3.3.3).

Восстановление РЗЭ(III) до РЗЭ(II) используют в технологии для отделения Sm, Eu и Yb от трудно восстанавливающихся соседей по ряду РЗЭ.

3.5. Химия соединений РЗЭ(IV)

Если степень окисления +2 легче всего проявляют те РЗЭ, у которых завершен, заполнен наполовину или почти заполнен 4*f*-подуровень, то степень окисления +4 наиболее характерна для РЗЭ, у которых 4*f*-подуровень (или его вторая половина) только начинает заполняться. Сильнее всего стремление потерять *f*-электроны, находящиеся на еще не стабильной 4*f*-оболочке, выражено у церия. Образуя ион Ce^{4+} ($4f^0$), Ce^0 теряет все свои *f*-электроны. Вполне доступны для изучения и практического использования оксиды и фториды церия(IV), а также празеодима(IV) и тербия(IV): PrO_2, PrF_4, TbO_2, TbF. Известны некоторые соединения неодима(IV) и диспрозия(IV), но они очень неустойчивы даже при стабилизации во фторидных комплексах $(ЩЭ)_3ЭF_7$: быстро восстанавливаются до степени окисления +3.

Принцип стабилизации РЗЭ в высшей степени окисления +4 является частным случаем общего способа стабилизации неустойчивых высших степеней окисления для всех неорганических соединений с преобладающе ионным типом связи катион—анион: *наибольшей устойчивостью обладают соединения элементов-металлов в высшей степени окисления в тех случаях, когда размеры аниона малы, а плотность его заряда велика.* Таким условием отвечают прежде всего анионы наиболее электроотрицательных элементов — фтора и кислорода. Именно в кислородных соединениях и во фторидах (простых и комплексных) достигается наивысшая степень окисления элементов-металлов. Примеров таких соединений много — это NpO_4^-, PuO_4^-, Ag_2O_2, в случае РЗЭ — это PrO_2, TbO_2, Cs_3PrF_7 и т. д.

Кроме оксидов CeO_2, PrO_2, TbO_2, содержащих РЗЭ(IV), известны смешанно-валентные оксиды Pr_6O_{11}, Tb_7O_{12} и др., получаемые, в частности, при прокаливании оксалатов Pr^{III} и Tb^{III} при 900°С в атмосфере воздуха. "Цераты" — сложные оксиды типа (Ba, Sr)CeO_3, которые в определенном смысле являются аналогами фторокомплексов РЗЭ(IV) типа Cs_3CeF_7, тоже перспективны для стабилизации РЗЭ(IV).

Образование цератов типа Cs_2CeO_3 иногда рассматривают как проявление амфотерности соединениями церия(IV). Действительно, ион Ce^{4+} имеет достаточно большую плотность положительного заряда, чтобы проявлять свойства более сильного комплексообразователя, чем ионы $Э^{3+}$, и, как следствие, образовывать оксоанионы CeO_3^{2-}, т. е. проявлять амфотерные свойства.

Необходимым условием получения соединений, содержащих тот или иной элемент-металл в высшей степени окисления, является не только правильный *выбор стабилизирующего аниона*, но и *использование сильного окислителя*, способного преодолеть стремление катиона $Э^{n+1}$ удержать свой электрон (что препятствует его переходу в состояние $Э^{n+}$). Этот выбор осложняется иногда тем, что окислитель проявляет максимальную окислительную способность в условиях, когда предполагаемый продукт окисления недостаточно стабилен.

Примером правильного выбора фторокислителя при синтезе тетрафторида празеодима PrF_4 может служить (В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, МГУ) использование в качестве окислителя фторида криптона KrF_2. Самый высокий выход тетрафторида празеодима был достигнут при фторировании фторидом криптона диоксида празеодима. Дифторид криптона очень неустойчив и уже при комнатной температуре генерирует атомы фтора — сильнейшие из окислителей. Под его воздействием PrO_2 превращается в PrF_4. Из-за относительно низкой температуры для полного превращения PrO_2 в PrF_4 требуется несколько суток.

Еще более стабильными соединениями РЗЭ(IV), чем оксиды $ЭO_2$ и тетрафториды $ЭF_4$, оказались анионные фторидные (а иногда и хлоридные) комплексы. Фторокомплексы состава $Cs_3[ЭF_7]$ получены даже для неодима и диспрозия, "простые" фториды которых состава $ЭF_4$ пока не удалось синтезировать. Более того, получен хлоридный комплекс $Cs_2[CeCl_6]$, хотя церий(IV) совершенно неустойчив в форме тетрахлорида $CeCl_4$: ион Cl^- менее электроотрицателен, чем ионы F^- и O^{2-}, поэтому менее успешно противостоит окислительному действию церия(IV).

В чем причина большей стабильности Ce^{IV} и других РЗЭ(IV) в галогенидных комплексах, нежели в тетрагалогенидах? Почему внешнесферный катион в галогенидных комплексах должен иметь большие размеры?

Чтобы ответить на эти вопросы, сравним структуру CeF_4 и $Cs_3[CeF_7]$ Тетрафторид церия CeF_4 кристаллизуется по типу UF_4, координационный полиэдр це-

рия(IV) состоит из восьми ионов фтора и представляет собой архимедову антипризму с расстояниями Ce—F, равными 2,23—2,35 Å. При этом все ионы F^- выполняют мостиковую функцию — принадлежат двум ионам Ce^{4+}. Фторокомплекс $Cs_3[CeF_7]$ кристаллизуется по типу $(NH_4)_3ZrF_7$, координационный полиэдр церия(IV) состоит из семи "собственных" (т. е. концевых немостиковых) ионов фтора и представляет собой пентагональную бипирамиду. Расстояния Ce—F в таком полиэдре значительно короче, чем в тетрафториде: 2,11—2,16 Å (минимальное). Анионы $[CeF_7]^{3-}$ изолированы друг от друга объемистыми катионами Rb^+, Cs^+ или другими большими однозарядными катионами.

Таким образом, строение CeF_4 и $Cs_3[CeF_7]$ существенно различается. Первое соединение имеет каркасную структуру, второе — островную. Связи Ce—F—Ce в CeF_4 возникают в результате координационной ненасыщенности Ce^{IV} в гипотетической островной структуре CeF_4 (если принять, что стехиометрическая и структурная формулы CeF_4 эквивалентны). Поскольку расстояния Ce—F в CeF_4 длиннее, чем в $[CeF_7]^{3-}$, можно предположить, что бóльшая энергия связи Ce—F в комплексном анионе $[CeF_7]^{3-}$ является основной причиной большей термодинамической устойчивости фторокомплексов (островная структура) РЗЭ(IV) по сравнению с тетрафторидами (каркасная структура).

Наложение кулоновского и ковалентного взаимодействий в неорганических кристаллах часто определяет самую возможность существования соединения, содержащего неустойчивые ионы РЗЭ(IV). В частности, в упомянутом выше гексахлороцерате $Cs_2[CeCl_6]$ вклад ковалентного взаимодействия очень велик, благодаря "мягкости" иона Cl^-. Полуэмпирический квантово-химический расчет (с учетом данных оптической спектроскопии) показал, что эффективный заряд на атоме Ce^{IV} не превышает +1,8 Значительное перекрывание орбиталей церия и хлора в изолированном анионе $CeCl_6^{2-}$ объясняет возможность сосуществования сильного окислителя Ce^{IV} и сильного восстановителя Cl^- в одном соединении· ионов Ce^{4+} и Cl^- как таковых в $CeCl_6^{2-}$ по существу нет. Они в процессе взаимодействия видоизменили свои электронные оболочки, и, хотя необратимого переноса электрона с Cl^- на Ce^{4+} не произошло, благодаря перераспределению электронов установилась стабильная система.

Упомянутые выше оксиды и фториды РЗЭ(IV) представляют собой твердые соединения, где ионы $Э^{4+}$ стабилизированы энергией кристаллической структуры. При попытке перевести твердые соединения РЗЭ(IV) в раствор во всех случаях, кроме соединений Ce^{IV}, происходит восстановление $Э^{4+} \rightarrow Э^{3+}$ по реакции

$$2Э^{4+} + 2H_2O = 2Э^{3+} + 2H^+ + H_2O_2.$$

Поэтому для стабилизации в водных растворах соединений РЗЭ(IV) используют комплексообразование: окружают ионы $Э^{4+}$ лигандами, более устойчивыми к окислению, чем вода, что увеличивает время жизни РЗЭ(IV) в водных растворах. Наибольшие успехи достигнуты при стабилизации церия(IV). Менее устойчивые в окислительно-восстановительном отношении соединения Pr^{IV}, Tb^{IV} и особенно Nd^{IV}, Dy^{IV} надежно стабилизировать комплексообразованием в растворах не удается. Познакомимся поэтому с соединениями РЗЭ(IV) на примере вполне устойчивых производных церия — одного из наиболее распространенных и доступных РЗЭ.

"Доступность" церия определяется тем, что он в 3000 раз дешевле, например, тулия той же чистоты; это определяется не только значительно большей распространенностью церия, но и большей простотой выделения препаратов церия в индивидуальном состоянии. Это связано с легкостью перехода $Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV}$ (в не слишком кислой среде даже под действием кислорода воздуха). Большинство других РЗЭ в таких условиях не окисляются.

Поскольку соединения Ce^{IV} сильно отличаются по свойствам от соединений Ce^{III} и других РЗЭ(III), его в окисленном состоянии легко отделить от суммы остальных РЗЭ(III). Этим свойством церия широко пользуются в технологии и при анализе РЗЭ. Если подействовать на бесцветный раствор $CeCl_3$ раствором NaOH, выпадает осадок белого цвета — гидроксид $Ce(OH)_3$, который при стоянии становится желто-бурым вследствие быстро протекающего в *щелочной среде* окисления Ce^{III} кислородом воздуха:

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ce(OH)_4.$$

Гидроксид $Ce(OH)_4$, или **$CeO_2 \cdot xH_2O$**, обладает намного менее основными свойствами и значительно хуже растворим в кислотах, чем $Ce(OH)_3$: ионный радиус Ce^{4+} (0,87 Å) заметно меньше ионного радиуса Ce^{3+} (1,01 Å).

Гидроксид $Ce(OH)_4$ (желтого цвета) не следует путать с коричнево-красным пероксидным соединением Ce^{IV}, которое выпадает в осадок в аммиачной среде в присутствии H_2O_2. Возможный состав этого плохо растворимого осадка, используемого для качественного обнаружения малых количеств церия, можно представить формулой $Ce(OH)_{4-x}(OOH)_x \cdot yH_2O$.

Из-за слабо выраженных основных свойств $Ce(OH)_4$ **соли Ce^{IV}** (они окрашены в оранжевый цвет) очень *сильно гидролизуются* и существуют в растворимой форме только в подкисленных растворах. Гидролиз солей Ce^{IV} и осаждение $Ce(OH)_4$ начинаются уже в сильнокислых средах при pH ≈ 1, тогда как гидроксиды даже наименее основных РЗЭ(III), например Lu, осаждаются только при pH ⩾ 6,5. Самый основной из РЗЭ(III) лантан осаждается в виде $La(OH)_3$ лишь при pH ≈ 8.

Так как гидроксид Ce^{IV} выпадает в существенно более кислой среде, чем гидроксиды РЗЭ(III), дробное осаждение гидроксидов используют для выделения Ce^{IV} из суммы РЗЭ. Поскольку церий зачастую составляет более 50% от всей суммы РЗЭ, то, выделив его, существенно упрощают процедуру разделения оставшейся смеси.

Поступают, например, следующим образом. В кислый раствор, содержащий смесь солей РЗЭ(III), вводят окислитель [$KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и др.], переводящий Ce^{III} в Ce^{IV}; раствор окрашивается в оранжевый цвет из-за присутствия солей Ce^{IV}. Затем, барботируя через раствор солей Ce^{IV} и РЗЭ (III) газообразный NH_3, постепенно повышают pH раствора. Выпадающий в кислой среде осадок $Ce(OH)_4$ отделяют и потом, резко повышая pH, осаждают в виде гидроксидов оставшиеся в растворе РЗЭ(III).

Можно также сначала осадить щелочью и аммиаком всю сумму гидроксидов РЗЭ (включая Ce) в виде $Э(OH)_3$ и отфильтрованный осадок гидроксидов оставить на воздухе. Под действием кислорода воздуха $Ce(OH)_3$ перейдет в $Ce(OH)_4$. Если теперь обработать осадок гидроксидов разбавленной HNO_3, то осадок более сильного основания $Э(OH)_3$ растворится первым, а $Ce(OH)_4$ останется в осадке и, таким образом, церий будет отделен от суммы РЗЭ(III).

Самым обычным водорастворимым соединением церия(IV) является гексанитрат церия и аммония $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, который можно рассматривать как анионный нитратный комплекс. Это ярко-оранжевое вещество кристаллизуется из азотнокислых растворов Ce^{IV} в присутствии избытка NH_4NO_3, например:

$$Ce(OH)_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 = (NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]\downarrow + 4H_2O.$$

Гексанитрат церия(IV) и аммония выпадает в осадок в форме хорошо образованных кристаллов, легко отделяемых фильтрованием от маточного раствора, и может быть перекристаллизован из разбавленной азотной кислоты для получения соединений церия высокой чистоты.

Церий(IV), будучи более сильным комплексообразователем, чем церий(III), образует достаточно прочные КС со всеми известными моно- и полидентатными лигандами, в том числе с комплексонами и β-дикетонами.

Оксиды РЗЭ с большим содержанием CeO_2 (так называемый "полирит") широко **используют** в качестве полирующих порошков для шлифовки стекол. По своим полирующим свойствам полирит во много раз превосходит крокус (шлифующее средство на основе Fe_2O_3).

3.6. Комплексные соединения РЗЭ

Долгое время считалось, что РЗЭ не способны к комплексообразованию из-за отсутствия орбиталей, которые центральный ион РЗЭ(III), а также РЗЭ(II) и РЗЭ(IV) могли бы предоставить лиганду для образования донорно-акцепторных связей (ковалентной природы). Координация лигандов центральным ионом РЗЭ за счет ион-дипольного взаимодействия также не рассматривалась как эффективная (ионные комплексы), поскольку радиус ионов $Э^{3+}$ довольно велик, следовательно, плотность положительного заряда и поляризующее действие малы.

Действительно, $Э^{III}$ подобно Ca^{II} (см. разд. 2.4) образуют с обычными (монодентатными) лигандами (аммиак, цианид-, нитрат-, сульфат-, тиосульфат-, галогенид-ионы) очень неустойчивые комплексы. В разбавленных растворах эти КС полностью диссоциируют, хотя при концентрировании растворов все же образуются ионные ассоциаты с последующей кристаллизацией двойных солей.

Примером **двойных солей** может быть двойной нитрат РЗЭ и магния $2Э^{III}(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$. Эту соль, эффективно

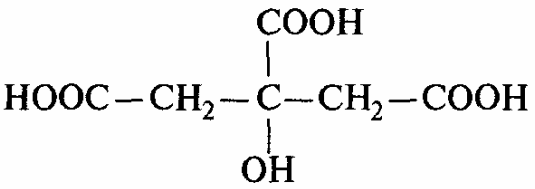
используемую для разделения смесей РЗЭ цериевой подгруппы (Pr—Nd—Sm) (см. разд. 3.7), можно представить в виде нитратного комплекса $[Mg(OH_2)_6]_3[Э^{III}(NO_3)_6(OH_2)_6]_2$.

Другая двойная соль — нитрат РЗЭ(III) и аммония $Э(NO_3)_3 \cdot 3NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ — эффективна при дробной кристаллизации для отделения лантана от суммы РЗЭ и для очистки лантана (см. разд. 3.8.1). К классу двойных солей принадлежат и используемые на практике для разделения смесей РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы двойные сульфаты состава $Э_2^{III}(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Несмотря на пессимистические прогнозы теории, в середине XX века было обнаружено, что РЗЭ все же способны образовывать устойчивые КС, но лишь с **полидентатными лигандами**. В результате образования сразу нескольких координационных связей центрального атома (или иона) с таким лигандом возникают клешневидные кольца (циклы), поэтому эти КС называют **клешневидными**, или **хелатными**.

Среди хелатных соединений РЗЭ раньше других стали известны цитратные комплексы — соединения РЗЭ с остатками лимонной кислоты, выступающими в качестве лигандов.

Лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (или $H_3[C_6H_5O_7]$) является трехосновной и имеет строение



Ее кратко обозначают формулой H_3Cit.

Лимонная кислота может быть тридентатным лигандом, если каждая из трех ее карбоксильных групп координируется центральным ионом только через один атом кислорода; тетрадентатным лигандом, если координируется еще и атом кислорода гидроксильной группы (обычно без отщепления протона), и, наконец, максимально гептадентатным лигандом, когда катион элемента-металла координирует и кислород гидроксильной группы и оба кислородных атома каждой карбоксильной группы (т. е. каждая группа COO^- проявляет бидентатность).

Ионы РЗЭ(III) образуют с H_3Cit в зависимости от условий синтеза КС различного состава. Лучше других изучены моноцитраты $[ЭCit] \cdot xH_2O$ и дицитраты $(ЩЭ)_3[ЭCit_2] \cdot yH_2O$. Моноцитраты плохо растворимы. Однако при избытке лиганда — аниона Cit^{3-}, вводимого в раствор обычно в виде Na_3Cit, комплекс $[ЭCit] \cdot xH_2O$ растворяется, переходя в хорошо растворимый дицитрат:

$$[ЭCit]_{тв} + Na_3Cit \rightleftarrows Na_3[ЭCit_2]_{р\text{-}р}.$$

Это явление долгое время считалось доказательством комплексной природы дицитрата (в отличие от моноцитрата, низкая растворимость которого рассматривалась как доказательство его "простого", т. е. некомплексного, строения).

Сейчас установлено, что при образовании полилигандных комплексов $ЭL_x$ первый лиганд L, присоединенный ионом $Э^{x+}$, как правило, координируется центральным ионом прочнее, чем второй, третий и т. д. Поэтому можно ожидать, что в комплексных цитратах РЗЭ первый лиганд Cit^{3-} будет связан ионом $Э^{3+}$ сильнее, а второй лиганд Cit^{3-} слабее, поскольку уже первый анион Cit^{3-} в значительной мере нейтрализует заряд центрального иона. Действительно, определение констант устойчивости цитратов РЗЭ показало, что значения pK_1 (присоединение первого иона Cit^{3-}) больше pK_2. Так, логарифмы последовательных $K_{уст}$ цитратов одного из типичных РЗЭ цериевой подгруппы — неодима — имеют следующие значения:

$$\lg K_1([NdCit]^0 = \lg([NdCit]/[Nd^{3+}][Cit^{3-}] = 5{,}73,$$

$$\lg K_2 = \lg([NdCit_2^{3-}]/[NdCit][Cit^{3-}]) = 4{,}4.$$

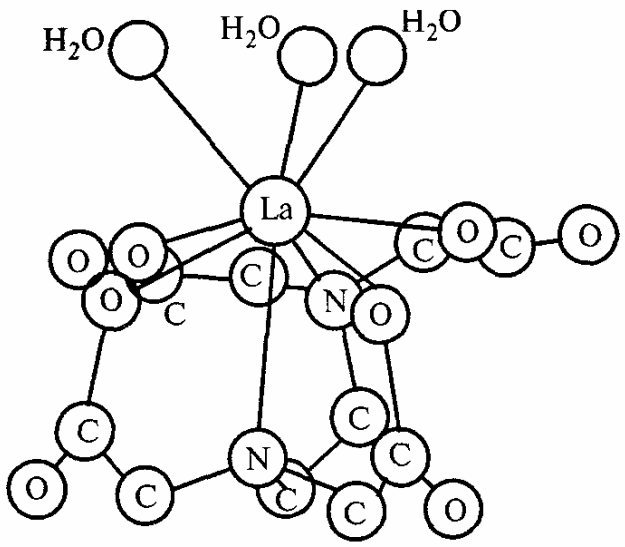
Низкая растворимость моноцитрата РЗЭ не обусловлена малой устойчивостью этого комплекса: именно первый координируемый ион Cit^{3-} связывается ионом $Э^{3+}$ прочнее, чем второй. Причина низкой растворимости заключена в цепочечной структуре $[ЭCit]\cdot xH_2O$, возникающей из-за дефицита лигандов в системе При этом надо иметь в виду, что, благодаря большому ионному радиусу и ионной природе связей РЗЭ(III) — лиганд, вокруг иона $Э^{3+}$ может разместиться большое число донорных атомов, так как КЧ ионов $Э^{3+}$ цериевой подгруппы часто достигает 10 и даже 12. Поэтому ион Cit^{3-} в моноцитрате для заполнения координационной сферы РЗЭ(III) использует все свои донорные возможности (максимальную дентатность). В результате один ион Cit^{3-} принадлежит сразу нескольким ионам $Э^{3+}$ — образуется *цепочечная структура*. Дицитрат $[ЭCit_2]^{3-}$ содержит по сравнению с моноцитратом избыток лиганда, поэтому имеет *островную структуру*, не образует цепочек и хорошо растворим.

Цитраты были первыми КС, использованными для разделения смесей РЗЭ методом ионного обмена.

Сейчас метод ионообменной хроматографии наряду с экстракционным методом (см. разд. 3.8.3) широко используется для практического разделения смесей РЗЭ и очистки как радиоактивных изотопов (индикаторные, невесомые количества), так и больших количеств нерадиоактивных РЗЭ, хотя вместо лимонной кислоты в качестве полидентатного лиганда обычно применяют более мощные лиганды, прежде всего комплексоны.

Для разделения смесей РЗЭ наиболее эффективны КС, образованные полидентатными лигандами: в сложных соединениях такого рода небольшая разница в величинах ионных радиусов членов семейства РЗЭ как бы умножается, становясь более ощутимой. Дело в том, что полидентатный лиганд, образовавший хелатный комплекс с РЗЭ, испытывает значительное напряжение — молекула органического реагента изгибается, углы между связями и длины связей изменяются. Небольшая разница в ионных радиусах различных РЗЭ отражается на свойствах сложных хелатных комплексов намного сильнее, чем на свойствах "простых" соединений — гидроксидов, нитратов, хлоридов, поэтому такие КС эффективны для разделения.

Наиболее широко используемым комплексом является **этилендиаминтетрауксусная кислота H_4(ЭДТА)** (см. разд. 1.4.2).



XIII

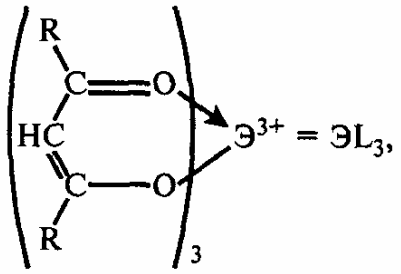
Комплексон H_4(ЭДТА) содержит два донорных атома азота, восемь донорных атомов кислорода и может быть максимально десятидентатным лигандом (если все группы $-COO^-$ бидентатны). КС, образованные комплексонами носят название **"комплексонаты"**. В приведенном фрагменте структуры XIII комплексоната лантана состава $Na[La(ЭДТА)(OH_2)_3] \cdot 5H_2O$ лиганд $(ЭДТА)^{4-}$ шестидентатен, в комплексном анионе $[La(ЭДТА)(OH_2)_3]^-$ он образует вокруг иона La^{3+} полусферу, состоящую из пяти хелатных колец — одного "этилендиаминового" и четырех "глициновых". Еще три места в координационной сфере La^{3+} заняты тремя молекулами воды. Устойчивость такого комплекса велика. Если состав рассматриваемого комплекса (без учета гидратации) обозначить формулой $[La(ЭДТА)]^-$, то его константа устойчивости будет иметь вид

$$K_{уст}([La(ЭДТА)]^-) = [La(ЭДТА)^-]/([La^{3+}][ЭДТА^{4-}]) \approx 10^{15}.$$

Константа устойчивости комплексоната того же стехиометрического состава наиболее тяжелого из лантанидов — лютеция(III) — $K_{уст}([Lu(ЭДТА)]^-) \approx 10^{19}$. Таким образом, разница в величинах $K_{уст}$ при переходе от La к Lu составляет 4 порядка, т. е. комплексонат Lu^{III} в 10 тыс. раз более устойчив, чем комплексонат La^{III}. Очевидно, что рост устойчивости КС в ряду La—Lu связан с лантанидным сжатием: чем меньше радиус иона $Э^{3+}$, тем сильнее ион-дипольное взаимодействие РЗЭ(III)—лиганд.

В 60-х годах XX века были обнаружены **летучие КС редкоземельных элементов**. Это было большой неожиданностью: до этого времени принималось за аксиому, что РЗЭ не могут образовывать ковалентные КС с молекулярной структурой, дающие непрочные кристаллы, которые разрушаются при слабом нагревании с переходом КС в пар.

Среди летучих КС в группе РЗЭ лучше всего изучены **трис-β-дикетонаты** (XIV) — хелатные соединения.



XIV

где R — углеводородный радикал, Э — РЗЭ, L^- — β-дикетонат-ион.

Молекула $ЭL_3$ содержит три хелатных шестичленных цикла, отличающихся высокой устойчивостью. Здесь связь $Э^{3+}—L^-$ является преимущественно ионной, тем не менее соединения $ЭL_3$ имеют молекулярную структуру со слабыми межмолекулярными контактами, характерными для органических малополярных веществ: "ионная часть" молекулы $ЭL_3$ плотно экранируется углеводородными радикалами β-дикетона. Поэтому ионное соединение $ЭL_3$ проявляет заметную летучесть уже при 100—200°С.

Простейшим и самым доступным β-дикетоном, где радикал R = CH_3, является ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$ [сокращенно H(AcAc)]. Однако трисацетилацетонаты РЗЭ состава Э(AcAc) · nH_2O, впервые полученные в начале XX века, оказались нелетучими. Значительно позднее были синтезированы КС, образованные β-дикетонами с объемистыми углеводородными радикалами R. Наиболее высокая летучесть (~200°С, 10^{-2} мм рт. ст.) была зафиксирована у так называемых дипивалоилметанатов (где R — третбутильный радикал $(CH_3)_3C—$), имеющих состав $Э[(CH_3)_3CCOCH{=}COC(CH_3)_3]_3$.

Летучие трисацетилацетонаты РЗЭ впервые были получены на кафедре неорганической химии МГУ Л. И. Мартыненко с сотр. в 1973 г. введением в координационную сферу иона РЗЭ дополнительного лиганда (кислород- или азотдонорного) для полного насыщения координационной сферы КС собственными (не цепочечными) лигандами, что исключает возможность полимеризации, затрудняющей переход КС в фазу пара. Летучими оказались трисацетилацетонаты РЗЭ, присоединившие дополнительный лиганд, в частности трифенилфосфиноксид (TPPO) или орто-фенантролин (phen). Такие координационно насыщенные КС имеют состав Э(AcAc)$_3$ · TPPO и Э(AcAc)$_3$ · phen и сублимируются без разложения при температуре около 200°С (Н. П. Кузьмина и Н. Г. Дзюбенко, МГУ).

В настоящее время известны и другие классы летучих соединений РЗЭ, в частности карбоксилатов РЗЭ (300—400°С, 10^{-2} мм рт. ст.) (К. М. Дунаева, МГУ). Примером могут служить КС, образованные РЗЭ(III) и пивалевой кислотой $(CH_3)_3CCOOH$ (сокращенно HPiv). Так называемые пивалаты имеют состав Э(Piv)$_3$ и являются полимерами: анион Piv выполняет мостиковую функцию за счет бидентатности карбоксильной группы. Полимерное строение пивалатов РЗЭ(III) обусловливает более высокую температуру их перехода в пар по сравнению с β-дикетонатами РЗЭ. Летучестью при умеренных температурах обладают также металлоорганические соединения РЗЭ(III).

3.7. Металлоорганические соединения РЗЭ

Металлоорганические соединения (МОС) содержат химическую связь катион $Э^{3+}$—углерод и тем самым отличаются от КС, в которых органические лиганды (комплексоны, β-дикетоны, карбоновые кислоты) связаны с катионом $Э^{3+}$ не через атомы углерода, а через кислород (иногда через азот).

Лучше других изучены МОС РЗЭ с циклопентадиеном C_5H_6 (обозначается CpH), имеющим структуру пятичленного кольца, с делокализованной по нему электронной плотностью.

С ионами РЗЭ(III) циклопентадиен образует соединения с ионной связью $Э^{3+}$—Cp^-. Циклопентадиенид лантана, например, можно получить путем взаимодействия соли лантана с CpNa:

$$LaCl_3 + 3CpNa = Cp_3La + 3NaCl.$$

Реакция протекает в среде абсолютированного тетрагидрофурана (растворитель).

Образующийся при этом трисциклопентадиенид лантана — кристаллическое твердое вещество, быстро окисляющееся и гидролизующееся на воздухе. В условиях изоляции от кислорода и влаги циклопентадиениды РЗЭ, имеющие в общем ионный характер связи РЗЭ—Ср, в вакууме возгоняются без разложения. Их давление пара сравнимо с тем, которое возникает при сублимации β-дикетонатов РЗЭ (не выше 10 мм рт. ст.). Причина относительно легкой возгоняемости циклопентадиенидов РЗЭ, так же как в случае β-дикетонатов РЗЭ, состоит не в ковалентном характере связи РЗЭ—лиганд, а в слабом межмолекулярном взаимодействии соседних молекул $Cp_3Э$, имеющих углеводородную поверхность.

3.8. Методы разделения смесей РЗЭ

В природе РЗЭ встречаются в виде минералов, содержащих всю сумму РЗЭ, хотя и с преобладанием в одних минералах элементов цериевой подгруппы (монацит, бастнезит, лопарит и др.), а в других — элементов иттриевой подгруппы (ксенотим, эвксенит и др.) (см. табл. 3.3). Поэтому изучение химии РЗЭ на протяжении XIX и XX веков происходило главным образом на фоне разработки методов разделения редкоземельных смесей.

Первоначальной целью разделения смесей РЗЭ было определить, сколько РЗЭ существует в природе (см. разд. 3.1.4). Затем необходимо было разместить РЗЭ в Периодической системе (Д. И. Менделеев, Б. Браунер и др.). Наконец, в наше время надо было найти эффективные методы разделения, которые обеспечили бы доступность РЗЭ для применения в технических целях. Разработка эффективных методов разделения смесей РЗЭ необходима также для идентификации и утилизации радиоактивных изотопов РЗЭ, образующихся в ядерных реакторах вследствие распада ядер урана и плутония, и для глубокой очистки урана и тория от РЗЭ, присутствующих в природных минералах. Для ядерной техники важно иметь очень чистые препараты РЗЭ, поскольку среди них есть эле-

менты, обладающие очень большим сечением захвата нейтронов (стержни из гадолиния — регуляторы потока нейтронов) и, наоборот, с очень малым сечением захвата ${}^{1}_{0}n$ (иттрий, например, используется как конструкционный материал для ядерных реакторов).

3.8.1. Метод дробной (фракционной) кристаллизации

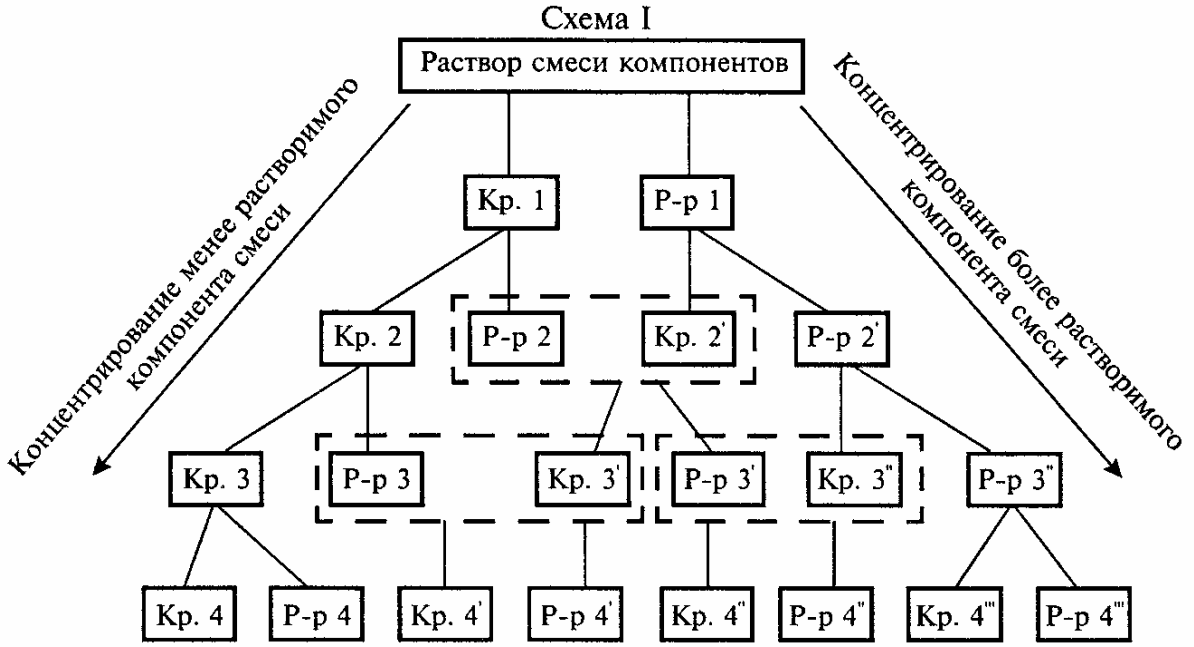
В качестве рабочего вещества при разделении смеси Pr—Nd—Sm используют хорошо растворимые и хорошо кристаллизующиеся двойные соли РЗЭ, например, $3Mg(NO_3)_2 \cdot 2Э(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$.

Двойной нитрат РЗЭ(III) с аммонием $3NH_4NO_3 \cdot Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ наиболее эффективен при дробной кристаллизации для отделения лантана. Использовать это соединение для очистки лантана впервые предложил Д. И. Менделеев, когда он работал над созданием Периодической системы.

Свойства РЗЭ тогда были плохо известны, и, в частности, лантану и иттрию приписывалась валентность +2, а формулы их оксидов изображались как LaO, YO. Исходя из ошибочной оценки валентности, трудно было правильно разместить РЗЭ в ПС. Менделеев предпринял попытку получить чистый металлический лантан с тем, чтобы определить его эквивалент, а затем (по правилу Дюлонга—Пти) приблизительную атомную массу и, наконец, валентность и точную атомную массу. Для этой цели необходим был La максимальной чистоты, и Менделеев довольно большое время потратил на очистку лантана от главной примеси — так называемого дидима (Di) — перекристаллизацией $3NH_4NO_3 \cdot La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. К сожалению, он не заметил, что при многократной перекристаллизации соли дидима(III) фракционируются на соли Pr^{III} и Nd^{III}, имеющие соответственно зеленую и красно-фиолетовую окраску. Позже Ауэр фон Вельсбах использовал предложенный Менделеевым способ очистки La и открыл в дидиме Pr и Nd (см. разд. 3.1.4).

Метод дробной кристаллизации многие годы был основным при разделении смесей РЗЭ. Ауэр фон Вельсбах подверг первичной кристаллизации раствор смеси двойных нитратов аммония и дидима (Di = Pr + Nd), постепенно упаривая его, и таким образом разделил его на две части: маточный раствор и кристаллы (схема I). Обе фракции (Р-р 1 и Кр. 1) имели состав, отличающийся от состава исходной смеси в соответствии с величиной коэффициента разделения. Каждую из этих фракций Ауэр фон Вельсбах также (после переведения кристаллов в раствор добавлением воды) подверг кристаллизации упариванием части растворителя. Из выделенных при этом четырех фракций (Кр. 2, Р-р 2, Кр. 2′ и Р-р 2′) он объединил две: раствор Р-р 2 и кристаллы Кр. 2′ (на схеме — пунктирный прямоугольник). Полученные при этом фракции Ауэр фон Вельсбах снова подвергал кристаллизации, объединяя затем растворы и кристаллы (на следующей стадии — Р-р 3 с Кр. 3′ и Р-р 3′ с Кр. 3″).

При очередной перекристаллизации маточный раствор обогащался более растворимым, а кристаллы — менее растворимым компонентом. Проведение сотен перекристаллизаций привело к выделению препаратов чистого неодима и празеодима.



В наши дни метод фракционной кристаллизации используется для отделения от суммы РЗЭ лантана — одного из самых распространенных элементов цериевой подгруппы.

3.8.2. Метод дробного (фракционного) осаждения

Метод дробного осаждения так же, как предыдущий, основан на различиях в растворимости соединений разделяемых РЗЭ. Разница заключается в том, что в первом используются хорошо растворимые соли, а во втором — дробного осаждения — плохо растворимые соли, которые нельзя перекристаллизовывать путем простого изменения температуры раствора. Иногда дробное осаждение проводят однократно.

Дробное осаждение двойных сульфатов является первоначальной стадией промышленной технологии: для предварительного разделения суммы РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы осаждают двойные сульфаты РЗЭ цериевой подгруппы $Na_2SO_4 \cdot Э_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, которые плохо растворимы, в отличие от двойных сульфатов иттриевой подгруппы. Поэтому если к раствору, например, нитратов или хлоридов РЗЭ добавить раствор сульфата натрия в достаточном количестве, то основная часть РЗЭ цериевой подгруппы окажется в осадке, а РЗЭ иттриевой подгруппы останутся в растворе (в форме растворимых сульфатных комплексов). Метод дробного осаждения приводит, таким образом, к *групповому разделению* смесей РЗЭ, причем разделение, хотя и грубое, достигается в один прием. За ним следует длительная процедура разложения двойных сульфатов кипячением их со щелочью, делающая метод малоэффективным:

$$NaЭ(SO_4)_2 \cdot H_2O + 3NaOH_{р\text{-}р} \xrightarrow{t^\circ} Э(OH)_3\downarrow + 2Na_2SO_{4\,р\text{-}р} + H_2O.$$

Образующийся при этом осадок гидроксидов РЗЭ отфильтровывают (очень длительная операция) и отмывают на фильтре от раствора Na_2SO_4. Затем гидроксиды РЗЭ растворяют в HCl, осаждают оксалаты РЗЭ, их отфильтровывают, высушивают и прокаливают для получения оксидов $Э_2O_3$. Потом следует процедура тонкого разделения смесей РЗЭ цериевой подгруппы (*"внутригрупповое" разделение*). Для дробного осаждения РЗЭ предложено большое число реагентов-осадителей. Среди них гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, бромат калия $KBrO_3$ и т. д.

3.8.3. Ионообменная хроматография

Метод ионообменной хроматографии, а также представленные ниже методы экстракции и фракционной сублимации летучих соединений РЗЭ основаны на многократном повторении тех или иных обменных процессов в гетерогенной системе. *При хроматографировании это многократный обмен ионами РЗЭ(III) между твердым ионообменником и раствором, перемещающимся вдоль неподвижного слоя этого ионообменника.* Роль последнего чаще всего играет органический сульфокатионит, реже — анионит. Перемещающийся через слой ионообменника раствор содержит КС смеси РЗЭ. Комплексы должны иметь достаточно высокую прочность и различаться для разных РЗЭ по устойчивости.

Необходимость применения в ионообменной хроматографии прочных комплексных соединений — производных полидентатных лигандов связана с тем, что в такого рода сложных соединениях небольшая разница в ионных радиусах членов семейства РЗЭ как бы умножается, становится более ощутимой.

Поскольку константы устойчивости комплексов, например, $[Э(ЭДТА)]^-$ разных РЗЭ неодинаковы, концентрация "незакомплексованных" ионов РЗЭ(III) в их растворах при одинаковой суммарной концентрации РЗЭ тоже различна. Поэтому пропускание через колонку с катионообменной смолой раствора, содержащего комплексы $[Э(ЭДТА)]^-$ смеси РЗЭ, приводит к тому, что ионы $Э^{3+}$ различных РЗЭ в неодинаковой степени удерживаются смолой. Ионы $Э^{3+}$ (в форме акваионов, например, $[Э(OH_2)_9]^{3+}$) легких РЗЭ, комплексы которых относительно сильно диссоциируют, присутствуют в растворе в большей концентрации, чем тяжелых РЗЭ. Поэтому они в большей мере поглощаются катионообменной смолой R^- и медленнее проходят через слой катионита. Равновесия в ионообменной колонке выражаются уравнениями

$$[Э(ЭДТА)]^- + nH_2O \rightleftarrows Э^{3+} \cdot nH_2O + ЭДТА^{4-},$$

$$Э^{3+} \cdot nH_2O + 3R^- \rightleftarrows ЭR_3 + nH_2O.$$

Концентрация акваионов тяжелых РЗЭ при прочих равных условиях меньше, чем акваионов легких РЗЭ. В результате они

меньше поглощаются смолой и в виде раствора анионных, не поглощаемых катионитом комплексов $[Э(ЭДТА)]^-$ быстрее проходят через ионообменную колонку. Если в колонку с анионитом вводят смесь РЗЭ в виде анионных комплексов, то, наоборот, первыми из нее выходят в виде комплексов $[Э(ЭДТА)]^-$ легкие РЗЭ, а последними — тяжелые РЗЭ. Если же в колонку вводят РЗЭ не в виде комплексов, а например, в виде растворов хлоридов, разделения РЗЭ практически не происходит: соли всех элементов проходят по колонке с одинаковой скоростью, так как сродство к ионообменной смоле у "незакомплексованных" ионов разных РЗЭ практически одинаково.

3.8.4. Метод экстракции

Экстракционный метод разделения смесей РЗЭ, как и ионообменный, основан на том, что комплексы различных РЗЭ с органическими лигандами диссоциируют в неодинаковой степени. Как правило, при экстракции органическая фаза, содержащая комплексообразующий реагент, удерживает РЗЭ, комплексы которых более прочны, а водная фаза обогащается теми РЗЭ, которые проявляют более слабые комплексообразующие свойства по отношению к используемому лиганду.

Если разделять смесь двух РЗЭ, в частности двух лантанидов, то более тяжелый лантанид будет обогащать органическую фазу, а более легкий — оставаться преимущественно в водном растворе. К сожалению, метод экстракции применительно к смесям соединений РЗЭ(III) не слишком эффективен: при однократной экстракции смесей РЗЭ происходит обогащение смеси только в 2—2,5 раза. Поэтому в промышленности для разделения смесей двух соседних РЗЭ процедуру экстракции повторяют десятки раз (используют каскады экстракторов).

Значительно эффективнее происходит экстракционное разделение разновалентных РЗЭ, например, отделение Ce^{IV} от соседнего с ним в ряду лантанидов Pr^{III}. Их комплексообразующие свойства различаются сильнее, чем свойства РЗЭ в одной и той же степени окисления. Смесь Ce^{IV} с Pr^{III} может быть практически полностью разделена в результате однократной экстракции.

Если смешать в делительной воронке оранжевый раствор $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, зеленый раствор $Pr(NO_3)_3$ и раствор (в керосине или бензоле) трибутилфосфата (ТБФ) $O{=}P(OC_4H_9)_3$, относительно сильного лиганда, не смешивающегося с водой, а затем встряхнуть воронку, то водный слой обесцветится, так как нитраты Ce^{IV} и Pr^{III} в виде КС с ТБФ перейдут в органическую фазу. Отделив водную фазу, не содержащую РЗЭ, и прилив к оставшейся в воронке органической фазе реэкстрагент — водный разбавленный раствор азотной кислоты, снова встряхива ют содержимое воронки: HNO_3 вытеснит Pr^{III} из комплекса с ТБФ, и он перейдет в водную фазу:

$$[Pr(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ]_{орг} + 3HNO_{3,\ водн} = 3[ТБФ \cdot HNO_3]_{орг} + Pr(NO_3)_{3,\ водн}.$$

Более прочный ТБФ-комплекс Ce^{IV} не разрушается азотной кислотой, поэтому оранжевый комплекс [$Ce(NO_3)_4 \cdot 2$ТБФ] по-прежнему остается в органическом слое. Разделяя слои органической и водной фаз, получают отдельно Ce^{IV} и Pr^{III}.

3.8.5. Метод фракционной сублимации

Еще более эффективным, чем экстракционный, обещает стать метод фракционной сублимации летучих комплексов РЗЭ, например, образованных β-дикетонами.

В настоящее время получены летучие формы трисацетилацетонатов всех РЗЭ (см. разд. 3.4.1). Термодинамически более стабильны трисацетилацетонаты тяжелых лантанидов, поскольку образованные ими ионы $Э^{3+}$ — более сильные комплексообразователи, чем ионы $Э^{3+}$ легких лантанидов. Можно подобрать условия, при которых $ЭL_3$ легких лантанидов будут меньше возгоняться из-за частичной диссоциации, а термодинамически более стабильные $ЭL_3$ тяжелых лантанидов перейдут в пар полностью. Такой принцип и служит основой нового эффективного метода разделения смесей РЗЭ, свободного от недостатков методов экстракции и ионообменной хроматографии, — исключается использование больших объемов растворов, трудно поддающихся утилизации.

Метод фракционной сублимации β-дикетонатов РЗЭ был предложен в 1965 г. как способ *группового разделения* смесей РЗЭ(III). В дальнейшем он был развит в МГУ (Н. П. Кузьмина и др.) и стал пригодным для *внутригруппового разделения.* Модификация метода основана на конкуренции за разделяемые ионы РЗЭ(III) двух лигандов — β-дикетона и карбоновой кислоты [уксусной или пивалевой $(CH_3)_3CCOOH$)]. Коэффициент разделения соседних элементов ряда РЗЭ составляет ~2,5, что не ниже, чем при хроматографическом и экстракционном разделении смесей соседних РЗЭ(III).

3.8.6. Методы разделения с использованием соединений РЗЭ в аномальных степенях окисления

Разница в свойствах соседних РЗЭ многократно возрастает, если разделяемые РЗЭ имеют неодинаковую степень окисления. Выше уже шла речь об отделении церия от суммы РЗЭ селективным переведением его в четырехвалентное состояние (осаждение гидроксида, экстракция комплекса с ТБФ). Высокая эффективность разделения достигается и при понижении степени окисления. Так, отделение Eu, Sm и Yb от соседних элементов ряда лантанидов происходит при селективном электролитическом восстановлении этих элементов (см. разд. 3.4). К сожалению, эти методы имеют ограниченное применение из-за нестабильности большинства РЗЭ в степени окисления, отличной от +3.

3.9. Биологическая роль РЗЭ

Элементы 3-й группы ПС не относятся к жизненно необходимым, а принадлежат к числу "примесных" элементов· Sc, Y, La, Pr, Sm и др. обнаружены в организме человека и животных. Данные об их количестве отсутствуют, а биологическая роль еще не выяснена. Вместе с тем в настоящее время разрабатываются лекарственные препараты на основе комплексных соединений РЗЭ.

РЗЭ образуют устойчивые соединения с комплексонами, полифосфатами, β-дикетонами, полифенолами, оксикислотами, макроциклическими соединениями и другими полидентатными лигандами, и потому при их попадании в организм возможны существенные изменения многих биохимических реакций.

Содержание элементов 3-й группы ПС в биосфере настолько мало, что их биологическим влиянием можно было бы пренебречь. Однако в результате деятельности человека и по мере применения в промышленности новых видов материалов растет содержание редкоземельных элементов в отходах и стоках, что в свою очередь приводит к загрязнению окружающей среды, повышается вероятность попадания этих элементов в живые организмы.

Биологическая роль примесных элементов зависит от того, в какой форме они присутствуют в биосфере, с какими неорганическими или органическими лигандами они связаны, какие лиганды способствуют их проникновению в живые организмы.

Химические свойства РЗЭ(III) сходны с таковыми ЩЗЭ: размеры радиуса ионов Ca^{2+} (1,00 Å) и La^{3+} (1,03 Å) практически одинаковы, сходны их поляризационные характеристики, поскольку двухзарядные катионы ЩЗЭ и трехзарядные катионы РЗЭ имеют наружную электронную оболочку благородного газа. Вместе с тем плотность положительного заряда у ионов РЗЭ выше, чем у ЩЗЭ. Это делает возможным замещение ионов ЩЗЭ в животных и растительных организмах на ионы РЗЭ.

Такую способность РЗЭ начинают **использовать в медицине**, например, вводя сильно люминесцирующие ионы некоторых РЗЭ (прежде всего европия Eu^{3+}) в живые организмы в качестве метки, позволяющей проследить путь лекарств или отдельных компонентов крови в ходе метаболизма (обмена веществ). Созданы РЗЭ-содержащие лекарственные препараты, регулирующие обмен ионами Ca^{2+} и ингибирующие рост опухолевых клеток. Соединения гадолиния, обладающего наиболее выраженными парамагнитными свойствами, используют в томографии в качестве парамагнитной метки. Некоторые соли РЗЭ применяют как антикоагулянты крови при борьбе с тромбозом.

Все РЗЭ характеризуются близкими значениями атомных и ионных радиусов, энергии ионизации (см. табл. 3.1), координационных чисел, что обусловливает склонность к образованию связей с одними и теми же функциональными группами в молекулах биолигандов. Таким образом, биологическая активность разных РЗЭ должна быть примерно одинакова.

РЗЭ характеризуются высокими координационными числами, поэтому образуют с макроциклическими лигандами сандвичевые и "многопалубные" комплексные соединения, в некоторых случаях обладающие амфофильными свойствами, т. е. КС способны растворяться как в воде, так и в органических растворителях. Токсичность этих соединений настолько мала, что их можно использовать в качестве лекарственных препаратов, если они проявляют необходимые биоактивные свойства. В последнее время установлено, что некоторые краунзамещенные фталоцианаты РЗЭ селективно накапливаются в опухолевых тканях и достаточно легко выводятся из организма после облучения красным светом. В процессе облучения эти соединения генерируют синглетный кислород (см. разд. 16.2.1), что приводит к селективному уничтожению опухолевых образований. На этих принципах развивается в последнее время метод фотодинамической диагностики и терапии рака. Неудивительно, что на этот перспективный метод возлагаются большие надежды исследователей при лечении онкологических заболеваний.

Актиний и актиниды

3.10. Общая характеристика

3.10.1. Положение в периодической системе

К 3-й группе ПС, кроме 17 уже рассмотренных РЗЭ, относятся также актиний $_{89}$Ac и 14 элементов, следующих за актинием (от $_{90}$Th до $_{103}$Lr) и называемых актинидами. Актиний и актиниды не имеют стабильных изотопов. Только Ac, Th, Pa и U — природные радиоактивные элементы, остальные (№ 93—103) получены искусственно. Строение электронных оболочек и главные характеристики актиния и актинидов представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. **Важнейшие характеристики**

Элемент, название, атомная масса*	Главные изотопы, период полураспада $T_{1/2}$	Электронная конфигурация изолированного атома**
$_{89}$Ac (актиний), 227,028	^{227}Ac, 21,7 года	$5f^0 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
$_{90}$Th (тория), 232,0381	^{232}Th (100 %), $1{,}139 \cdot 10^{10}$ лет	$5f^0 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$
$_{91}$Pa (протактиний), 231,03588	^{231}Pa, $3{,}25 \cdot 10^4$ лет	$5f^1 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$ или $5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
$_{92}$U(уран), 238,0289	^{238}U (99,27 %), $4{,}51 \cdot 10^9$ лет	$5f^4 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$ или $5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
$_{93}$Np (нептуний), 237,048	^{237}Np, $2{,}14 \cdot 10^6$ лет	$5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ или $5f^5 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{94}$Pu (плутоний), 244,064	^{244}Pu, $7{,}5 \cdot 10^7$ лет	$5f^6 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{95}$Am (америций), 243,061	^{243}Am, 7370 лет	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{96}$Cm (кюрий), 247,079	^{247}Cm, $1{,}64 \cdot 10^7$ лет	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
$_{97}$Bk (берклий), 247,070	^{247}Bk, 914 сут	$5f^8 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ или $5f^9 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{98}$Cf (калифорний), 251,088	^{251}Cf, 900 лет	$5f^{10} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$ или $5f^9 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
$_{99}$Es (эйнштейний), 252,083	^{252}Es, 276 сут	$5f^{11} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{100}$Fm (фермий), 257,095	^{257}Fm, 94 дня	$5f^{12} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{101}$Md (менделевий), 258,099	^{258}Md, 56 сут	$5f^{13} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{102}$No (нобелий), 259,101	^{259}No, 1,5 ч	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
$_{103}$Lr (лоуренсий), 260,105	^{260}Lr, 3 мин	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ или $5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2 7p^1$

* В табл. много пустых клеток, так как вновь синтезированные актиниды мало масса наиболее устойчивого нуклида.

** См. примечание к табл. 1.1 и 3.1.

Важно отметить, что и актиний и лоуренсий являются полными электронными аналогами лантана ($4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$), если учитывать только внешние электронные оболочки $6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ (у Ac валентным электронам предшествует $5f^0$, а у Lr — $5f^{14}$-оболочка). Поэтому целесообразно помещать в 3-ю группу ПС в одну клетку ПС под лантаном и лантанидами весь ряд элементов от Ac до Lr, что и сделано в современных вариантах ПС.

3.10.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы соединений

Как видно из табл. 3.6, первые члены обсуждаемого ряда — актиний и торий вообще не содержат 5*f*-электронов. Поэтому их от-

актиния и актинидов*

Радиус, Å (КЧ = 6)						Электроотрицательность	Степень окисления**
$Э^0$	$Э^{2+}$	$Э^{3+}$	$Э^{4+}$	$Э^{5+}$	$Э^{6+}$		
2,03		1,12				1,00	0, +3
1,79			0,94			1,11	0, (+3), +4
1,63		1,04	0,90	0,78		1,14	0, +3, (+4), +5
1,56		1,02	0,89	0,76	0,73; 0,45 (КЧ = 2)	1,22	0, (+3), +4, +5, +6
1,55	1,10	1,01	0,87	0,75	0,72	1,22	0, (+3), +4, +5, +6, +7
1,59		1,00	0,86	0,74	0,71	1,22	0, (+3), +4, +5, +6, +7
1,73	1,21 (КЧ = 7)	0,97	0,85			1,20	0, (+2), +3, +4, +5, +6, (+7)
1,74		0,97	0,85			1,20	0, (+2), +3, +4, +5, (+6)
1,70		0,96	0,83			1,20	0, (+2), +3, +4
1,86		0,95	0,82			1,20	0, +2, +3, +4
1,86						1,20	0, +2, +3, (+4)
						1,20	0, +2, +3
						1,20	0, +2, +3
1,1						1,20	0, +2, +3
						1,20	0, +3

изучены. Для всех элементов, кроме тория, протактиния и урана, указана атомная

несение к *f*-элементам, принятое в новейшей научной и учебной литературе, неправомерно. Первый 5*f*-электрон появляется только у изолированного атома протактиния, а уран, нептуний, плутоний, америций и кюрий в изолированных нейтральных атомах содержат все возрастающее число 5*f*-электронов (от 4 до 7). Судя по проявляемой этими элементами высокой степени окисления в гетероатомных соединения (+6, +7), 5*f*-электроны актинидов участвуют в образовании химических связей, чем принципиально отличаются от 4*f*-электронов лантанидов: в последних 4*f*-электроны плотно экранированы $5s^2 5p^6$-электронами и в образовании химических связей участия не принимают (или участвуют в минимальной степени). Неучастие 4*f*-электронов в образовании химической связи служит главной причиной отсутствия у лантанидов (см. табл. 3.1) гетероатомных соединений со степенью окисления, более высокой, чем +4, и даже она реализуется далеко не у всех лантанидов.

5*f*-Электроны первых членов ряда актинидов (от Pa до Cm) сходны по энергии и пространственному расположению с 6*d*-электронами вследствие *релятивистского эффекта.*

Релятивистский эффект (РЭ) проявляется у атомов тяжелых элементов ($Z > 60$) и заключается в увеличении массы частиц, движущихся со скоростью, близкой к скорости света, по сравнению с массой покоя Из-за утяжеления быстро движущихся электронов усиливается их взаимодействие с атомным ядром, в результате чего происходит "сжатие" атомных орбиталей, следствием которого является уменьшение разницы в энергии электронов, находящихся на разных орбиталях. У актинидов РЭ проявляется в нивелировании энергии 5*f*- и 6*d*-электронов.

Поэтому 5*f*-электроны выполняют в химических реакциях роль, аналогичную роли валентных *d*-электронов в гетероатомных соединениях переходных *d*-элементов. В результате химические свойства Pa, U, Np, Pu, Am, Cm похожи на свойства 5*d*-элементов Ta, W, Re и т. д. Особенно это относится к химии Th, вообще не имеющего 5*f*-электронов даже в изолированных атомах: химия тория больше похожа на химию циркония и гафния — элементов 4-й группы ПС, чем на химию лантанидов.

Сходство энергетических характеристик 5*f*- и 6*d*-электронов, на которое указывают химические свойства Pa—Cm, подтверждено физическими исследованиями. Как видно из рис. 3.3, значения орбитальной энергии $E_{орб}$ 5*f*- и 6*d*-электронов у актинидов весьма близки, особенно у первых членов ряда, что обусловливает взаимозаменяемость 5*f*- и 6*d*-электронов и объясняет существование соединений актинидов в высокой (до +7) степени окисления (относительно большое число ковалентных связей Э—О фиксируется как высокая степень окисления).

Рис. 3.3. Изменение орбитальной энергии 5*f*- и 6*d*-электронов в ряду актинидов

Степень окисления +3 становится наиболее устойчивой (см. табл. 3.6) в гетероатомных соединениях актинидов (аналогично всем лантанидам), только начиная с элемента № 97 (берклий). Берклий и следующие за ним актиниды действительно по химическим свойствам похожи на лантаниды, и ниже будут представлены конкретные данные, подтверждающие этот факт.

Для установления аналогии в свойствах актинидов и лантанидов важно выяснить, происходит ли в ряду актинидов уменьшение размеров атомов и ионов, сходное с лантанидным сжатием. Изменение металлического радиуса ($R_{мет}$) в ряду актинидов представляет собой сложную функцию (рис. 3.4) из-за конкуренции 5*f*- и 6*d*-электронов за связь металл—металл.

Однако ионные радиусы (см. табл. 3.6) актинидов $Э^{3+}$ и $Э^{4+}$ хорошо укладываются (см. рис. 3.4. *б*, *в*) на кривые, показывающие знакомую по химии лантанидов тенденцию уменьшения ионного радиуса (для данной степени окисления при одном и том же КЧ = 6) по мере увеличения атомного номера элемента и коррелирующего с ним числа *f*-электронов. Таким образом, по крайней мере для соединений актинидов $Э^{3+}$ и $Э^{4+}$ **актинидное сжатие** имеет место.

Некоторые члены первой половины ряда актинидов способны образовывать гетероатомные соединения, в которых они проявляют высокую степень окисления (+6, +7), очевидно, из-за того, что в образовании химических связей участвуют и 6*d*- и 5*f*-электроны. Помимо РЭ, уравнивающего энергии 5*f*- и 6*d*-электронов, 5*f*-электроны актинидов, в отличие от 4*f*-электронов лантанидов, слабо экранированы $6s^2 6p^6$-электронами (по сравнению с экранированием $5s^2 5p^6$-электронами у лантанидов). Последнее подтверждается уширением полос поглощения в электронных спек-

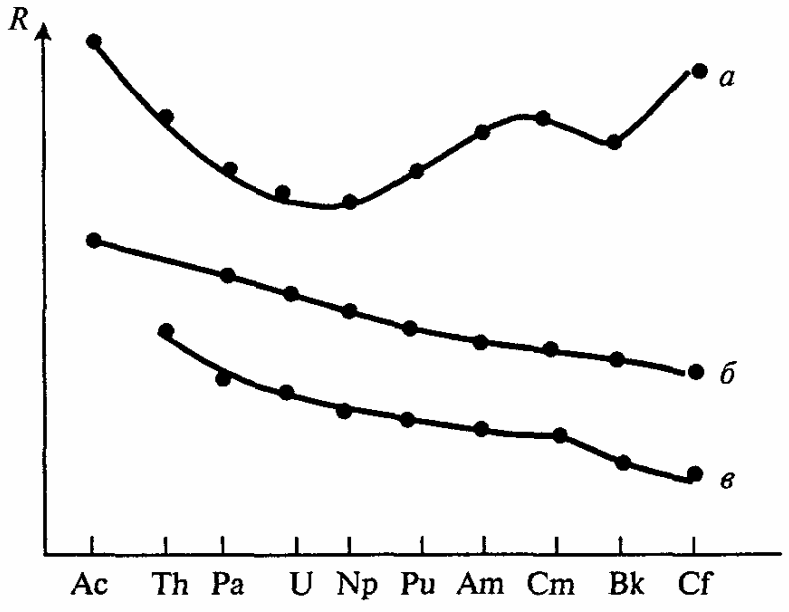


Рис. 3.4. Зависимость радиусов $Э^0$ (*а*), $Э^{3+}$ (*б*) и $Э^{4+}$ (*в*) от атомного номера актинидов

трах соединений актинидов в высоких степенях окисления. Так, в спектрах соединений урана(VI), нептуния(VII) и плутония(VII) нет узких линий, характерных для спектров соединений лантанидов(III) и актинидов(III).

Высокозарядные катионы элементов первой половины ряда актинидов (в высоких степенях окисления +6, +7) становятся полными электронными аналогами переходных *d*-элементов 4—7-й групп ПС, если принять грубое предположение о потере 6 или 7 электронов нейтральными атомами $Э^0$ при переходе их в состояние $Э^{VI}$ или $Э^{VII}$. Однако потеря такого большого числа электронов энергетически невозможна в условиях протекания химических реакций. В действительности соединения U^{VI}, Np^{VII}, Pu^{VII} и др. содержат ковалентные связи, например, с кислородом, фтором, азотом и др. Это означает, что атомы актинидов в таких соединениях не теряют свои валентные электроны полностью, а только их перераспределяют, ковалентно взаимодействуя с атомом-партнером по связи.

Ввиду сходства химических свойств и электронного строения тория, протактиния и урана и переходных *d*-элементов соответственно 4-й, 5-й и 6-й групп их химические свойства подробно рассмотрены в 4, 5 и 6-й главах настоящей книги. Это дает возможность более четко выявить закономерности в изменении свойств элементов соответствующих групп.

Из табл. 3.7 видно, что свойства актиния и тяжелых актинидов, с одной стороны, и легких актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm), с другой — существенно различаются и зависят прежде всего от степени окисления, стабильной для данного элемента.

3.10.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Из 14 элементов, входящих в число актинидов, только 3 — торий, проактиний и уран — встречаются в природе. К ним можно добавить и Ac — родоначальник ряда актинидов, который хоть и в малых количествах, но все же обнаруживается в природных объектах. Остальные элементы синтезированы в лабораторных условиях, и лишь некоторые из них удалось в следовых количествах обнаружить в урановых рудах.

Распространенность Ac, Th, Pa и U представлена ниже:

Элемент	Ac	Th	Pa	U
Основные минералы . .	Руды U и Th	$[Ce(Th,Ca)]PO_4$ (монацит)	Руды урана ($3 \cdot 10^{-7}$ частей)	$(U, Th)O_2$ (уранинит)
Распространенность, % (мас.).	$6 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

Из руд урана, кроме упомянутых выше, наиболее известны U_3O_8 (настуран, или урановая смоляная руда), а также урановые черни

Таблица 3.7. **Основные типы соединений актиния и актинидов**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Ac, Th—Lr	Химически активные металлы, в ряду напряжений стоят левее водорода
Оксиды	$Э_2O_3$	Ac, Bk—Lr	Соединения Th—Cm — сильные восстановители
	$ЭO_2$	Th, U, Np, Pu, Am—Lr	Соединения Th, U, Np, Pu не проявляют окислительных свойств, в ряду Am—Lr — окислительная активность усиливается
	$ЭO_3$	U	Продукт термолиза соединений урана при $T < 500$ °C
	$Э_3O_8$	U	Продукт термолиза соединений урана при $T > 500$ °C
Гидраты оксидов	$Э(OH)_3$	Ac, Am—Lr	Амфотерности не проявляют, только основные свойства
	$Э(OH)_4$	Th, U—Pu	То же
Сложные оксиды, содержащие оксоанионы	$n(ЩЭ)_2O \cdot mЭO_3$ $m = 1 \div 7$, $n = 5, 6, 7, (8)$	U, Np, Pu (уранаты, нептунаты, плутонаты)	Оксоанионы $ЭO_4^{n-8}$ образуются в щелочных средах, при $n > 6$ в результате действия сильных окислителей. Соединения актинидов в высоких степенях окисления проявляют кислотные свойства
Соли $Э^{III}$	$ЭX_3$ $Э(NO_3)_3$ $Э_2(SO_4)_3$ $Э_2(C_2O_4)_3$	Ac, Th—Lr	Соли Th, U, Np, Pu — сильные восстановители, соли Ac, Am—Lr стабильны в окислительно-восстановительном отношении. Заметному гидролизу не подвергаются, образуют гидраты
Соли $Э^{IV}$	$ЭX_4$ и $ЭX_4 \cdot nH_2O$	Th, U, Np, Pu	Устойчивы к гидролизу и в окислительно-восстановительном отношении. Сильные окислители переводят U^{IV} в U^{VI}, а Np и Pu в состояние $Э^{VII}$
Гидраты пероксидов	$ЭO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2$; 2,5; 3)	U, Np, Pu	Плохо растворимы в воде, используются для селективного выделения U, Np, Pu из растворов
Соли $Э^{VI}$	$ЭO_2(NO_3)_2$ $ЭO_2(SO_4)$ $ЭO_2X_2$	U, Np, Pu	Соли уранила UO_2^{2+} наиболее устойчивы в растворах по сравнению с другими соединениями урана. Оксокатионы нептунила, плутонила получают в щелочных средах под действием сильных окислителей

(переменное соотношение $UO_3 : UO_2$), $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot U_2O_5 \cdot 2H_2O$ (карнотит), $CaO \cdot 2UO_3 \cdot U_2O_5 \cdot 8H_2O$ (тюямунит).

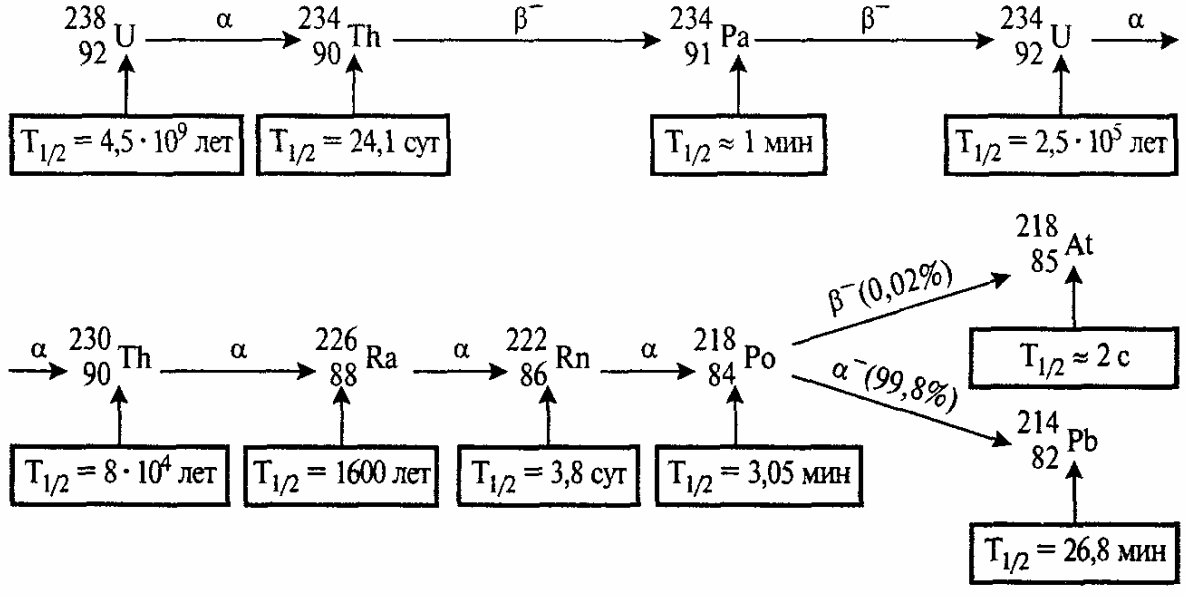
Торий и **уран** по распространенности сходны с оловом, свинцом, ртутью (они входят в V и VI декаду таблицы кларков), тогда как протактиний и актиний являются наименее распространенными элементами (XIII декада таблицы кларков). Высокая распространенность тория и урана, несомненно, объясняется тем, что период полураспада главных изотопов этих элементов (см. табл. 3.6) очень велик и сопоставим с возрастом Земли — $4{,}5 \cdot 10^9$ лет).

Из естественно радиоактивных изотопов самые долгоживущие ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U являются родоначальниками трех природных радиоактивных рядов ("семейств"). Они различаются типом ядра по массе: семейство тория (тип ядра по массе $4n$, родоначальник $^{232}_{90}Th$), семейство урана—радия (тип $4n+2$, родоначальник $^{238}_{92}U$). Актиний Ac и актиниды являются членами ряда "актиноурана" (тип $4n + 3$, родоначальник $^{235}_{92}U$, вероятный его предшественник — не сохранившийся в природе $^{235}_{89}Ac$).

В качестве примера рассмотрим подробнее семейство урана—радия (его наиболее важную первую половину). Как видно из приведенной ниже схемы II, родоначальник семейства $^{238}_{92}U$ имеет $T_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ лет, т. е. период полураспада сравним с возрастом Земли. Таким образом, количество урана ^{238}U уменьшилось за время существования Земли лишь в два раза.

После первой стадии распада радиоактивное превращение через стадии образования радиоизотопов Tl, Bi, Hg, Pb, Po приходит к стабильному изотопу свинца Pb. Важно отметить, что тип ядра по массе у всех продуктов распада такой же, как у родоначальника ряда. Причиной постоянства этого типа ($4n + 2$) является то, что при испускании α-частиц (ядра гелия ^4_2He) атомная масса изме-

Схема II



няется на число, кратное четырем, а β^--распад атомную массу не изменяет. Это правило действует и в других естественно радиоактивных семействах.

Кроме трех упомянутых выше радиоактивных семейств, предполагается существование четвертого радиоактивного ряда с типом ядра по массе $4n + 1$. Это семейство называют рядом нептуния—радона. Родоначальник семейства — $^{237}_{93}Np$, а последний член ряда — стабильный изотоп висмута $^{209}_{83}Bi$. В природе не обнаружены члены этого ряда. Причина — малая величина $T_{1/2}$ всех членов ряда (в том числе родоначальника) по сравнению с возрастом Земли. Однако в связи с возможностью искусственно синтезировать атомные ядра, ряд $^{237}_{93}Np$ можно воспроизвести в лабораторных условиях. По-видимому, все типы радиоактивных рядов ($4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$) были представлены в момент возникновения Земли.

В табл. 3.6 приведены наиболее стабильные изотопы всех искусственно полученных актинидов (Np—Lr). Для каждого из этих элементов известны также по 8—15 других изотопов, имеющих меньший период полураспада.

3.10.4. Краткие исторические сведения. Искусственно синтезированные актиниды

Родоначальник ряда актинидов — **актиний** — был открыт А. Дебьерном в 1899 г. Торий и уран обнаружены и описаны намного раньше. Так, **уран** был открыт в 1789 г. М. Г. Клапротом в форме оксида, который долгое время затем считался простым веществом. В металлическом состоянии уран получил Э. Пелиго в 1841 г. путем восстановления металлическим калием тетрахлорида урана. Честь открытия **тория** принадлежит шведскому химику Й. Я. Берцелиусу, который в 1828 г. исследовал состав минерала с о. Левен (Норвегия) и выделил из него новую "землю". Открытый элемент был назван "торий" в честь древнескандинавского бога грома Тора, а минерал — торитом. В металлическом состоянии торий впервые получен Л. Ф. Нильсоном в 1882 г.

Протактиний открыли в 1918 г. О. Ган и Л. Мейтнер (в Германии) и одновременно Ф. Содди и Дж. Кранстон (в Великобритании).

Синтез в лабораториях новых химических элементов, отсутствующих в природе, был начат в 1940 г., когда вслед за Tc и At были получены первые трансурановые (т. е. "послеурановые") элементы, позже причисленные к ряду актинидов.

Первым был получен элемент **нептуний** ($_{93}Np$), следующий в ПС непосредственно за ураном (элементом № 92). Нептун — планета солнечной системы, по удаленности от Солнца следующая за планетой Уран, и поэтому новый элемент был назван нептунием. Синтез Np состоял в облучении металлического урана нейтронами и был осуществлен на ускорителе — большом циклотроне Калифорнийского университета:

$$^{238}_{92}U\ (n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}Np$$ (Э. М. Макмиллан, Ф. Х. Эйбелсон, США, 1940 г.)

В том же году Г. Т. Сиборг с сотр. бомбардировкой урана ядрами тяжелого водорода подходящей энергии получил другой изотоп нептуния $^{238}_{93}Np$ в результате спонтанного распада которого образовался еще один новый элемент — плутоний $^{238}_{94}Pu$:

$$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (d,\ 2n) \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}\mathrm{Pu}$$

(Сиборг, Макмиллан, Дж. В. Кеннеди, А. Валь, США, 1940 г.).

Изотоп ^{238}Pu имеет период полураспада около 90 лет. За открытием плутония последовал синтез аналогичным способом (облучение нейтронами или дейтронами атомов предыдущего по атомному номеру элемента) других трансурановых элементов, которые и составили ряд актинидов. Так были получены: **америций** (Am, № 95), **кюрий** (Cm, № 96), **берклий** (Bk, № 97), **калифорний** (Cf, № 98), **эйнштейний** (Es, № 99), **фермий** (Fm, № 100), **менделевий** (Md, № 101), **нобелий** (No, № 102), **лоуренсий** (Lr, № 103).

Позже в Советском Союзе в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) под руководством академика Г. Н. Флерова был впервые синтезирован элемент № 104, названный сначала авторами **курчатовием** в честь выдающегося ученого академика И. В. Курчатова (см. разд. 4.1.4).

Для получения элемента № 104 один из изотопов плутония бомбардировали ядрами неона, ускоренными в электрическом и магнитном полях до высоких скоростей:

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu}\ (^{22}_{10}\mathrm{Ne}\ ,\ 4n) \rightarrow {}^{260}_{104}\mathrm{Ku}\ .$$

Было доказано (методом "химической аналогии"), что элемент № 104, сейчас официально называемый **резерфордием**, является химическим аналогом гафния (сопоставлялась летучесть безводных хлоридов лантана, гафния и ниобия; оказалось, что $KuCl_n$ более летуч, чем $LaCl_3$, но менее летуч, чем $HfCl_4$ и $NbCl_5$). Таким образом, *резерфордий (курчатовий) не относится к актинидам*, и ряд актинидов (14 элементов), как и следовало ожидать, завершается элементом № 103 (см. табл. 3.6).

Представители актинидов — уран и плутоний используются в качестве основного вещества при создании ядерного оружия и развитии атомной энергетики. Так, первая атомная бомба (на основе ^{235}U) была испытана США в 1945 г. В августе того же года атомные бомбы были сброшены американцами на японские города Хиросима и Нагасаки, что унесло сотни тысяч человеческих жизней. Первый реактор ("котел") был построен во время Второй мировой войны в США с участием Э. Ферми.

В СССР цепную реакцию деления урана начали исследовать по инициативе И. В. Курчатова в 1939 г. Он же стоял у истоков атомной энергетики в нашей стране. Первая советская атомная бомба была успешно испытана в 1949 г. Первая в мире атомная электростанция (АЭС) вступила в эксплуатацию в 1954 г. в г. Обнинске (Калужская обл.). Развитие атомной энергетики в нашей стране имело большое стратегическое и хозяйственное значение. В конце XX века 25% электроэнергии в России производилось на АЭС.

Проблема размещения в ПС актинидов (и трансурановых элементов, в частности) решилась не просто. Сиборг выдвинул гипотезу, согласно которой существует аналогия между лантанидами и актинидами. При этом предполагалось, что электронная оболочка атомов актинидов формируется путем заполнения глубоко лежащего 5*f*-подуровня. Таким образом, число актинидов должно быть равно числу лантанидов, т. е. 14. Вслед за последним элементом ряда актинидов (Lr, № 103) должны были располагаться элементы, свойства которых сходны со свойствами гафния (его тяжелый аналог элемент № 104), затем тантала (его аналог элемент № 105) и т. д. **Актинидная гипотеза Сиборга** во многом оправдалась.

Однако есть аргументы и против актинидной гипотезы: свойства актинидов и лантанидов различаются существенно. Энергия электронных состояний атомов лантанидов и актинидов различна благодаря релятивистским эффектам и спин-орбитальному взаимодействию. Например, для лоуренсия состояние $7s^27p^1$ выгоднее на 0,5 эВ, чем состояние $6d^17s^2$. Следовательно, лоуренсий более похож на *p*-эле-

мент, чем на *f*-элемент (аналог лютеция). "Смешение" 5*f*-, 6*d*-, 7*p*-электронных состояний у трансурановых элементов очень существенно и исключает возможность полной аналогии актинидов и лантанидов.

Синтез искусственных радиоактивных элементов, особенно тяжелых актинидов, сопряжен с большими экспериментальными трудностями. Для получения следующего (по атомному номеру) актинида необходимо облучить частицами высокой энергии предыдущий элемент, но из-за малого периода полураспада большинства тяжелых актинидов получить их значительные (весомые) количества не удается. Поэтому и продуктов синтеза очень мало, их идентификация химическими методами чаще всего невозможна, а физические методы (для чего достаточно всего нескольких атомов нового элемента) не позволяют изучить химические свойства и тем самым окончательно установить их природу.

3.11. Простые вещества актиния и актинидов

Как видно из рис. 3.4, металлический радиус элементов группы актиния и актинидов нерегулярно изменяется в ряду Ac, Th—Lr. Так же нерегулярно изменяется и температура плавления (табл. 3.8)

Таблица 3.8. **Важнейшие свойства актиния и актинидов в металлическом состоянии**

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура металла	Плотность, г/см^3	E^0, В			$R_{мет}$, Å
					$Э^{4+}/Э^0$	$Э^{3+}/Э^0$	$Э^{4+}/Э^{3+}$	
Ac	1050	3390	КПУ	10,1		−2,6		2,03
Th	1750	4200	КПУ до 1365°C, потом ОЦК	11,7	−1,83	−1,17	−3,8	1,80
Pa	1570	4500	Тетрагон. до 1170°C, потом КПУ	15,4	−1,47	−1,49	−1,4	1,62
U	1134	~4200	Ромбич. до 668°C, тетрагон. до 775°C, потом КПУ	19,1	−1,38	−1,66	−0,52	1,53
Np	637	~4100	Ромбич. до 280°C, тетрагон. до 576°C, потом КПУ	20,5	−1,30	−1,79	0,15	1,50
Pu	640	3352	6 полиморфных модификаций, до 112°C моноклинная	19,8	−1,25	−2,00	1,01	1,58
Am	1176	2600	ГПУ до 658°C	13,7	−0,90	−2,07	2,62	1,73
Cm	1345	~3200	ГПУ до 600°C	13,5		−2,06	3,1	1,74
Bk	980	Возг.	ГПУ	14,8		−2,00	1,67	1,72
Cf	900	Возг.	2 полиморфные модификации, ГПУ до 600°C, потом КПУ			−1,91	3,2	1,99
Es	860		—	—	—	−1,98	4,5	—
Fm	1527		—	—	—	−2,07	5,2	—
Md	827		—	—	—	−1,74	—	—
No	827		—	—	—	−1,26	—	—
Lr	1627		—	—	—	−2,1	—	—

этих металлов, что наводит на мысль об участии в образовании связей металл—металл не только наружных электронов атомов $Э^0$, но и электронов предвнешних уровней (6*d*, 7*s*), энергетические характеристики которых сложным образом зависят от атомного номера, а точнее, от числа и состояния 5*f*- и 6*d*-электронов атомов $Э^0$ актинидов.

Все актиниды — белые тугоплавкие металлы, самая низкая $T_{пл}$ у Np и Pu. Для многих актинидов-металлов характерен полиморфизм. Например, металлический плутоний в зависимости от температуры может находиться в шести полиморфных кристаллических модификациях.

Большинство металлов-актинидов и сам Ac светятся в темноте (за счет энергии радиоактивного распада). Многие их них пирофорны, так, порошкообразный уран воспламеняется на воздухе. В металлическом состоянии они проявляют свойства активных металлов. В ряду напряжения актиниды находятся левее водорода, они легко реагируют с водородом, азотом, серой, галогенами и др.

Надо отметить, что свойства большинства актинидов в металлическом состоянии (особенно во второй половине ряда) очень мало изучены, поскольку количества искусственно синтезированных элементов для этого недостаточно. Даже Ac и Pa, хотя они и найдены в природе (в малых количествах в Th—U-рудах), получены всего в сотнях граммов, а количество тяжелых актинидов (начиная с менделевия) измеряется всего лишь сотнями и даже десятками атомов. Этого хватает для определения природы и энергии радиоактивного излучения, а также периода полураспада, но не для оценки химических свойств этих элементов. Исключение составляют Th и U, распространенность которых в природе достаточно велика, а также Np и Pu, синтезируемые в ядерных реакторах в больших количествах. Химические свойства этих элементов, составляющих основу ядерной энергетики, изучены лучше, чем некоторых обычных (нерадиоактивных) элементов.

Для **получения актинидов в металлическом состоянии** используют металлотермический способ, например, реакции:

$$ThO_2 + 2Ca = Th + 2CaO,$$
$$AcF_3 + 3Li\ (пары) = Ac + 3LiF,$$
$$UF_4 + 2Mg = U + 2MgF_2,$$
$$2AmF_3 + 3Ba = 2Am + 3BaF_2,$$
$$3AmO_2 + 4La = 2La_2O_3 + 3Am,$$

или проводят электролиз расплава галогенидов. Электролиз водных растворов солей актинидов для получения металлов непри-

меним (так же, как в случае РЗЭ) из-за высокой химической активности актинидов в металлическом состоянии.

Применение актинидов-металлов Th, U, Np, Pu в ядерной энергетике имеет стратегическое значение.

3.12. Сложные соединения актиния и актинидов

3.12.1. Степень окисления +3

Степень окисления +3 наиболее характерна для родоначальника ряда актиния и для тяжелых актинидов. Так, начиная с Am и Cm, трехвалентное состояние становится достаточно стабильным, в отличие от Th, Pa, U, Np, Pu, которые в этом состоянии проявляют свойства сильных восстановителей. У берклия и следующих за ним элементов вплоть до Lr основное валентное состояние именно $Э^{III}$. Соединения этих элементов типа $ЭX_3$, $Э_2O_3$, $Э(OH)_3$, комплексные соединения $ЭL_3$ восстановительных свойств не проявляют.

Актиний более всего похож на лантаниды; его соединения по многим свойствам подобны соединениям La. Напротив, торий и протактиний проявляют лишь ограниченное сходство с лантанидами и с другими актинидами. Их поэтому лучше рассматривать как самые тяжелые члены групп титана (Ti, Zr, Hf) и ванадия (V, Nb, Ta), соответственно. Элементы U, Np, Pu, Am по химическим свойствам близки между собой и различаются в основном только относительной устойчивостью соединений со степенью окисления, изменяющейся от +3 до +6 и +7. *Только самые тяжелые актиниды сходны с лантанидами* Так, Fm и Lr подобны Lu.

Характерной чертой трехвалентных актинидов (сближающей их с лантанидами) является способность образовывать соединения, в которых они проявляют очень высокое (до 12) КЧ. Они имеют очень сложную, как правило, низкосимметричную структуру и так же, как у лантанидов(III), в растворах соединений актинидов(III) сосуществуют соединения различного состава и строения. Это связано с большим значением КЧ и с преобладающе ионным характером связи.

Актиний(III) присутствует в растворах, получаемых при переработке продуктов распада ядерного горючего. Он образуется при облучении нейтронами ^{226}Ra (одного из продуктов распада урана). Актиний(III) выделяют из раствора методами ионного обмена (сорбция на ионитах), экстракцией, а также путем осаждения в виде плохо растворимых (как и у РЗЭ) гидратов трифторида $AcF_3 \cdot nH_2O$, оксалата $Ac_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$, фосфата $AcPO_4 \cdot nH_2O$.

Сходство химических свойств соединений лантанидов(III), актиния(III) и актинидов(III) проявляется в одинаковом гидратном составе солей, в сходных значениях $T_{пл}$, растворимости. Например, оксалат америция(III) $Am_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, так же, как большинство оксалатов РЗЭ, осаждается из раствора в виде декагидрата.

Температуры плавления фторидов актинидов(III) и РЗЭ(III) одинаково высокие (см. табл. 3.5.), например, $T_{пл}$ (AmF_3) = 1397°C, что говорит о преимущественно ионном характере связи Э—F. В пользу единой природы галогенидов актинидов(III) и РЗЭ(III) свидетельствует их изоморфизм. Например, трифториды AcF_3 и ряда UF_3—CmF_3 относятся к структурному типу LaF_3, а соответствующие трихлориды — к структурному типу $LaCl_3$. Соединения урана(III), а также Np^{III}, Pu^{III}, Am^{III} и Cm^{III} обладают сильными восстановительными свойствами.

Производные U^{III} получают из более стабильных соединений урана в других степенях окисления:

$$2U + 6HCl_{безв} = 2UCl_3 + 3H_2\uparrow, \quad 2UCL_4 + H_2 = 2UCl_3 + 2HCl,$$

$$4UO_2SO_4 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2U_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Соединения актинидов(III) используют в технологии ядерного горючего и для синтеза производных актинидов в других степенях окисления (см. разд. 3.15).

3.12.2. Степень окисления +4

Степень окисления +4 характерна для ряда актинидов от Th до Cm, причем окислительно-восстановительная стабильность этих соединений максимальна у тория (подробно о соединениях Th^{IV} см. разд. 4.3), а затем в ряду актинидов устойчивость состояния $Э^{IV}$ уменьшается. Так, соединения урана(IV) проявляют восстановительные свойства, например, они восстанавливают перманганат калия в подкисленном растворе:

$$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O =$$
$$= 5UO_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4.$$

При этом U^{IV} переходит в U^{VI}.

Соединения U^{IV} в лабораторных условиях получают, восстанавливая тем или иным способом производные урана(VI):

$$\underset{\substack{\text{Нитрат уранила}\\\text{(желтого цвета)}}}{UO_2(NO_3)_2} + Zn + 2H_2SO_4 =$$

$$= \underset{\substack{\text{Сульфат урана(IV)}\\\text{(зеленого цвета)}}}{U(SO_4)_2} + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Восстановление урана (VI) до урана (IV) можно проводить и фотохимическим методом.

Соединения урана(IV) проявляют основные свойства. Так, существует гидроксид $U(OH)_4$, растворяющийся в кислотах с обра-

зованием солей урана(IV), которые неустойчивы из-за сильного гидролиза и ярко выраженного стремления урана к переходу в U^{VI}. О практически важных производных урана(IV) диоксиде UO_2, тетрафториде UF_4 и др. см. разд. 6.3.1.2 и 6.3.2.3.

Степень окисления +4 наиболее характерна для плутония. Диоксид PuO_2 используется в ядерной энергетике для получения металлического плутония и для синтеза с помощью ядерных реакций других более тяжелых актинидов. Синтез PuO_2 проводят путем термолиза (700—1000°С) оксалата плутония(IV):

$$Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O = PuO_2 + 2CO\uparrow + 2CO_2\uparrow + 6H_2O\uparrow.$$

Оксалат Pu^{IV} в свою очередь получают при переработке ядерного горючего (см. разд. 3.15) путем осаждения щавелевой кислотой из кислых растворов, содержащих Pu^{IV}.

Соединения разных актинидов(IV) имеют много общего в своих структурных характеристиках, несмотря на актинидное сжатие и различия в электронном строении. ThF_4 изоструктурен фторидам актинидов(IV) — PaF_4, UF_4, NpF_4, PuF_4, AmF_4, а также изученным в самое последнее время CmF_4, CfF_4, EsF_4. Одинаково (каркасное) строение комплексных фторидов, например, $(ЩЭ)_7[Э_6F_{31}]$, где $Э^{IV}$ = Pa, U, Np, Pu, Am, Cm.

3.12.3. Степень окисления +5

Степень окисления +5 наиболее характерна для протактиния. Такие соединения, как PaF_5, $PaCl_5$, $RbPaF_6$, K_2PaF_7, Na_3PaF_8, изоструктурны аналогичным соединениям урана(V). Структурное сходство с одинаковыми по составу соединениями Nb^V и Ta^V, напротив, отсутствует, что, вероятно, связано с участием 5*f*-электронов Pa в образовании связей в соединениях протактиния(V), а также с существенным ростом размеров атома Pa по сравнению с размерами Nb и Ta. Координационное число протактиния(V) обычно выше, чем у Nb^V и Ta^V из-за разницы в размерах атомов: при КЧ = 8 разница в радиусах $Э^V$ составляет почти 0,2 Å (R_{Pa} = = 0,91 Å, $R_{Nb,\ Ta}$ = 0,74 Å). Поэтому, если для Nb и Ta получены только гекса-, гепта- и октафторидные КС, то для протактиния известны фторокомплексы $(ЩЭ)_4[PaF_9]$. Комплексные соединения одинакового стехиометрического состава $K_3[TaF_8]$ и $K_3[PaF_8]$ имеют разную структуру — антипризма и куб, соответственно.

Оксид Pa_2O_5, устойчивый на воздухе до 1500°С, **получают** нагреванием на воздухе до 800°С гидроксида $Pa(OH)_4$ или оксалата $Pa(C_2O_4)_2$. **Пентахлорид $PaCl_5$** синтезируют путем взаимодействия оксида протактиния с CCl_4, а также окисляя $PaCl_4$ хлором или хлорируя Pa_2O_5 в присутствии углерода.

Из соединений U^{V} лучше других изучен **пентафторид UF_5**, представляющий собой голубоватые кристаллы, диспропорционирующие при нагревании до 150°С:

$$2UF_5 = UF_4 + UF_6.$$

Для получения UF_5 эту реакцию направляют в обратную сторону, варьируя условия ее протекания. То же характерно для NpF_5.

3.12.4. Высшие степени окисления

Степень окисления +6 реализуется в соединениях U, Np, Pu, Am, Cm. Получены также соединения Np^{VII} и Pu^{VII}.

Наиболее устойчив в степени окисления +6 уран. Актиниды ряда Np—Cm в отличие от урана могут быть переведены в степень окисления +6 и сохранены в этом состоянии только в присутствии сильных окислителей в щелочной среде.

Наиболее практически важными являются оксиды и соли урана(VI). В водных растворах уран(VI) присутствует в виде иона уранила UO_2^{2+}. Соли уранила получают, растворяя оксиды UO_3 или U_3O_8 в кислотах:

$$UO_3 + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O.$$

Наиболее широко используется в практике азотнокислая соль урана(VI) **$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — гексагидрат нитрата уранила**.

Соединения Np, Pu (и особенно Am, Cm) в степени окисления +6 менее устойчивы, чем в случае урана: они значительно легче восстанавливаются до $Э^{IV}$ и $Э^{III}$. Диаграмма Латимера для плутония имеет вид:

$$PuO_2^{2+} \xrightarrow{1{,}02\ В} PuO_2^{+} \xrightarrow{1{,}04\ В} Pu^{4+} \xrightarrow{1{,}01\ В} Pu^{3+} \xrightarrow{-1\ 58\ В} Pu^{0}.$$

Из-за близости значений ОВП в растворах (кислые среды) могут сосуществовать ионы: Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^{+}, PuO_2^{2+}. Кроме того, имеет место **диспропорционирование**:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + 4H^+,$$

$$3PuO_2^{+} + 4H^+ = 2PuO_2^{2+} + Pu^{3+} + 2H_2O,$$

в результате которого, особенно при нагревании и концентрировании растворов, увеличивается доля соединений Pu^{VI} и Pu^{III}.

Из солей Pu^{VI} практический интерес представляют натрий- и аммонийплутонилацетаты $(ЩЭ)PuO_2(CH_3COO)_3$, сходные по структуре с аналогичными соединениями U, Np, Am.

Способность Pu^{VI} легче восстанавливаться до $Э^{IV}$, чем U^{IV}, а Pu^{IV} труднее, чем U^{IV}, окисляться до $Э^{VI}$, *используется в технологии ядерного горючего для отделения урана от плутония*: в так называемом лантанфторидном цикле Pu^{VI} восстанавливается SO_2 до Pu^{IV} и Pu^{III}, соосаждаясь при этом с $LaF_3 \cdot nH_2O$, а U^{VI} остается в растворе. Потом Pu^{IV} и Pu^{III} опять окисляются до Pu^{VI}: он переходит в раствор, освобождаясь от нерастворимого $LaF_3 \cdot nH_2O$.

Плутоний и нептуний(VII) были получены впервые в нашей стране (Н. Н. Крот, А. Д. Гельман и В. И. Спицын, Институт физической химии АН СССР). Окисление Np^{VI} и Pu^{VI} проводилось озоном в щелочной среде. Под действием O_3 происходило изменение окраски растворов солей нептунила NpO_2^{2+} и плутонила PuO_2^{2+}. Так, зеленый раствор NpO_2^{2+} становился черным. В тех же условиях америций окислялся только до $Э^{VI}$.

Окисление нептуния до Np^{VII} можно осуществить не только в растворах, но и в твердофазных системах, например:

$$2NpO_2 + 6KO_2 = 2K_3NpO_5 + 3O_2.$$

Нептунат(VII) калия K_3NpO_5 обладает свойствами сильного окислителя. В этом отношении он похож на пероксидисульфат калия $K_2S_2O_8$.

Согласно **актинидной гипотезе Сиборга**, высшая степень окисления в ряду актинидов должна была быть равна +6 и реализоваться у урана. Предполагалось, что далее по ряду актинидов максимальная степень окисления должна уменьшаться. Поэтому сообщение о синтезе Np^{VII} и Pu^{VII} было встречено с недоверием, однако впоследствии в США тоже было осуществлено окисление Np^{VI} до Np^{VII}.

Высшие степени окисления U, Np, Pu и Am характерны не только для кислородных соединений, но и для фторидов: фтор как наиболее электроотрицательный элемент стабилизирует соединения с высшими степенями окисления элементов-металлов.

Особенно интересны свойства **гексафторида урана UF_6**. Это кристаллическое вещество, возгоняющееся при слабом нагревании (56,4°С) и плавящееся только под давлением (64°С при 1,44 МПа). Гексафторид урана получают фторированием UF_4 в отсутствие воды, с которой UF_6 бурно реагирует. Поскольку UF_6 легко удерживается в газовой фазе, его используют при разделении изотопов ^{235}U и ^{238}U методом газовой диффузии (термодиффузии). Кроме того, UF_6 может служить фторирующим агентом при получении фторидов других элементов в высшей степени окисления.

3.13. Комплексные соединения актиния и актинидов

Актиний и актиниды во всех характерных для них степенях окисления образуют КС как с монодентатными, так и с полидентатными лигандами.

Комплексные соединения катионов актинидов $Э^{3+}$ сходны с таковыми для лантанидов(III) (см. разд. 3.3). Можно предположить, что с возрастанием атомного номера в ряду актинидов(III) вследствие актинидного сжатия устойчивость КС увеличивается. К сожалению, имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы говорить об этом уверенно. Очевидно, что способность к комплексообразованию электронных аналогов ряда лантанидов(III) и актинидов(III) неодинакова из-за различий в значениях ионных радиусов и в электронном строении, несмотря на сходную конфигурацию внешних электронных оболочек.

Если бы комплексы актинидов(III) были построены как соединения с ионной связью $Э^{3+}$—лиганд, то они были бы менее устойчивы, чем КС лантанидов(III) вследствие большего ионного радиуса $Э^{3+}$ (см. табл. 3.1 и 3.6). Однако, поскольку *f*-электроны большинства актинидов участвуют в образовании химических связей, не исключено, что они будут образовывать более ковалентные КС, чем лантаниды, а это может привести к увеличению прочности КС.

В ряду Th^{4+}—Cm^{4+} так же, как в ряду $Э^{3+}$, действует актинидное сжатие, следовательно, устойчивость КС с ионной связью $Э^{4+}$ — лиганд в этом ряду должна повышаться от Th к Cm. Есть косвенные данные, подтверждающие правильность этого предположения. Например, известно, что в ряду Th^{4+}—U^{4+}—Np^{4+}—Pu^{4+} гидролиз соединений $Э^{4+}$ при прочих равных условиях усиливается. Поскольку степень гидролиза, как и устойчивость КС, зависит от поляризации лиганда (при гидролизе — молекул H_2O, входящих в координационную сферу $Э^{4+}$), прочность КС актинидов возрастает по мере уменьшения ионного радиуса $Э^{4+}$.

Непростым является вопрос о зависимости устойчивости КС от степени окисления конкретных актинидов. Если бы связь катион—лиганд всегда была ионной, можно было бы, например, для урана, прогнозировать рост устойчивости КС в ряду $UO_2^{2+} < U^{3+} < U^{4+}$. Но, если в качестве критерия устойчивости КС принять степень гидролизуемости солей урана в разных степенях окисления, мы получим другой ряд: $U^{3+} < UO_2^{2+} < U^{4+}$. Можно предположить, что бóльшая гидролизуемость и, соответственно, бóльшая прочность КС двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+}, нежели КС более высоко заряженного, сильнее поляризующего катиона U^{3+}, определяется возможностью участия уранил-иона в образовании водородных связей с лигандами (например, с водой), что повышает прочность КС.

В действительности константы устойчивости КС, образованных каким-либо конкретным лигандом, с ураном в разных степенях окисления различаются не слишком сильно. Так, $K_{уст}$ ком-

плексов, образованных хлорид-ионами с катионами U^{4+} и UO_2^{2+}, равны соответственно 1,21 и 0,88. Взаимодействию тех же катионов с сульфат-ионом отвечают константы равновесия, различающиеся только на порядок ($7{,}4 \cdot 10^3$ и $7{,}1 \cdot 10^2$). Однако, несмотря на небольшую разницу, очевидно, что устойчивость комплексов U^{4+} все же выше, чем UO_2^{2+}.

Несмотря на низкую устойчивость, комплексы урана(VI) и (IV) играют важную роль в технологии: уранилсульфаты и уранилнитраты используются при концентрировании урана в процессе первичной переработки руды (см. разд. 6.5). При отделении урана от тория уран(VI) переводят в раствор в виде карбонатного комплекса:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[UO_2(CO_3)_2] + 2NH_4NO_3.$$

Карбонатный комплекс уранила мало устойчив, но все же его образование позволяет сохранить UO_2^{2+} в растворимом состоянии в щелочном растворе. Торий(IV) в тех же условиях образует осадок гидроксида $Th(OH)_4$, что решает задачу его отделения от урана.

Судя по низким значениям $K_{уст}$ и электронному строению центральных ионов урана в разных степенях окисления, химическая связь в комплексных хлоридах и сульфатах является ионной; ковалентный вклад резко увеличил бы устойчивость этих соединений. Отсюда ясно, что существенно более устойчивые КС надо искать среди хелатов. И действительно, достаточно стабильны производные полидентатных лигандов — комплексонаты урана(VI), например, нитрилотриацетат (НТА) имеет $K_{уст}^{[(UO_2)HTA]^-} = 10^{9,5}$. Но еще более устойчивы комплексонаты урана (IV): в зависимости от дентатности лиганда их $K_{уст}$ изменяются в интервале 10^{20}—10^{30}.

Комплексы с шестичленными хелатными циклами образуют с U^{VI}, U^{IV} и U^{III} β-дикетоны. В частности, ацетилацетонаты уранила достаточно стабильны, чтобы их можно было использовать для очистки препаратов урана в режиме вакуумной сублимации.

3.14. Металлоорганические соединения актиния и актинидов

Актиний и актиниды способны образовывать металлоорганические соединения. Так, взаимодействием тетрахлорида урана(IV) и циклопентадиенида калия получен летучий тетракисциклопентадиенид урана(IV), содержащий связь Э—С:

$$UCl_4 + 4C_5H_5K = U(C_5H_5)_4 + 4KCl.$$

Известно МОС урана(IV) с циклооктатетраеном состава $U(C_8H_8)_2$. Оно химически инертно — не взаимодействует с во-

дой и разбавленными растворами кислот и щелочей, легко возгоняется и растворяется в органических растворителях.

Обычные КС уранила UO_2^{2+} со связью U—O, U—N, U—X и др окрашены в желтый цвет, характерный для солей урана(VI). Это говорит о сохранении в основном ионного типа связи уранил—лиганд в комплексах уранила. Бинарные соединения урана(IV) чаще всего зеленого цвета, такое же окрашивание характерно и для ионных комплексов урана(IV). Судя по необычной окраске ураноценов, например, $(\pi\text{-}C_5H_5)U^{IV}Cl$ — красный, в π-комплексах урана тип химической связи металл—лиганд существенно отклоняется от ионного.

Свойства $U(C_5H_5)_4$ и $U(C_8H_8)_2$ указывают на стабилизацию связи U—лиганд за счет донорно-акцепторной и π-дативной связи (см. строение ферроцена в разд 8—10.5). Образование МОС указывает на сходство свойств урана (и других актинидов, образующих аналогичные МОС) с переходными *d*-элементами. Об этом же говорит существование карбонильных соединений U, Np, Pu и некоторых других актинидов.

Актиний и тяжелые актиниды, похожие по свойствам на РЗЭ, по-видимому, не могут, в отличие от урана и других "средних" актинидов, образовывать химически стабильные МОС с π-связью Э—лиганд. По аналогии с РЗЭ (см. разд. 3.7) для них могут быть получены только очень реакционноспособные МОС с ионной связью Э—лиганд, быстро окисляющиеся на воздухе. То же относится и к карбонильным соединениям тех актинидов, которые из-за отсутствия 5*f*-электронов (Ac, Th) или их высокой реакционной способности (у тяжелых актинидов) не достаточно стабильны в обычных условиях.

3.15. Принципы получения и переработки ядерного горючего на основе актинидов

Главным источником получения ядерной (атомной) энергии является процесс "деления" ядер атомов урана и плутония. Другой источник атомной энергии — термоядерный синтез — рассмотрен в гл. 1.

"Делиться", т. е. распадаться на два примерно равные по массовому числу "осколка", способны атомные ядра изотопов ^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu и ^{241}Pu. Деление этих ядер происходит под действием образующихся в процессе работы атомного реактора нейтронов, замедленных введением в реактор графита.

Основной результат деления ядер урана и плутония — высвобождение большого числа нейтронов, которые "размножаются" по мере того, как идет деление; выход нейтронов с течением времени увеличивается в 2—3 раза, т. е. реакция деления имеет цеп-

ной характер. Цепная реакция деления, например, урана-235, сопровождается образованием так называемых осколков:

$$^{235}_{92}U \xrightarrow{\text{Замедленные нейтроны}} {}^{236}_{92}U \xrightarrow{\text{Деление на осколки}} \text{Осколки.}$$

Деление ядер изотопов урана и плутония на два осколка приводит к высвобождению колоссальной энергии, так как атомная масса и соответственно суммарный дефект массы осколочных элементов значительно меньше, чем у исходных урана и плутония. Атомная энергия ($E = mc^2$) на *несколько порядков превышает экзоэффект химических реакций.* Так, за акт деления урана выделяется ~180 МэВ, что соответствует $7{,}4 \cdot 10^7$ кДж на 1 г ядерного горючего. Следовательно, разница в энергетике ядерных и химических реакций составляет более 5 порядков.

Кроме реакции деления, в ядерном реакторе, работающем на уране-235, происходит накопление трансурановых элементов — Np и Pu: под действием наиболее эффективных замедленных ("тепловых") нейтронов ядерного реактора идет превращение

$$^{235}_{92}U + \text{Замедленные нейтроны} \rightarrow {}^{236}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{236}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{236}_{94}Pu.$$

Уран-235 способен поглощать (и вследствие этого делиться) не только замедленные графитом ("тепловые") нейтроны, но и быстрые, образующиеся при ядерных реакциях, а также нейтроны, "выбитые" из атомных ядер γ-лучами, заряженными частицами, испускаемыми радиоактивными веществами, или частицами, ускоренными в ускорителях.

Ядра ^{232}Th и ^{238}U делятся под действием только быстрых нейтронов. Однако, поскольку замедленные нейтроны поглощаются мишенью более эффективно, чем быстрые, основой ядерной энергетики являются все же реакции на замедленных нейтронах ядер ^{235}U, ^{233}U и ^{239}Pu. Поэтому требуется предварительное обогащение природного урана изотопом ^{235}U (0,72% в природной смеси изотопов урана) или получение из ^{232}Th и ^{238}U соответственно изотопов ^{233}U и ^{239}Pu:

$$^{232}_{90}Th + \text{Быстрые нейтроны} \rightarrow {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{92}U,$$

$$^{238}_{92}U + \text{Быстрые нейтроны} \rightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu.$$

Способность природного (практически единственного) изотопа тория ^{232}Th превращаться под действием нейтронов в изотоп урана ^{233}U представляет большой интерес, так как ^{233}U имеет высокий коэффициент воспроизводства тепловых нейтронов, что увеличивает степень их использования в ядерных реакторах Однако недостатком тория как ядерного горючего является необходимость добавления к нему источников нейтронов — ^{235}U или ^{239}Pu — для обеспечения перехода в ^{233}U.

Процесс деления атомных ядер относится к физическим явлениям, но определяет успех получения атомной энергии часто химия. Даже само открытие спонтанного деления ядер урана было сделано химиками и химическими методами.

Рассмотрим важнейшие направления химической технологии, обеспечивающие возможность получения и использования ядерного горючего на основе актинидов.

1. **Переработка урановых (иногда торийсодержащих) руд** для выделения индивидуальных соединений урана и тория.

Методы вскрытия урановых и ториевых руд обсуждаются в гл. 4 и 6. Получаемые в результате гидрометаллургического передела руд растворы солей урана(VI) и тория(IV) подвергаются обогащению, чаще всего методами ионного обмена и экстракции. Например, образующиеся после обработки урановой руды серной кислотой анионные сульфатные комплексы уранила пропускают через противоточные ионообменные колонны, заполненные анионитом, который поглощает из пульпы (взвесь раздробленной руды в воде) анионные сульфатные комплексы уранила $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$. Десорбция сульфатных комплексов приводит к увеличению концентрации растворов уранила на несколько порядков.

Концентраты соединений урана и тория подвергают очистке, прежде всего от элементов, которые могут помешать протеканию цепной реакции деления, в частности, отделяют РЗЭ (среди них есть элементы с большим сечением захвата нейтронов). Как правило, в урановых рудах присутствуют РЗЭ иттриевой подгруппы, а в ториевых — РЗЭ цериевой подгруппы. Для отделения РЗЭ используют методы фракционного осаждения, ионного обмена, экстракции (см. разд. 3.8).

2. Важной химической задачей является **получение соединений урана и тория**, *пригодных для* проведения операции *обогащения урана изотопом* ^{235}U, а также соединений, удобных *для введения в атомный реактор.*

Отделение изотопа $^{235}_{92}U$ от $^{238}_{92}U$ первоначально проводили методом термодиффузии с использованием летучего гексафторида урана (см. разд. 3.12.4). Летучий UF_6, содержащий более легкий изотоп $^{235}_{92}U$, быстрее "пролетает" через сита особой конструкции. В настоящее время разделение $^{235}_{92}U$ и $^{238}_{92}U$ проводят и масс-спектраметрически.

Реакцию деления на замедленных нейтронах можно осуществлять не на чистом $^{235}_{92}U$, а на *смеси изотопов урана, обогащенной ураном-235*, что удешевляет получение атомной энергии.

При разделении изотопов урана возникает проблема утилизации "обедненного" урана, т. е урана, из которого выделили бóльшую часть изотопа $^{235}_{92}U$ и который, следовательно, не способен делиться на замедленных нейтронах. Эту проблему в некоторых странах (например, в США) решают не всегда удачно· вводят обедненный уран в снаряды и бомбы, что улучшает их баллистические характеристики благодаря высокой плотности урана (см. табл. 3.4). При этом не учитывают

высокую радиоактивность быстро накапливающихся продуктов радиоактивного распада урана, который только в чистом виде (*в отсутствие продуктов распада*) мало радиоактивен вследствие большого периода полураспада $^{238}_{93}U$ и не представляет экологической опасности.

Для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) уран переводят в металлическое состояние или в оксид UO_2, карбид UC_2 и другие достаточно стабильные соединения (см. разд. 3.11, 3.12).

3. Важной проблемой химической технологии ядерного горючего является также **получение материалов, необходимых для создания рабочих конструкций ядерного реактора**.

В частности, для осуществления цепной реакции необходим очень чистый синтетический графит, используемый для эффективного "замедления" нейтронов при реакции деления $^{235}_{92}U$. Наличие некоторых примесей (Sm, Gd, Cd и др.) с высоким сечением захвата нейтронов является вредным, так как может полностью остановить "размножение" нейтронов, т. е. "погасить" цепную реакцию.

Не должны содержать примесей, поглощающих нейтроны и замедляющих реакцию деления, и материалы, из которых изготавливают стенки реакторов (бериллий, цирконий) и "футляры" для ТВЭЛов. Стержни из урана (или UO_2, UC_2) высокой чистоты помещают в каналы между кирпичами из графита (также высокой чистоты). Их покрывают защитной металлической оболочкой в виде своеобразной пробирки (эти "футляры" изготавливают из циркония, алюминия или нержавеющей стали). Для нормальной работы атомного реактора совершенно необходима очистка циркония от сопутствующего ему гафния, сильно поглощающего нейтроны (см. разд. 4.6.2).

В реакторе, кроме ТВЭЛов, имеются "стержни регулирования", которые изготавливают из кадмия или РЗЭ (Sm, Gd) с большим сечением захвата нейтронов. Их вводят в реактор для понижения концентрации нейтронов, чтобы предотвратить ядерный взрыв. Создание таких стержней — тоже задача химической технологии неорганических материалов.

Для отведения тепла, выделяющегося при работе реактора, чаще всего используют воду. Вода первого контура и примеси, в ней содержащиеся, при этом становятся радиоактивными. Поэтому в ядерных реакторах имеется несколько водяных контуров, отводящих тепло, с тем, чтобы воду последующих контуров или другие теплоносители (например, жидкость, состоящую из расплавленных щелочных металлов), используемые в залах электростанций, сделать нерадиоактивными. Последовательные контуры находятся друг с другом в тесном соприкосновении для теплообмена.

4. Еще одной химической задачей является **переработка "отработанного ядерного горючего"** для выделения из него плутония и утилизации отходов (выделение и разделение радиоактивных осколков, захоронение отходов, проблемы охраны окружающей среды).

В частности, сложной является переработка отработанного ядерного горючего. Эта проблема возникает при получении плутония-239 в атомном реакторе, работающем на быстрых нейтронах. Там происходит переход урана-238 в нептуний-239 и затем в плутоний-239, имеющий период полураспада ~24000 лет, т. е. это долгоживущий изотоп. В то же время изотоп ^{239}Np является относительно короткоживущим ($T_{1/2}$ = 2,35 сут). Поэтому время, достаточное для превращения нептуния, образующегося в реакторе, в плутоний-239, используемый для деления на медленных нейтронах, вполне обозримо. Для выхода реактора на проектную мощность, нужно, чтобы практически весь Np превратился в Pu. Для этого необходимо время, равное десяти периодам полураспада ^{239}Np, т. е. около месяца. Кроме того, получившийся Pu надо отделить от оставшегося урана и осколочных элементов.

С этой целью извлеченные из реактора ТВЭЛы с облученным ураном лежат один месяц в отстойниках с водой (продолжается переход Np в Pu). Затем снимают с урановых стержней стальную, циркониевую или алюминиевую оболочку, растворяют U, Np, Pu и осколки в HNO_3. При этом уран и плутоний переходят в раствор в степени окисления +6. Экстракцией трибутилфосфатом (см. разд. 3.8.4) нитраты уранила и плутонила извлекают в органическую фазу, а осколки остаются в водном растворе. Затем уран(VI) и плутоний(VI) реэкстрагируют и подвергают действию восстановителя. Условия подбирают так, чтобы уран остался в степени окисления +6, а плутоний восстановился до Pu^{IV}, который при экстракции трибутилфосфатом переходит в водную фазу (U^{VI} — в органическую). Плутоний осаждают в виде PuO_2, отфильтровывают, а затем восстанавливают металлическим кальцием до металлического Pu (им заполняют ТВЭЛы атомных реакторов, работающих на плутонии). Естественно, все операции механизированы, так как радиоактивность очень высока.

Отделение плутония от урана химическими методами значительно проще и дешевле, чем разделение изотопов урана-235 и урана-238, осуществляемое физическими методами. Благодаря этому плутоний дешевле: стоимость **двух делящихся материалов** — $^{239}_{94}$Pu и $^{235}_{92}$U — соотносится примерно как 1:2.

5. **Проблема осколочных элементов**. Осколки, образовавшиеся при делении урана и плутония, представляют собой радиоактивные изотопы. Они претерпевают β^--распад, поскольку содержат избыточное количество нейтронов по сравнению с числом про-

тонов в ядре нерадиоактивного изотопа осколочного элемента, например, по сравнению со стабильными изотопами бария, брома, ксенона и т. д.

Прежде чем из осколков получится стабильная изотоп, происходит серия превращений ("цепочка"), например:

$$^{90}_{35}Br \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{36}Kr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{37}Rb \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{38}Sr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{39}Y \xrightarrow{\beta^-}$$

$$\xrightarrow{\beta^-} {}^{90}_{40}Zr \text{ (стабильный изотоп)}$$

или

$$^{140}_{54}Xe \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{55}Cs \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{56}Ba \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{57}La \xrightarrow{\beta^-}$$

$$\xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{58}Ce \text{ (стабильный изотоп)}$$

Так как сам "осколок" и все последующие радионуклиды всегда претерпевают β^--распад, масса изотопов не изменяется при продвижении по цепочке. Это объясняется тем, что при β^--распаде нейтрон превращается в протон ($^1_0n - e^- = {}^1_1p$), причем масса частицы (^1_0n) не изменяется (^1_1p).а заряд ядра возрастает на единицу.

Среди осколочных атомов и радионуклидов, представляющих собой звенья цепочки β-превращений, наряду с короткоживущими есть изотопы с большим периодом полураспада. Например, ^{90}Sr (один из самых опасных радиоактивных изотопов) имеет период полураспада около 30 лет Попадая в организм человека, ^{90}Sr входит в состав внутриклеточного вещества и костей, становится малоподвижным, его трудно оттуда извлечь даже комплексонами. Оставаясь в костях длительное время, ^{90}Sr вызывает крайне нежелательное воздействие на костный мозг, что приводит к лейкемии и злокачественным новообразованиям.

При переработке продуктов, образующихся в ядерных реакторах, необходимо выделение, разделение и очистка осколочных элементов. Эти задачи решаются методами препаративной химии (осаждение плохо растворимых соединений радионуклидов, перекристаллизация), а также методами ионообменной хроматографии, экстракции, сублимации (см. разд. 3.8). Осколочные радионуклиды различаются по периоду полураспада и энергии β^--излучения. Выделенные в индивидуальном состоянии они используются в качестве "метки" в технологии, при изучении роли тех или иных элементов в биологических объектах, в физико-химических исследованиях неорганических и органических соединений. В идеале для каждого элемента, содержащего в природной плеяде только стабильные изотопы, целесообразно иметь в резерве радиоактивную метку. Источником такого широкого спектра меток может быть только переработка осколков деления урана и плутония, образующихся в ядерных реакторах.

Однако далеко не вся масса радиоактивных отходов подвергается переработке, представляющей собой дорогостоящую процедуру. Основное количество радиоактивных отходов работы ядерных реакторов "захоранивают", что должно обеспечить их дли-

тельную изоляцию от окружающей среды. Один из приемов захоронения — закачивание растворов, содержащих осколки, в полости земной коры, образовавшиеся в результате добычи нефти и газа. Предварительно стенки таких выработок цементируют, чтобы исключить проникновение радиоактивных веществ в подземные воды. Другой способ "захоронения" состоит в превращении растворов радионуклидов в стекла, например, осаждением силикатов. Такие стекла не представляют экологической опасности, так как радионуклиды в них являются кинетически заторможенными.

Если принять во внимание быстрые темпы развития ядерной энергетики, становится очевидным, что *задачи утилизации и захоронения отходов производства ядерной энергии — одна из важнейших в современной неорганической технологии.*

3.16. Биологическая роль актиния и актинидов

Действие актинидов на живые организмы обусловлено прежде всего их радиоактивностью. Некоторые свойства актинидов сходны со свойствами лантанидов. Так, плутоний, попадая в организм человека, как и РЗЭ, концентрируется в костях. Однако актиниды значительно опаснее из-за своей радиоактивности В частности, плутоний, претерпевая α-распад, почти не ослабевающий во времени ($^{239}_{94}Pu$ — долгоживущий изотоп), вызывает нарушение работы кроветворных органов (костный мозг). Поэтому все работы с Pu проводят с максимальными предосторожностями (в герметичных перчаточных камерах).

Во избежание загрязнения окружающей среды радионуклидами в результате использования атомной энергии, испытаний атомного оружия и переработки ядерного горючего возникает необходимость селективного извлечения радионуклидов из радиоактивных отходов, организма человека, почвы и т. д. Как и в случае редкоземельных ионов, для извлечения актинидов и других радионуклидов используют лиганды, образующие с ними устойчивые комплексы.

4-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ТИТАНА

4.1. Общая характеристика

4.1.1. Положение в Периодической системе

В 4-ю группу ПС входят титан $_{22}$Ti, цирконий $_{44}$Zr, гафний $_{72}$Hf и резерфордий $_{104}$Rf. *Полным электронным аналогом* Ti, Zr и Hf является торий $_{90}$Th — первый член ряда актинидов. Химические свойства тория соответствуют его положению в 3-й группе: что обсуждено в разд. 3.10 и 3.12. интересно сопоставить химию элементов 4-й группы и тория, для чего в таблицы, характеризующие свойства Ti, Zr и Hf и их соединений. включены и данные по торию.

Разница в атомных радиусах Ti^0 и Zr^0, а также радиусов их четырехзарядных ионов составляет 0,15—0,2 Å, т. е. является обычной для элементов одной группы, находящихся в соседних периодах (табл. 4.1). Однако переход от Zr к Hf не только не вызывает

Таблица 4.1. **Важнейшие характеристики элементов 4-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å	
			$Э^0$	$Э^{4+}$ (КЧ = 6)
$_{22}$Ti	47,88	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	1,45	0,60
$_{40}$Zr	91,224	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	1,60	0,72
$_{72}$Hf	178,49	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$	1,59	0,71
$_{90}$Th	232,0381	$5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^0 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$	1,80	0,94

Продолжение табл. 4.1

Элемент	Потенциалы ионизации, эВ				Электроотрицательность	Степень окисления**
	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$		
$_{22}$Ti	6,82	13,58	27,49	43,27	1,32	0, +4, +3, (+2)
$_{40}$Zr	6,84	13,13	22,99	34,34	1,22	0, +4, (+3), (+2)
$_{72}$Hf	6,78	14,9	23,3	33,3	1,23	0, +4, (+3), (+2)
$_{90}$Th	6,1	11,5	20,0	28,8	1,11	0, +4, (+3), (+2)

* См. примечание к табл. 1.1.

** В скобках указаны менее устойчивые степени окисления.

увеличения радиуса атома и иона, а напротив, приводит к их некоторому уменьшению. Эта аномалия связана с тем, что Hf расположен в 6-м периоде непосредственно за лантанидами, и лантанидное сжатие влияет в максимальной степени именно на размеры атома Hf. Фактическое отсутствие разницы в размерах атомов и ионов Zr и Hf является причиной поразительной близости их свойств, что обусловило трудность обнаружения гафния на фоне более распространенного циркония и отделения гафния от циркония при переработке их руд. При переходе от гафния к торию происходит "нормальный" рост размеров атомов и ионов $Э^{4+}$, однако ионный радиус Th^{4+} ближе к радиусу Ce^{4+}, чем к Hf^{4+}.

Все элементы группы титана четные. Их наружные электроны размещены на *d*-подуровне предыдущей $(n-1)$-электронной оболочки и на *s*-подуровне внешней электронной оболочки. Таким образом, все члены 4-й группы принадлежат к числу переходных элементов. Элемент резерфордий изучен крайне мало, поэтому его характеристики в табл. 4.1 отсутствуют, хотя можно полагать, что его свойства близки свойствам легких аналогов 4-й группы.

4.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Элементы 4-й группы содержат на внешних электронных оболочках четыре валентных электрона (см. табл. 4.1). Вследствие этого высшая степень окисления, проявляемая этими элементами, равна +4.

Очевидно, что образование ионов $Э^{4+}$ должно быть связано с большой затратой энергии, поэтому они стабильны только в кристаллических структурах, обладающих высокой прочностью. Если стабилизация в кристалле недостаточна для компенсации энергетических затрат на отрыв четырех электронов от нейтрального атома $Э^0$, то, как правило, образуются ковалентные соединения, в которых заряд атома металла существенно меньше 4+.

Элементы 4-й группы проявляют и более низкие положительные степени окисления: +3, +2, +1. Склонность к проявлению низших степеней окисления у Ti выше, чем у его тяжелых аналогов. Это связано с тем, что у элементов, имеющих под валентными $(n-1)d^2ns^2$-электронами оболочку типа благородного газа $(n-1)s^2(n-1)p^6$, с ростом радиуса уменьшается поляризующее действие и соответственно валентные электроны удерживаются менее прочно у Zr, Hf, Th, чем у Ti.

Обратная закономерность наблюдается в группах "постпереходных" элементов-металлов (группы № 13—15), имеющих заполненную или почти заполненную 18-электронную подоболочку.

Наиболее важные соединения элементов 4-й группы являются производными $Э^{IV}$ (табл. 4.2).

Таблица 4.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 4-й группы**

Класс соединений	Формула соединения	Элементы, образующие соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Ti—Th	Тугоплавкие инертные вещества с металлическим типом связи
Оксиды	$ЭO_2$	Ti—Th	После прокаливания химически инертны
Смешанные оксиды	$(ЩЗЭ)ЭO_3$ $(ЩЗЭ)_2ЭO_4$ $(ЩЭ)_2ЭO_3$ $(ЩЭ)_4ЭO_4$	Ti—Hf Ti—Hf Ti—Hf Zr, Hf	Полный гидролиз при обработке водой
Гидраты оксидов	$ЭO_2 \cdot nH_2O$	Ti—Hf	Свежеосажденные гидраты оксидов растворимы в кислотах и щелочах.
Гидроксиды	$Э(OH)_4$	Th	Основные свойства
Соли	$ЭX_4$ $ЭOX_2$	Ti—Th Ti—Th	Ослабление степени гидролиза при переходе от Ti к Th
КС с моно- и полидентатными лигандами	$H_2[ЭCl_6]$ $(ЩЭ)_2[ЭF_6]$ $ЭL_n$	Ti—Th	Разница в растворимости, используемая при разделении смеси Zr и Hf. Увеличение КЧ от 4 (Ti) до 12 (Th)

4.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Элементы 4-й группы являются четными и потому более распространены, чем находящиеся рядом с ними в том же периоде ПС нечетные элементы; все они, кроме тория, имеют несколько стабильных изотопов (табл. 4.3).

Ядерные свойства стабильных изотопов Zr и Hf весьма своеобразны. У Zr очень малое сечение захвата нейтронов, поэтому его наряду с Al используют как конструкционный материал в реакторостроении. Например, иногда таблетки из металлического урана (или UO_2) заваривают в оболочку из металлического Zr. Эти "футляры" более прочны, чем алюминиевые, реже растрескиваются. Гафний, в отличие от Zr, имеет очень большое сечение захвата нейтронов (его можно использовать для торможения нейтронов). Поэтому постоянно содержащуюся в природных минералах Zr примесь гафния (~2 %) необходимо удалять, чтобы Zr мог быть использован в конструкциях ядерных реакторов. В связи с этим задача разделения смеси Zr—Hf очень важна (см. разд. 4.6.2).

Все изотопы тория радиоактивны. Самый устойчивый, ^{232}Th, имеет очень большой период полураспада, равный ~14 млрд. лет. Поэтому за время существования Земли содержание в ней тория-232 заметным образом не изменилось.

Элементы 4-й группы литофильны и "рассеяны", поскольку их минералогические характеристики сходны с таковыми самых рас-

Таблица 4.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 4-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде изотопов)	
Ti	0,6	10	5	^{48}Ti, тип $4n$ (73,8 %)	TiO_2 (рутил) $FeTiO_3$ (ильменит) $CaTiO_3$ (перовскит)
Zr	0,02	21	5	^{90}Zr, тип $4n + 2$ (51,45 %)	$ZrSiO_4$ (циркон) ZrO_2 (бадделеит)
Hf	$4 \cdot 10^{-4}$	52	6	^{180}Hf, тип $4n$ (35,10 %)	2 % в минералах Zr
Th	$8 \cdot 10^{-4}$	38	Только радионуклиды	^{232}Th, тип $4n$ (100%) $T_{1/2} =$ $= 1{,}389 \cdot 10^{10}$ лет	(Ce, La, Th, Ca)(PO_4) (монацит)

пространенных элементов, например железа. Они сосредоточены в верхней части литосферы и находятся преимущественно в гранитах, а не концентрируются в остаточной от главной кристаллизации массе, т. е. в пегматитах.

Рассеянное состояние элементов группы титана имело немаловажное значение при образовании земного шара. Если бы радиоактивный торий (это относится и к урану) концентрировался в пегматитах или входил в состав пород, слагающих ядро Земли, наша планета постепенно (в течение миллионов лет) раскалялась бы. Рассеяние в земной коре, быстро остывающей благодаря излучению в космос, предотвратило эту катастрофу.

Основными рудами титана являются рутил, ильменит и перовскит, а циркония — циркон и бадделеит. Гафний в силу близких к цирконию свойств обычно находится в цирконийсодержащих минералах (до 2%). Главным источником тория является монацит — фосфат РЗЭ цериевой подгруппы, в котором атомы РЗЭ(III) частично замещены атомами Th^{IV} и Ca^{II}. Не имея собственных минералов, образующих сколько-нибудь обширные месторождения, торий все же характеризуется довольно большой распространенностью.

4.1.4. Краткие исторические сведения

Независимо друг от друга английский ученый У. Грегор (1789 г.) в ильмените и немецкий химик М. Клапрот (1795—1797 гг.) в рутиле открыли оксид нового элемента — **титана**. Металлический титан впервые выделил в 1825 г. шведский химик Й. Я. Берцелиус (однако не в чистом виде). Лишь в 1925 г. голландским ученым А. Ван Аркелю и И. де Буру методом иодидного рафинирования удалось получить небольшое количество титана высокой чистоты.

Название этому элементу дал Клапрот: в греческой мифологии исполинские титаны — дети богини Земли Геи и бога Неба Урана.

Цирконий был открыт в 1789 г. Клапротом (как и титан, в виде оксида) в полудрагоценном камне цирконе, откуда и получил свое название (в переводе с персидского — "золотистый"). Металл (в виде порошка, загрязненного примесями) впервые получил в 1829 г. Берцелиус. Как и титан, цирконий высокой чистоты выделен в 1925 г. методом иодидного рафинирования.

Гафний был открыт только в XX веке. Этот элемент очень долго искали среди РЗЭ. Но в 1921 г. датский ученый Н. Бор доказал, что элемент № 72 должен находиться не в 3-й, а в 4-й группе ПС и быть аналогом циркония. В 1922 г. в Копенгагене голландец Д. Костер и венгр Г. Хевеши открыли методом рентгеноспектрального анализа новый элемент в норвежской циркониевой руде. Его название происходит от датской столицы (позднелатинское "Hafnia").

Открытие **тория** описано в главе, посвященной актинидам.

Элемент № 104 был открыт в 60-е гг. XX в. учеными СССР и США, которые предлагали для него различные названия. Исследователи из Дубны, где находится Объединенный институт ядерных исследований, в котором много лет проводятся синтез и изучение изотопов новых элементов, предложили назвать элемент "курчатовием" (Ku) в честь выдающегося советского ученого И. В. Курчатова, много сделавшего для становления и развития атомной промышленности нашей страны. Однако исследователи из США предложили назвать элемент № 104 "резерфордием" (Rf) в честь Э. Резерфорда. Многолетние споры о приоритете открытия и названии привели к тому, что сначала Международный Союз Чистой и Прикладной Химии (ИЮПАК) присвоил элементу № 104 имя "дубний" (Db), но затем передал это название элементу № 105, а элемент № 104 предложил называть резерфордием.

Ученые из Дубны под руководством академика Г. Н. Флерова бомбардировали нуклиды плутония—242 ионами неона—22, при этом высвобождались нейтроны и образовывались нуклиды элемента № 104 с $T_{1/2} = 0{,}3$ с:

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} = {}^{260}_{104}\mathrm{Rf} + 4\,{}^{1}_{0}n\,.$$

Исследователи США под руководством А. Гиорсо получили в 1969 г. нуклиды резерфордия с бóльшим периодом полураспада. Самый долгоживущий ($T_{1/2} = 70$ с) нуклид этого элемента синтезирован по реакции

$$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} = {}^{261}_{104}\mathrm{Rf} + 3\,{}^{1}_{0}n\,.$$

4.2. Простые вещества, образованные элементами 4-й группы

Простые вещества элементов 4-й группы — тугоплавкие металлы (табл. 4.4). $T_{пл}$ растет от Ti к Hf, что может быть (на качественном уровне) объяснено уменьшением в этом ряду поляризационного взаимодействия атомов металла, а затем $T_{пл}$ уменьшается у тория в связи с дополнительным эффектом поляризации.

Все металлы 4-й группы химически стабильны, что объясняется наличием на их поверхности тонкой защитной пленки оксидов $ЭO_2$. Титан — необыкновенно коррозионно-стойкий металл. Так, если "обычные" металлы в морской воде быстро ржавеют, то слой металлического Ti, разъеденного соленой водой за 1000 лет (экстраполяция), составляет только 20 мкм. Титан и его сплавы незаменимы в производстве деталей турбин, а также в химическом машиностроении. При комнатной температуре на титан не действуют минеральные кислоты, а щелочи — и при нагревании.

Таблица 4.4. **Важнейшие свойства металлов 4-й группы ПС**

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Плотность, г/см^3	$E^0(ЭО^{2+}/Э^0)$, В
Ti	1800	3330	ГПУ до 882°C, выше — ОЦК	4,505	−0,88
Zr	1857	~4340	ГПУ до 863°C, выше — ОЦК	6,50	−1,57
Hf	2227	~4620	ГПУ до 1740°C, выше — ОЦК	13,09	−1,70
Th	1750	~4200	ГЦК до1365°C, выше — ОЦК	11,72	−1,90*

* Для Th^{4+}/Th^0.

Особую устойчивость металлы 4-й группы проявляют в компактном состоянии, в виде порошков они пирофорны.

Титан, цирконий и гафний в порошкообразном состоянии способны поглощать водород, кислород и азот.

Взаимодействие металлов 4-й группы при повышенной температуре с неметаллами приводит к получению бинарных соединений (гидридов, галогенидов, оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов, силицидов).

Металлы 4-й группы с другими металлами образуют твердые растворы замещения (например, с V и Cr) или интерметаллиды (например, с Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Введение Ti и Zr в сплавы придает им ценные физико-механические свойства. Так, добавка к стали 0,1% Ti придает ей твердость и эластичность, добавка Zr — повышенную твердость и вязкость.

Титан растворяется в горячей HCl с образованием хлорида Ti^{III}, а также в HF с образованием TiF_4 или $H_2[TiF_6]$:

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow, \quad Ti + 6HF = H_2[TiF_6] + 2H_2\uparrow.$$

Цирконий и гафний взаимодействуют с кислотами, лишь когда создаются условия для их окисления и образования анионных комплексов $Э^{IV}$, например, при использовании концентрированной серной кислоты, царской водки, смеси фтороводородной (плавиковой) и азотной кислот:

$$Э + 5H_2SO_4 = H_2[Э(SO_4)_3] + 2SO_2\uparrow + 4H_2O,$$
$$3Э + 4HNO_3 + 18HX = 3H_2[ЭX_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O,$$
$$X = Cl, F.$$

При наличии фторид-ионов все три металла постепенно реагируют даже со слабыми кислотами:

$$Ti + 4CH_3COOH + 6NH_4F =$$
$$= (NH_4)_2[TiF_6] + 4NH_4CH_3COO + 2H_2\uparrow.$$

Титан растворим в концентрированных растворах щелочей:

$$Ti + 2NaOH + H_2O = Na_2TiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

Цирконий и гафний к действию растворов щелочей устойчивы.

При действии горячей концентрированной азотной кислоты на титан образуется малорастворимая β-титановая кислота:

$$Ti + 4HNO_3 + (x - 2)H_2O = TiO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4NO_2.$$

Металлический торий тускнеет на воздухе, в кипящей воде покрывается пленкой диоксида ThO_2. При нагревании торий реагирует с H_2, Cl_2, Br_2, S, H_2S, N_2, P, медленно растворяется в разбавленных кислотах — плавиковой, азотной, серной, в концентрированных соляной и ортофосфорной. Концентрированная HNO_3 пассивирует торий.

О **получении** и очистке металлов группы титана см. разд. 4.6.

Металлы 4-й группы резко отличаются по своим свойствам от загрязненных препаратов (0,5—5% примесей), поступающих на очистку, например, методом иодидного рафинирования. В частности, долгое время считалось, что титан непригоден для механической обработки, однако после очистки титан можно ковать, протягивать в проволоку, прокатывать в листы и тонкую фольгу. По прочности и упругости чистый Ti превосходит сталь и почти вдвое легче ее. Еще более ценными свойствами обладают сплавы Ti с благородными металлами, но они дороги. Больше всего **применяются** относительно дешевые **сплавы** Ti с Al (например, сплав АТ-3 содержит 3% Al, сплав АТ-6 — 6% Al и т. д.). Прочность и особенно стойкость к растрескиванию этих сплавов почти втрое больше прочности Ti технической чистоты, а стоимость примерно та же. Это позволяет применять сплавы АТ там, где раньше использовалась нержавеющая сталь, — цена изделий из сплавов АТ не выше стальных, а коррозионная стойкость изготовленных из них аппаратов в 15 раз больше.

Титан и цирконий используют в металлургии в виде сплавов с железом — **ферротитана и ферроциркония**, содержащих от 15 до 50% Ti или Zr. Торий — материал для ТВЭЛов (см. разд. 3.15).

4.3. Сложные соединения элементов 4-й группы

4.3.1. Кислородные соединения

4.3.1.1. Степень окисления +4

Оксиды $ЭO_2$ представляют собой бесцветные кристаллические вещества (табл. 4.5). В ряду TiO_2—ThO_2 температура плавления растет, несмотря на существенное увеличение размера ионов $Э^{4+}$, что указывает на возрастание ионного вклада взаимодействия $Э^{IV}$—O.

Таблица 4 5. **Свойства оксидов элементов группы титана**

Оксид	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура
TiO_2	1825	~3000	Рутил, анатаз, брукит
ZrO_2	2680	?	Моноклинная, выше 1150°С — тетрагональная, выше 2350°С — кубическая, стабилизируемая при обычных условиях оксидом иттрия Y_2O_3
HfO_2	2812	~5400	Моноклинная, выше 1150°С — тип флюорита
ThO_2	3350	~4400	Тип флюорита

Для титана известны различные устойчивые при атмосферном давлении кристаллические модификации $ЭO_2$: рутил, анатаз, брукит. Структура рутила состоит из цепей немного искаженных октаэдров TiO_6, в которых каждый октаэдр связан с соседними по двум противоположным ребрам (рис. 4.1.). В большей степени искажение координационного полиэдра титана характерно для анатаза и брукита.

Прокаленный при высокой температуре **оксид титана TiO_2** совершенно инертен в химическом отношении. По этой причине он широко используется как краситель.

Оксид циркония ZrO_2 также очень тугоплавок. Его используют как керамику при изготовлении тиглей, как огнеупор для облицовки печей. В виде монокристаллов ZrO_2 является лазерным материалом и имитатором бриллиантов ("фианит", названный так по первым буквам Физического института АН СССР, где впервые был получен в 1972 г.).

Оксид ZrO_2, как и TiO_2, известен в нескольких кристаллических модификациях. ZrO_2 — природный минерал бадделеит — имеет нерегулярную моноклинную структуру, КЧ циркония равно 7. Кроме того, известны две модификации, где КЧ циркония

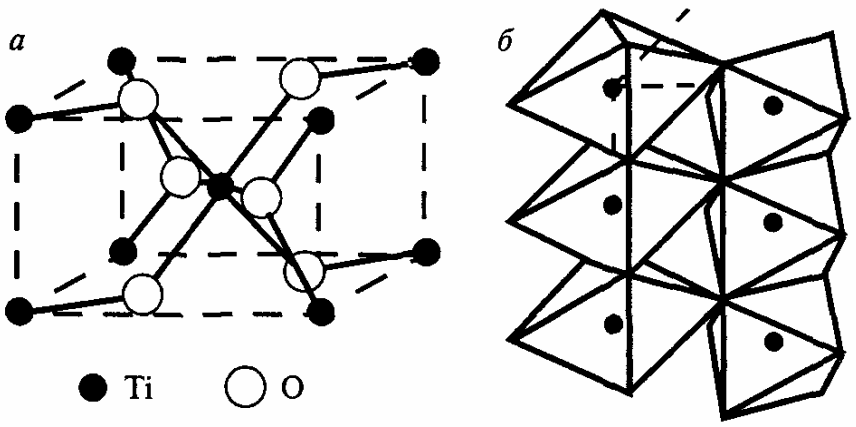


Рис. 4.1. Структура рутила TiO_2:
а — элементарная ячейка, *б* — части двух колонок октаэдрических координационных полиэдров TiO_6

равно 8. **Оксид гафния** обладает свойствами и структурой, сходными с ZrO_2.

Кубическая модификация ZrO_2, в отличие от других, претерпевающих при изменении температуры структурную перестройку, вполне стабильна и образует устойчивые керамические покрытия, не растрескивающиеся при изменении температурного режима. Это позволяет использовать ZrO_2, стабилизированный в кубической модификации различными добавками, например, оксидом итрия Y_2O_3, в качестве защитных пленочных покрытий деталей, работающих в нестабильном высокотемпературном режиме, а также как твердый электролит в высокотемпературных топливных элементах.

Безводные оксиды $ЭO_2$ обычно получают прокаливанием кислородсодержащих солей элементов 4-й группы или гидратов соответствующих оксидов.

Смешанные оксиды титана (или **титанаты**). Взаимодействие $ЭO_2$ при прокаливании с оксидами других элементов-металлов (или с их карбонатами, нитратами) приводит, как правило, к образованию смешанных оксидов, а не соединений типа солей титановой кислоты. Таким образом, не всегда образование смешанных оксидов указывает на амфотерные свойства соответствующих оксидов. Например, соединения титана, имеющие структуру ильменита $FeTiO_3$ ($MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$ и др.), перовскита (рис. 4.2) $CaTiO_3$ ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$) или шпинели (Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4,Co_2TiO_4) *не являются настоящими титанатами*, т. е. солями титановых кислот, содержащими дискретные оксоанионы титана в узлах кристаллической структуры. Их структуру можно представить как бесконечное многомерное образование из плотноупакованных атомов кислорода, в пустотах которого располагаются катионы обоих металлов M^{II} и $Э^{IV}$, образующих смешанный оксид.

Только в **ортотитанате бария Ba_2TiO_4** есть обособленный оксоанион TiO_4^{4-}. Это тетраэдр, подобный имеющемуся в анионе солей β-K_2SO_4 и β-Ca_2SiO_4. В стехиометрическом аналоге ортотитаната бария Sr_2TiO_4 обособленных тетраэдров TiO_4^{4-} уже нет. В структуре Sr_2TiO_4 зафиксированы кислородные октаэдры $[TiO_6]$, расположенные слоями и соединенные "смежными" атомами кислорода, а ионы стронция размещаются между слоями октаэдров.

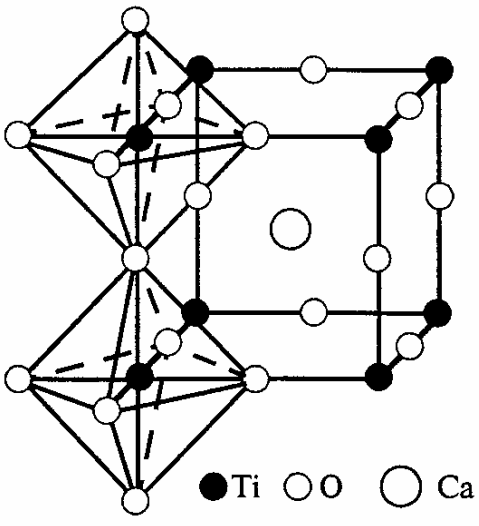


Рис.4.2. Структура перовскита $CaTiO_3$

Таким образом, в Sr_2TiO_4 отсутствуют изолированные оксоанионы TiO_4^{4-} (катионы Sr^{2+} слишком малы, чтобы, как Ba^{2+} в Ba_2TiO_4, отделять друг от друга анионы TiO_4^{4-}, препятствуя их конденсации).

Титанаты, полученные сплавлением оксида титана со щелочью, карбонатом ЩЭ и другими кислородсодержащими солями ЩЭ, например:

$$TiO_2 + K_2CO_3 = K_2TiO_3 + CO_2,$$

при обработке водой подвергаются полному гидролизу:

$$K_2TiO_3 + (n + 1)H_2O = TiO_2 \cdot nH_2O + 2KOH,$$

что подтверждает слабость титановой кислоты и правильность отнесения титанатов к смешанным оксидам.

При гидролизе титанатов **титановая кислота $TiO_2 \cdot nH_2O$** получается в форме устойчивого коллоида (золя) и только постепенно (в течение 1—2 сут) коагулирует.

О том, что гидролиз титаната имеет место, судят не по образованию осадка, а по изменению pH: при растворении титанатов в H_2O среда мгновенно становится сильно щелочной.

Цирконаты и гафнаты состава $(ЩЭ)ЭO_3$, $(ЩЭ)_2ЭO_4$, $(ЩЭ)_2ЭO_3$, $(ЩЭ)_4ЭO_4$ также представляют собой смешанные оксиды, т. е. они, как и большинство титанатов, не содержат анионов ZrO_3^{2-} (HfO_3^{2-}) или ZrO_4^{4-} (HfO_4^{4-}), обособленных в узлах кристаллической структуры. Наименее характерно образование оксоанионов $ЭO_3^{2-}$, $ЭO_4^{4-}$ для тория, обладающего еще более основными свойствами, чем его легкие аналоги по группе.

Таким образом, анализ структурных данных о смешанных оксидах на основе $ЭO_2$ свидетельствует о слабой амфотерности $ЭO_2$, что хорошо согласуется с выводом о преобладающе ионном характере связи Э—О.

Многие **смешанные оксиды на основе $ЭO_2$ применяются** на практике. Большое значение имеет, в частности, перовскитоподобный метатитанат бария $BaTiO_3$ со свойствами пьезоэлектрика, что связано с его структурными особенностями: находясь в обширных октаэдрических пустотах, образованных плотноупакованными атомами кислорода, ион Ti^{4+} легко смещается в пространстве под действием электрического поля, вызывая сильный пьезоэффект.

Гидраты оксидов $ЭO_2 \cdot nH_2O$ нельзя получить непосредственным взаимодействием безводных оксидов $ЭO_2$ с H_2O из-за химической инертности $ЭO_2$, особенно подвергнутых высоко-

температурной обработке. Для синтеза гидратов оксидов $ЭO_2 \cdot nH_2O$ используют гидролиз различных растворимых соединений этих элементов.

Строение гидратов диоксидов титана, циркония и гафния следует изображать именно формулами $ЭO_2 \cdot nH_2O$, так как соединения $ЭO_2 \cdot nH_2O$ не обладают свойствами оснований или кислот. Действительно, кислотно-основные свойства этих соединений оценить трудно, поскольку образования *истинных растворов* при взаимодействии $ЭO_2$ с водой не происходит, и даже в кислотах и разбавленных щелочах эти оксиды не растворяются. Наблюдаемый экспериментально переход осадка $ЭO_2 \cdot nH_2O$ в раствор под действием кислот и (в слабой степени) щелочей обусловлен *пептизацией*. Получаемые при этом коллоидные растворы содержат относительно крупные частицы, представляющие собой гидратированные оксополимеры.

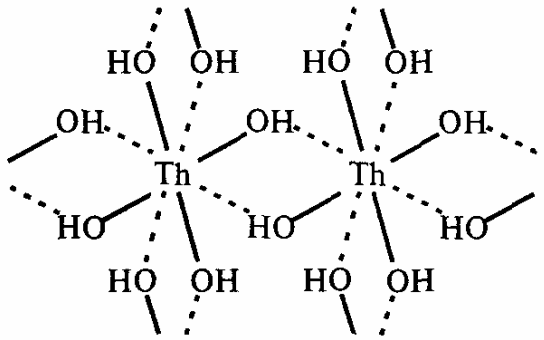
В случае титана(IV), ион которого наименьший и поэтому оказывает максимальное поляризующее действие, относительно легко удается сместить равновесие полимеризации гидрата оксида в сторону мономера в результате комплексообразования, к которому Ti^{IV} более склонен, чем его тяжелые аналоги. Так, гидрат оксида титана(IV) — титановую кислоту — можно перевести при действии соляной кислоты в истинный раствор в форме комплексной кислоты $H_2[TiCl_6]$. По-видимому, действие концентрированных щелочей на $TiO_2 \cdot nH_2O$ также связано с комплексообразованием. Однако получающиеся при этом гидратированные титанаты ошибочно изображают как соли гипотетической титановой кислоты $(ЩЭ)_2TiO_3 \cdot nH_2O$ или $(ЩЭ)_2Ti_2O_5 \cdot mH_2O$, а не в виде гидроксокомплексов, например $(ЩЭ)_2[Ti(OH)_6]$.

Выше уже была приведена реакция гидролиза метатитаната калия, сопровождающаяся образованием коллоидной титановой кислоты в форме $TiO_2 \cdot nH_2O$. Другой путь получения титановой кислоты — гидролиз соединений Ti^{IV}, таких как тетрагалогениды (TiX_4), комплексные галогениды типа $H_2[TiCl_6]$, а также соли титанила (см. ниже).

В зависимости от условий гидролиза соединений Ti^{IV} получается **орто-** или **метатитановая кислоты**, состав которых соответственно$TiO_2 \cdot 2H_2O$ или H_4TiO_4 [или $Ti(OH)_4$] и $TiO_2 \cdot H_2O$ или H_2TiO_3 [или $TiO(OH)_2$]; их называют еще **α-** и **β-формами титановой кислоты**. Формы α и β отличаются различным содержанием воды. Метаформа получается при нагревании ортоформы с отщеплением воды.

Метаформа химически менее активна, чем ортоформа, она не так легко пептизуется. Поэтому нагретую титановую кислоту (β-форму) невозможно растворить (пептизовать) в кислотах.

В отличие от гидроксидов Ti—Hf строение **гидроксида тория** правильно передает формула **Э(OH)$_4$**. Упрощенная схема строения $Th(OH)_4$ имеет вид XV.



XV

Сопоставляя поведение гидратов оксидов Ti—Th в водных средах и в безводных системах, можно сделать вывод о слабом проявлении в этой группе амфотерных свойств.

4.3.1.2. Низшие степени окисления

Благодаря жесткости электронной структуры элементов группы титана устойчивость их соединений с высшей степенью окисления +4 растет по группе сверху вниз. В силу этого легче всего получаются производные титана в низших степенях окисления.

Оксид Ti^{III} синтезируют восстановлением соединений Ti^{IV}, например:

$$2TiO_2 + H_2 \xrightarrow{1200^\circ C} Ti_2O_3 + H_2O.$$

В воде фиолетовый **оксид Ti_2O_3** (структура типа α-Al_2O_3, см. разд. 13.3.1.1) практически нерастворим, но растворяется в кислотах-окислителях. При нагревании он диспропорционирует:

$$Ti_2O_3 = TiO_2 + TiO.$$

Из растворов солей Ti^{III} при действии щелочей осаждается грязно-фиолетовый **гидроксид $Ti(OH)_3$**, который при хранении переходит в **$Ti_2O_3 \cdot xH_2O$**. Он не растворяется в избытке щелочи, т. е. является только основанием. Однако методами твердофазного синтеза могут быть получены **титанаты(III)** состава (ЩЭ)TiO_2, где ЩЭ = Li, Na.

Кислородом воздуха гидроксид Ti^{III} быстро окисляется:

$$4Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ti(OH)_4.$$

Одновременно может происходить образование H_2O_2 по уравнению

$$2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2.$$

Соединения титана(III) обладают свойствами **сильных восстановителей**. Так, нитраты ЩЭ восстанавливаются гидроксидом Ti^{III} до аммиака:

$$8Ti(OH)_3 + NaNO_3 + 6H_2O = 8Ti(OH)_4 + NH_3 + NaOH.$$

В водных растворах **соли Ti^{III}** содержат негидролизованные акваионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и окрашены в фиолетовый цвет, что упрощенно объясняется с позиций ТКП возможностью перехода электрона с t_{2g}- на e_g-орбиталь (энергия расщепления орбиталей в октаэдрическом поле составляет 2,1—2,5 эВ).

Безводный **сульфат $Ti_2(SO_4)_3$** зеленого цвета не растворяется в воде, но его раствор в разбавленной H_2SO_4 имеет фиолетовую окраску за счет образования ионов $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Известны **квасцы** (двойные соли) красного цвета состава **$(ЩЭ)[Ti(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$**, где (ЩЭ) = Rb, Cs. Титан(III) способен образовывать анионные комплексы различного состава.

Оксид TiO получают нагреванием TiO_2 с Ti в вакууме. Он имеет упорядоченную дефектную структуру типа NaCl, которая содержит большое число вакансий в катионной и анионной подрешетках, и это объясняет его низкую плотность. Оксид TiO растворяется в разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода, переходя в соединения титана(IV). Получаемый действием щелочи на водный раствор $TiCl_2$ черный осадок **гидроксида $Ti(OH)_2$** мгновенно окисляется.

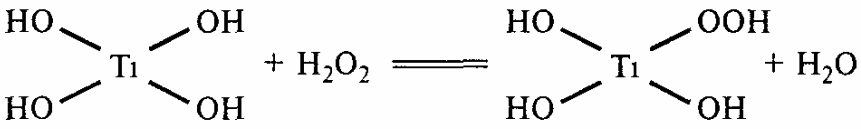
Получение низших оксидов Zr, Hf и особенно **Th** сопряжено с экспериментальными трудностями из-за термодинамической и кинетической неустойчивости $Э_2O_3$ и ЭО. Признаков амфотерности у оксидов и гидроксидов $Э^{III}$ и $Э^{II}$ нет.

Таким образом, сравнивая свойства соединений элементов 4-й группы в разных степенях окисления, можно отметить усиление способности восстанавливаться в ряду Th^{IV}—Ti^{IV}; усиление восстановительных свойств у соединений $Э^{III}$ и $Э^{II}$ циркония и гафния по сравнению с Ti; усиление основных свойств у $Ti(OH)_3$ по сравнению с $Ti(OH)_4$ за счет роста радиуса атома при уменьшении степени окисления.

4.3.1.3. Пероксидные соединения

Элементы 4-й группы образуют различные пероксидные соединения. Интересна реакция, используемая для качественного обнаружения соединений титана, в которой получается **надтитановая кислота H_4TiO_5**. При добавлении пероксида водорода к вод-

ному раствору, содержащему титановую кислоту (в коллоидном состоянии), он окрашивается в красно-коричневый цвет, что обусловлено образованием геля H_4TiO_5:



Цирконий, гафний и торий тоже образуют $H_4ЭO_5$, но последние не окрашены и поэтому не используются для анализа.

В кислой среде (pH < 2) очень устойчив окрашенный в ярко-желтый цвет ион $[Ti(O_2)(H_2O)_n]^{2+}$. Введение второй пероксидной группы приводит к образованию бесцветного $[Ti(O_2)_2(H_2O)_n]$.

В щелочной среде возможна полная замена гидроксильных ионов (в титановой кислоте) на пероксидные с переходом в ион $[Ti(O_2)_4]^{4-}$ красного цвета. Соединения циркония и гафния состава $K_4[Э(O_2)_4] \cdot 6H_2O$ не окрашены, не гидролизуются и являются сильными окислителями.

4.3.2. Соли кислородсодержащих кислот

4.3.2.1. Сульфаты

Безводные сульфаты элементов 4-й группы в степени окисления +4 нестабильны в присутствии воды, однако их гидролиз в ряду Ti—Th ослабевает.

В случае Zr^{IV} и Hf^{IV} даже в присутствии воды, но в сильно кислой среде (больше, чем 6 н. H_2SO_4) можно выделить негидролизованные кристаллогидраты сульфатов состава $Э(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, которые, впрочем, при растворении в воде вследствие гидролиза превращаются в производные **цирконила** и **гафнила** — основные соли $ЭOSO_4 \cdot mH_2O$, или $Э(OH)_2SO_4 \cdot (m - 1)H_2O$. Меньше всего гидролизуется сульфат тория, который, в зависимости от условий выделения кристаллогидратов, образует гидраты среднего сульфата $Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, где $x = 2, 4, 6, 8$.

Негидролизованный безводный сульфат титана(IV) можно получить только в отсутствие воды (реакцию проводят в жидком хлориде сульфурила SO_2Cl_2):

$$TiCl_4 + 6SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

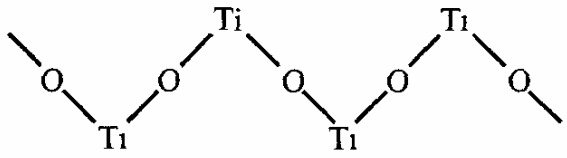
или сплавлением TiO_2 с пиросульфатом калия:

$$TiO_2 + 2K_2S_2O_7 = 2K_2SO_4 + Ti(SO_4)_2.$$

Даже при нагревании TiO_2 с концентрированной H_2SO_4 получается не средний сульфат $Ti(SO_4)_2$, а производное **титанила** со-

става $TiOSO_4$. Этот же продукт получают в промышленности, если используют сернокислотный метод "вскрытия" ильменита $FeTiO_3$.

Образующийся при этом **титанилсульфат $TiOSO_4$** — белое кристаллическое вещество, дающее при растворении в воде кислую реакцию. Кристаллизующаяся из водных растворов соль $TiOSO_4 \cdot H_2O$ не содержит локализованного титанил-иона $(TiO)^{2+}$, а составлена из цепей $(TiO)_n^{2n+}$:



соединенных ионами SO_4^{2-} так, что Ti^{IV} оказывается в октаэдрическом окружении кислородных атомов ионов SO_4^{2-} и воды. При этом три атома Ti^{IV} связаны с одним и тем же ионом SO_4^{2-}. В случае солей цирконила и гафнила полимерные цепи $(ЭO)_n^{2n+}$ связаны полидентатными ионами SO_4^{2-} таким образом, что атомы кислорода сульфат-анионов и воды образуют восьмивершинники $[ЭO_8]$ (антипризмы или додекаэдры).

Нагревая $TiOSO_4$ с водой, получают β-титановую кислоту:

$$TiOSO_4 + 2H_2O = H_2TiO_3 \text{ (или} TiO_2 \cdot H_2O) + H_2SO_4.$$

Эта реакция имеет практическое значение, поскольку титановая кислота при прокаливании дает **TiO_2 — сырье для изготовления титановых белил** (значительно менее вредных для здоровья, чем свинцовые белила, см. разд. 14.3.1.2).

При налаживании в нашей стране работы первого завода по производству титановых белил столкнулись с большой трудностью при обработке $TiOSO_4$ горячей водой осадок титановой кислоты не образовывался Сначала решили, что титанилсульфат водой в производственных условиях не гидролизуется, и потому надо изменить условия гидролиза и проводить его при повышенных давлении и температуре в автоклавах. Однако эти средства не принесли успеха: осадок титановой кислоты не выпадал. Тогда обратили внимание, что при обработке $TiOSO_4$ водой сразу возникает кислая среда, т. е. гидролиз титанилсульфата на самом деле протекает, а затруднение с выпадением осадка титановой кислоты связано с тем, что титановая кислота образуется в виде устойчивого коллоидного раствора. Когда в водный раствор $TiOSO_4$ ввели "затравку" — небольшое количество заранее полученной титановой кислоты, осадок титановой кислоты стал выпадать, и практически важная задача была решена.

4.3.2.2. Нитраты

Безводные нитраты элементов 4-й группы можно синтезировать только в безводных средах. Так, $Ti(NO_3)_4$ получают действи-

ем гипохлорита нитрония NO_2ClO или азотного ангидрида N_2O_5 на безводный $TiCl_4$:

$$TiCl_4 + 4NO_2ClO \xrightleftharpoons{-80^\circ C} Ti(NO_3)_4 + 4Cl_2,$$
$$TiCl_4 + 4N_2O_5 = Ti(NO_3)_4 + 4NO_2Cl.$$

Все $Э(NO_3)_4$ обладают заметной летучестью. В воде (даже в сильнокислой среде) нитраты Ti, Zr и Hf подвергаются глубокому гидролизу с образованием $ЭO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Исключением является нитрат тория, который вследствие большого радиуса иона Th^{4+} не гидролизуется и выделяется из водных растворов в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды. Нитрат тория хорошо растворяется в воде, спиртах, кетонах, эфирах, экстрагируется трибутилфосфатом в органическую фазу лучше, чем нитраты РЗЭ, что позволяет при переработке монацита получать в чистом виде препараты и тория, и РЗЭ (см. разд. 3.8.4).

4.3.2.3. Другие соли

Соли элементов 4-й группы с анионами других кислородсодержащих кислот (перхлоратом, фосфатом) гидролизуются сильнее всего в случае Ti^{IV}, слабее всего — Th^{IV}. Полимеризуются больше всего соли Zr^{IV} и Hf^{IV}. Фосфаты состава $Э(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ не растворяются даже в сильнокислых средах (кроме HF). Исключительные свойства фосфатов Zr и Hf используют для их отделения от всех других элементов (кроме Pa), сопутствующих им в минералах. Малорастворимы в кислотах также иодаты циркония и гафния $Э(IO_3)_4$.

4.3.3. Галогениды

Тетрагалогениды элементов 4-й группы (табл. 4.6) обладают специфическими свойствами, сближающими их с галогенангидридами, т. е. с галогенидами элементов-неметаллов. Большинство из них имеет свойственную галогенангидридам молекулярную

Таблица 4.6. **Температура плавления и кипения тетрагалогенидов элементов 4-й группы**

$Э^{IV}$	$T_{пл}/T_{кип}$, °C			
	$ЭF_4$	$ЭCl_4$	$ЭBr_4$	$ЭI_4$
Ti	283 (возг.)	−23/136	40/231	155/377
Zr	910(давл.)/903 (возг.)	437(давл.)/331 (возг.)	450(давл.)/357 (возг.)	500(давл.)/431 (возг.)
Hf	1025(давл.)/974 (возг.)	432(давл.)/317 (возг.)	420(давл.)/322 (возг.)	448(давл.)/397 (возг.)
Th	1110/~1650	770/922	678/880	566/837

структуру, а при взаимодействии с H_2O подвергаются глубокому гидролизу, образуя при этом две кислоты. Так, из галогенидов титана(IV) только фторид представляет собой соединение, построенное по типу ионных кристаллов, а $TiCl_4$ (жидкость при обычных условиях), $TiBr_4$ и TiI_4 (твердые вещества при комнатной температуре) имеют молекулярную структуру, легко испаряются или сублимируются. Сходные свойства проявляют галогениды Zr^{IV} и Hf^{IV}. Хотя тетрафторид циркония возгоняется лишь при ~900°С и в твердом состоянии представляет собой полимер (все атомы фтора мостиковые, у Zr^{IV} КЧ = 8, координационный полиэдр — квадратная антипризма), хлорид $ZrCl_4$ возгоняется в вакууме уже при ~330°С, т. е. у $ZrCl_4$ межмолекулярное взаимодействие слабее, чем у ZrF_4.

В ряду галогенидов $Э^{IV}$ от Ti к Th резко повышаются $T_{пл}$ и $T_{кип}$, что свидетельствует об ослаблении их галогенангидридного характера и об усилении свойств, сближающих тетрагалогениды $ЭX_4$ с солями. Самые высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$ у тетрафторидов всех элементов группы титана, а также у тетрагалогенидов тория, что хорошо согласуется с предсказаниями, основанными на ионной модели строения $ЭX_4$.

Торий образует галогениды с максимальным по сравнению с его более легкими аналогами ионным вкладом в связь с галогеном: разница электроотрицательностей (см. табл. 4.1) здесь выше, чем у галогенидов других элементов 4-й группы. Мало похожие на галогенангидриды (отсутствие гидролиза), хлорид, бромид и иодид тория(IV) все же способны сублимироваться (т. е. переходить в молекулярную форму), хотя и при более высокой температуре: даже для сублимации в вакууме необходимо нагревание до 500—600°С. Безводный тетраиодид тория используют в процессе иодидного рафинирования тория (см. разд. 4.6.3).

Тетрахлорид титана $TiCl_4$ в наибольшей степени подобен галогенангидриду. Если вылить в воду $TiCl_4$ (жидкость при обычных условиях), выделяется много тепла, разогревание сопровождается шипением и испарением как $TiCl_4$, так и продуктов гидролиза. В результате гидролиза образуются устойчивые аэрозоли (туманы), состоящие из мельчайших капель двух кислот: соляной и титановой, что позволяет использовать тетрахлорид титана в военном деле для создания дымовых завес:

$$TiCl_4 + (2 + n)H_2O = TiO_2 \cdot nH_2O + 4HCl.$$

Можно представить процесс гидролиза $TiCl_4$ следующим образом: попадая в воду, атом Ti^{IV}, имеющий в $TiCl_4$ КЧ = 4, расширяет свою координационную сферу до КЧ = 6, образуя дигидрат $TiCl_4 \cdot 2H_2O$. Входя во внутреннюю сферу комплекса, гидратная вода становится сильной кислотой: $[TiCl_4 \cdot 2H_2O] = H_2[TiCl_4(OH)_2]$. Координация атомом Ti^{IV} двух дополнительных лигандов (молекул H_2O), естественно, ослабляет связь Ti—Cl, поэтому в разбавленных растворах возможно дальнейшее замещение атомов хлора (или брома и иода, если гидролизу подвергаются тетра-

бромид и тетраиодид) на молекулы воды с последующим их превращением в гидроксильные ионы:

$$[TiCl_4(OH)_2]^{2-} + nH_2O = [TiCl_{4-n}(OH)_{2+n}]^{2-} + nH^+ + nCl^-.$$

Если $TiCl_4$ попадает в водный раствор HCl, Ti^{IV} образует комплекс с КЧ = 6 с тем или иным числом атомов хлора в координационной сфере, приближаясь с ростом концентрации HCl к $[TiCl_6]^{2-}$ — форме, устойчивой для растворов $TiCl_4$ в $HCl_{конц}$.

Таким образом, $TiCl_4$ и другие тетрагалогениды Ti, Zr и Hf в водном растворе нестабильны и подвергаются гидролитическому разложению либо вступают в реакции комплексообразования, если для этого созданы необходимые условия. Степень гидролиза $ЭX_4$ может быть различной: при полном гидролизе в воде образуется та или иная форма кислоты $H_4ЭO_4 = ЭO_2 \cdot 2H_2O$, при полном подавлении гидролиза — комплексное соединение, например $H_2[ЭX_6]$ (под действием $HX_{конц}$).

Безводные галогениды всех элементов группы титана не только в воде, но и на влажном воздухе сильно гидролизуются. С ними необходимо работать в тщательно высушенной атмосфере сухой камеры или в герметичной "шленк-аппаратуре" (под давлением сухого инертного газа). Однако галогениды циркония, гафния и особенно тория гидролизуются не так быстро, как соединения титана.

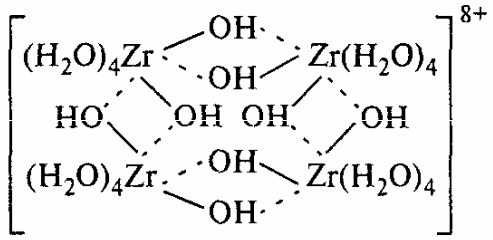
Слабее всего гидролизуются галогениды тория. Гидратированные (но не гидролизованные) соединения состава $ThX_4 \cdot nH_2O$ (где n = 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12 — для $ThCl_4$) можно получить кристаллизацией из воды, если в систему добавить HX для подавления гидролиза. Полагают, что в отличие от растворов соединений титана, циркония, гафния в разбавленных растворах галогенидов тория(IV) присутствуют акваионы $Th^{4+} \cdot aq$.

Практический интерес представляют **продукты частичного гидролиза $ЭX_4$** — производные ионов $ЭO^{2+}$, носящие, как в случае гидролизованных солей кислородсодержащих кислот (см. разд. 4.3.2), название соединений **титанила**, **цирконила**, **гафнила**. Можно представить образование ионов $ЭO^{2+}$ как результат дегидратации дигидроксокомплекса $[Э(OH)_2]^{2+}$ — промежуточного продукта гидролиза $ЭX_4$. Так, в случае титана имеем

$$H_2[TiCl_4(OH)_2] = [Ti(OH)_2]^{2+} + 4Cl^- + 2H^+,$$
$$[Ti(OH)_2]^{2+} = TiO^{2+} + H_2O.$$

Надо отметить, однако, что предположение о существовании катионов типа титанила и в растворах титанилхлорида $TiOCl_2$, и в твердых гидратированных солях типа $TiOCl_2 \cdot 8H_2O$ не доказано, хотя состав солей установлен достоверно различными физико-химическими методами исследования. Сложность задачи связана с тем, что группировки типа $[TiO(OH_2)_n]^{2+}$ и $[Ti(OH)_2]^{2+}$ трудно различить методами структурного анализа, так как поло-

жение протона (самого легкого из существующих ионов) обычный рентгеновский анализ не фиксирует. Кроме того, в твердых соединениях, содержащих группировку титанила (цирконила, гафнила), имеется сложная система водородных связей и связей $Э^{IV}—O—Э^{IV}$ (см. ниже), обусловливающих полимерный характер этих соединений: частично гидролизованные галогениды элементов 4-й группы в растворах в той или иной мере полимеризованы за счет оловых и оксомостиков. Это подтверждает, например, структурный анализ цирконилхлорида: показано, что $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (часто применяемый в лабораториях, стабильный на воздухе препарат Zr^{IV} имеет структурные единицы $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$, т. е. представляет собой тетрамер XVI.



XVI

Безводные хлориды элементов 4-й группы в промышленности получают по реакции

$$ЭO_2 + 2C + 2Cl_2 = ЭCl_4 + 2CO.$$

Углерод необходим для связывания кислорода и смещения равновесия в сторону образования тетрахлорида. В лаборатории используют и другие хлорирующие агенты (CCl_4, S_2Cl_2, $SOCl_2$ и т. д.).

Безводные галогениды элементов 4-й группы имеют **практическое значение** — их используют как исходные реагенты при получении и очистке соответствующих металлов. Кроме того, они применяются как промежуточные продукты в синтезе многих органических и неорганических соединений, а также в качестве катализаторов процессов гидрирования, окисления, алкилирования, полимеризации и др.

Низшие галогениды наиболее устойчивы у соединений титана. Их можно получить восстановлением галогенидов титана(IV):

$$2TiCl_4 + H_2 \xrightarrow{650°C} 2TiCl_3 + 2HCl.$$

Относительную легкость перехода Ti^{IV} в Ti^{III} удобно наблюдать, если на водный раствор $H_2[TiCl_6]$ подействовать цинком в присутствии соляной кислоты. Раствор быстро приобретает красно-фиолетовую окраску, характерную для солей Ti^{III}:

$$2H_2[TiCl_6] + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4HCl.$$

Тригалогениды циркония и гафния получают восстановлением тетрагалогенидов при высокой температуре. Они не растворяются в воде, но разлагаются ею с выделением водорода. Легкость восстановления $ЭX_4$ растет от фторидов к иодидам и от Hf к Zr. Так, нагревание смеси тетрахлоридов Zr и Hf с порошкообразным металлическим цирконием ведет к образованию трихлорида лишь в случае циркония. Все тригалогениды — очень сильные восстановители. Так, соединения Ti^{IV} восстанавливаются ими до Ti^{II}. При нагревании без доступа воздуха они диспропорционируют на $Э^{II}$ и $Э^{IV}$:

$$2ЭX_3 = ЭX_2 + ЭX_4.$$

Дихлорид титана можно получить восстановлением $TiCl_4$ водородом при 700°С, а также термолизом трихлорида без доступа воздуха. При сплавлении $TiCl_2$ с хлоридами Rb и Cs образуются комплексные соли состава $(ЩЭ)TiCl_3$ и $(ЩЭ)_2TiCl_4$. Бесцветный раствор $TiCl_2$ в результате окисления кислородом воздуха сначала приобретает бурую окраску, потом становится фиолетовым — Ti^{III}, и, наконец, вновь обесцвечивается — Ti^{IV}.

Дигалогениды Zr и Hf при нагревании диспропорционируют:

$$2ЭX_2 = ЭX_4 + Э.$$

Наименее устойчивы и труднее всего образуются **низшие галогениды тория**: торий слишком слабо удерживает валентные электроны, чтобы избежать окисления до $Э^{IV}$.

Однако некоторые из низших галогенидов тория, ThX_3 и ThX_2, все же получены и даже исследованы рентгенографически.

Многие низшие галогениды элементов 4-й группы являются кластерами — соединениями, в которых есть кратные связи металл—металл.

4.3.4. Другие бинарные соединения

Гидриды Ti, Zr, Hf, Th — хрупкие металлоподобные порошки переменного состава (в пределе $ЭH_2$), относящиеся к структурному типу CaF_2. Синтезируют $ЭH_2$ взаимодействием металлов с водородом. Разложение $ЭH_2$ используют для нанесения тонких пленок металлов на различные поверхности, для получения металлов в порошкообразном состоянии. Гидрид титана является эффективным катализатором реакций гидрирования некоторых органических соединений. Гидрид тория так легко образуется и так легко (при слабом нагревании) разлагается на металл и водород, что эту реакцию предложено использовать для получения сверхчистого водорода.

Сульфиды ($ЭS_2$) элементов 4-й группы тоже синтезируют взаимодействием простых веществ при нагревании. По ряду Ti—Th

уменьшается металлический и возрастает солеобразный характер соединений: TiS_2 обладает металлической проводимостью, ZrS_2 является полупроводником, а HfS_2 и ThS_2 — диэлектриками. Дисульфиды $ЭS_2$ устойчивы по отношению к воздуху и воде, при нагревании на воздухе сгорают с образованием $ЭO_2$, хлор при ~300°С переводит их в $ЭCl_4$ (и SCl_2). Концентрированные растворы NaOH или H_2SO_4 при нагревании разлагают их, а концентрированная HNO_3 окисляет со взрывом. Известны сульфиды элементов группы титана и другого состава, например, $ЭS_3$, $Э_2S_3$, TiS и ThS.

Нитриды ЭN и карбиды ЭС элементов 4-й группы обладают ценными физико-химическими свойствами, которые обусловливают их широкое использование в технике. Они представляют собой кристаллические (структурный тип NaCl), очень твердые и тугоплавкие вещества ($T_{пл}$ нитридов близка к 3000, карбидов Ti—Hf — к 3900°С), проводящие электрический ток (проводимость карбидов немного хуже, а нитридов лучше проводимости чистых металлов). При обычных условиях ЭN и ЭС химически инертны. Их используют в качестве шлифовального материала и для изготовления термостойких конструкций. Нитрид титана (золотисто-желтого цвета) применяют в качестве покрытий, заменяющих золото (например, при реставрации некоторых куполов соборов Московского Кремля, при изготовлении зубных протезов). Сплав состава 20% HfC и 80% TaC является одним из самых тугоплавких. Для циркония известны нитриды и другого состава (Zr_3N_4, Zr_3N). Моно- и дикарбид тория плавятся при температуре выше 2600°С; водой и разбавленными кислотами разлагаются с образованием углеводородов; при 600°С на воздухе окисляются до ThO_2.

4.4. Комплексные соединения элементов 4-й группы

Будучи переходными элементами, Ti, Zr, Hf и Th имеют свободные *d*-орбитали, пригодные для образования донорно-акцепторных связей (МВС) и связывающих молекулярных орбиталей (ММО). Координируя лиганды, ионы $Э^{4+}$ выполняют в КС роль центрального атома с координационным числом 4 или 6 в случае титана и более высоким КЧ у циркония и гафния (6, 7, 8) и до 12 у тория. В соответствии с изменением ионного радиуса в ряду Ti—Th наиболее прочны комплексы титана, а наименее прочны комплексы тория.

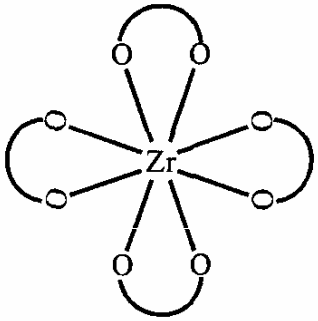
Лучше всего изучены комплексные фториды этих элементов, поскольку их давно применяют в технологии, в частности, при разделении смесей Zr и Hf (см. разд. 4.6.2). Например, известны комплексные фториды Zr и Hf состава $(ЩЭ)_4ЭF_8$, $(ЩЭ)_3ЭF_7$ и др.

Элементы 4-й группы $Э^{IV}$ образуют КС не только с галогенид-ионами. Лигандами могут быть сульфат-, нитрат-, роданид-, оксалат- и другие ионы.

Титан образует КС и в степени окисления +3 и +2, например, $(ЩЭ)TiF_4$, $(ЩЭ)_3TiF_6$, K_3TiCl_6, $K_3[Ti(CN)_6]$, $(ЩЭ)TiCl_3$, $(ЩЭ)_2TiCl_4$.

Хорошо изучены и используются на практике КС $Э^{IV}$ с полидентатными лигандами — комплексонами. В последнее время стали применять и хелатные комплексы Zr^{IV} с бидентатными лигандами — β-дикетонами, что связано с их летучестью и термодинамической стабильностью (см. разд. 4.6.2).

Строение ZrL_4 — тетракисацетилацетоната Zr^{IV} передает схема XVII, где ацетилацетонат-ион обозначен дугой с атомами кислорода.



XVII

Благодаря координационной насыщенности комплекс имеет молекулярную структуру и сублимируется уже при 100—200°С. Эта его способность используется для нанесения из газовой фазы, содержащей пары ZrL_4, пленок кубического диоксида ZrO_2 (см. разд. 4.3.1.1) на поверхности, нуждающиеся в защите от коррозии при действии агрессивных сред и высоких температур.

4.5. Металлоорганические соединения элементов 4-й группы

Примером металлоорганических соединений могут служить циклопентадиенильные комплексы состава $Э(\pi\text{-}C_5H_5)_2(\sigma\text{-}C_5H_5)_2$, $Э(C_5H_5)_2X_2$, $Ti(C_5H_5)_2$. Такого рода МОС обладают летучестью, растворяются в неполярных растворителях, но очень реакционноспособны, поэтому быстро разрушаются на воздухе и во влажной атмосфере. Для практических целей, например, для нанесения из газовой фазы покрытий, содержащих элементы 4-й группы, предпочтительнее использовать летучие соединения этих элементов, образованные кислороддонорными лигандами (например, β-дикетонами).

4.6. Промышленное получение металлов 4-й группы

Технология получения металлов 4-й группы включает стадию вскрытия и переработки соответствующей руды, процедуру разделения соединений различных элементов, содержащихся в рудах, собственно металлургический процесс получения элементов в металлическом состоянии и их глубокой очистки.

4.6.1. Вскрытие руды, получение металла "технической" чистоты

Для **производства металлического титана** перерабатывают руды, содержащие минералы ильменит и рутил. В качестве восстановителя при этом нельзя использовать углерод, так как в условиях металлургического процесса образуется очень прочный карбид титана. Кроме того, поскольку металлических Ti реагирует при повышенной температуре с кислородом и азотом воздуха, металлургический процесс типа доменного для переработки Ti-содержащих минералов непригоден. Поэтому обычно титановые руды "вскрывают" путем хлорирования (в присутствии углерода) при температуре красного каления, например:

$$2FeTiO_3 + 6C + 7Cl_4 = 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO.$$

Образующиеся при этом хлориды титана и железа — $TiCl_4$ (жидкость при н.у.) и $FeCl_3$ (твердое соединение) — имеют молекулярную структуру, но существенно различаются по $T_{кип}$ (283 и 317°C соответственно), что позволяет разделять их методом фракционного испарения. Затем для восстановления до металла пары $TiCl_4$ пропускают над расплавленным Mg в инертной атмосфере Ar:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2.$$

Образовавшийся $MgCl_2$ отмывают водой от титана. Получившуюся губчатую массу металлического Ti прессуют и сплавляют в печи.

Руды, содержащие цирконий и гафний, вскрывают также, как титансодержащие руды, — методом хлорирования. Но выделению **циркония** и **гафния** в металлическом состоянии предшествует стадия разделения смеси Zt-Hf (см. разд. 4.6.2.). Кроме того, хлориды циркония и гафния восстанавливают не магнием, а металлическим натрием.

Для **получения металлического тория** минерал монацит вскрывают сернокислотным или щелочным способом (как при переработке берилла, см. разд. 2.5.1.). сопутствующие РЗЭ(III) отделяют экстракцией (см. разд. 3.8.4.). Конечный продукт гидрометаллургического передела монацита оксид ThO_2 подвергают кальцийтермической обработке:

$$ThO_2 + 2Ca = 2CaO + Th.$$

Другой путь — превращение оксида в ThF_4 или в $ThCl_4$ для последующего электролиза галогенидов тория в расплаве галогенидов ЩЭ с получением металлического тория.

4.6.2. Отделение циркония от гафния

Разделение смеси Zr и Hf представляет собой трудную задачу, так как эти элементы-близнецы имеют сходные свойства. Процедура разделения является обязательной, поскольку Zr и Hf встречаются в природе совместно, а их физические свойства неодинаковы. Особенно сильно различаются ядерные характеристики, а также $T_{пл}$ простых и бинарных соединений.

Самым "старым" способом разделения смесей Zr—Hf является дробная кристаллизация (см. разд. 3.8.1) их фторидных КС. Растворимость фторидных комплексов в воде, подкисленной HF (0,125 М) для подавления гидролиза, несколько различается:

Комплекс	K_2ZrF_6	K_2HfF_6
Растворимость, моль/л	0,07	0,10

Более растворимый комплексный фторид гафния преимущественно переходит в раствор, а менее растворимый комплекс циркония сосредоточивается в кристаллах.

Метод дробной кристаллизации комплексных фторидов используется и в наши дни для отделения Zr от Hf. Однако более эффективен **метод экстракции органическими растворителями**.

Как и в случае разделения смесей РЗЭ (см. разд. 3.8.4), хорошие результаты дает экстракция растворов нитратов Zr—Hf трибутилфосфатом (ТБФ). Цирконий(IV) обладает большей, чем гафний(IV), комплексообразующей способностью и переходит (преимущественно в виде трибутилфосфатного комплекса цирконилнитрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2$ТБФ) в органическую фазу, а гафний остается в водной фазе. Коэффициент разделения смеси Zr—Hf с ТБФ значительно выше, чем в такой же системе у соседних РЗЭ. Если там он не превышает 2,5, то для Zr—Hf коэффициент разделения равен 20 и более. Чтобы получить совершенно чистый цирконий (не содержащий Hf), бывает достаточно провести десять циклов экстракции.

Экстракционное разделение нитратов циркония и гафния с использованием ТБФ свидетельствует о большей комплексообразующей силе циркония. Это можно объяснить тем, что положительный заряд ядра атома гафния сильнее экранирован многочисленными электронными оболочками, чем заряд ядра атома циркония. Поэтому, несмотря на одинаковые ионные радиусы, цирконий образует более прочные КС, чем гафний.

Интересно, что при действии ТБФ-экстрагента на раствор смеси цирконил- и гафнилсульфатов порядок извлечения циркония и гафния из водной в органическую фазу обращается: в водной фазе остается цирконий, а органическая фаза обогащается гафнием. Это явление объясняется тем, что сульфатные анионы очень сильно гидратируются и фактически не переходят в органическую фазу (раствор ТБФ в керосине). Цирконий, будучи более сильным комплексообразователем, чем гафний, сильнее связывает сульфатные ионы и поэтому остается в водной фазе, когда в систему вводят конкурирующий анион $-NCS^-$ для подавления сдерживающего экстракцию действия сульфатных ионов Гафний(IV) (менее сильно связан с сульфат-ионом) и в виде роданидного соединения переходит в органическую фазу — происходит обращение порядка экстракции, т. е. инверсия экстракции смеси Zr—Hf.

Кроме методов экстракции и фракционной кристаллизации для разделения смесей Zr—Hf разработаны и другие приемы, тоже перспективные для практического использования. Например, высоким коэффициентом разделения смеси Zr—Hf характеризуется **метод ионообменной хроматографии** (см.разд. 3.8.3).

Первой стадией разделения смеси Zr—Hf является их сорбция из водного раствора солей на катионообменной смоле (RH). Для ионного обмена готовят растворы $(Zr, Hf)Cl_4$ в 6М HCl. Менее кислые растворы содержат полимеризованные (за счет оловых мостиков) формы Zr^{IV} и Hf^{IV}, а это препятствует сорбции на катионите: большой объем и низкий заряд коллоидных частиц делают крайне невыгодным ионный обмен (медленная диффузия в катионите, слишком мал размер пор для проникновения полимеризованных частиц внутрь зерен ионита). В сильнокислой среде оловые мостики разрушаются вследствие образования комплексных хлоридов $H_2[ЭCl_6]$. Сорбция Zr^{IV} и Hf^{IV} на катионите свидетельствует о наличии *катионных форм соединений циркония и гафния* в таких растворах, что позволяет предположить следующую схему ионообменного процесса:

$$[(Zr, Hf)O(Cl)(OH_2)_6]^+ + RH \cdot aq =$$
$$= R[(Zr, Hf)O(Cl)(OH_2)_6] + H^+ \cdot aq.$$

После того как сорбция Zr^{IV} и Hf^{IV} на катионите завершена, ионообменную смолу промывают раствором лиганда, образующего с сорбированными ионами устойчивые анионные или нейтральные комплексы. Примером такого вещества может быть лимонная кислота H_3Cit, представляющая собой полидентатный лиганд, способный образовывать с ионами-комплексообразователями устойчивые хелатные циклы (см. разд. 3.6.). Так как Zr^{IV} является более сильным комплексообразователем, чем Hf^{IV}, комплекс циркония быстрее вымывается лимонной кислотой из ионообменной колонки, поскольку гафний больше времени находится в фазе катионита в форме аквакатиона $[HfOCl_2(OH_2)_6]^+$.

Промывной раствор H_3Cit обязательно готовят на основе 6М HCl, чтобы воспрепятствовать полимеризации, уменьшающей степень разделения смеси Zr—Hf, так как в состав гидроксополимера — коллоидной частицы — могут входить одновременно Zr^{IV} и Hf^{IV}. Интересно, что очень высокая концентрация ионов H^+ в промывном растворе не мешает комплексообразованию обоих элементов с H_3Cit, по-видимому, из-за высокой прочности хелатных комплексов циркония и гафния(IV) с H_3Cit.

Другим перспективным методом разделения смесей Zr—Hf является **фракционная дистилляция**. Здесь также используют КС. Специфика метода такова, что разделяемые комплексы должны обладать высоким давлением пара при умеренно высоких температурах. Таким требованиям отвечают соединения состава $[(Zr, Hf)Cl_4 \cdot POCl_3]$.

4.6.3. Иодидное рафинирование

Восстановление хлоридов Ti, Zr, Hf, Th магнием (или натрием, кальцием) не позволяет получить металлы высокой чистоты, поэтому далее следует процедура очистки, которую обычно проводят по *методу ван Аркеля—де Бура*, используя высокую летучесть тет-

раиодидов элементов 4-й группы и их способность обратимо диссоциировать при высокой температуре с высвобождением металла:

$$Э + 2I_2 \rightleftarrows ЭI_4.$$

Этот способ пригоден для очистки металлов от примесей, не образующих летучих иодидов. Переплавленный металл технической чистоты помещают в нижнюю часть эвакуированного сосуда. В лабораторных опытах можно использовать сосуд из тугоплавкого стекла (рис. 4.3)

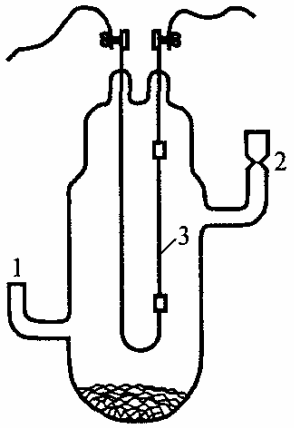


Рис 4.3. Сосуд для очистки методом иодидного рафинирования металлов 4-й группы:
1 — место загрузки металла, *2* — к вакууму (отпайка от вакуумной системы), *3* — вольфрамовая нить для наращивания очищенного металла

В сосуд вводят два электрода, соединенных тончайшей нитью из вольфрама. В стеклянный отвод *1* сосуда предварительно помещают кристаллический иод высокой чистоты в количестве примерно в 10 раз меньшем, чем необходимо для переведения всего очищаемого металла в тетраиодид. Сосуд запаивают (отводы *1* и *2*) погружают в печь и нагревают его примерно до 400°С, обеспечивая испарение I_2, его взаимодействие с неочищенным металлом и испарение образовавшегося $ЭI_4$. Пары I_2 заполняют все пространство в реакционном сосуде. Вольфрамовая нить под действием приложенного напряжения раскаляется до 1200—1400 °С. Соприкасаясь с раскаленной проволокой, летучий иодид $ЭI_4$ диссоциирует: $ЭI_4 \rightleftarrows Э + 2I_2$. Образовавшийся металл кристаллизуется на нити, а иод освобождается и иодирует новые порции загрязненного металла. К концу опыта нить, имеющая сначала толщину 40 мкм (масса W очень мала), имеет диаметр 3—4 мм, а сила тока из-за падения сопротивления "утолстившейся" нити возрастает от 5 до 200 Å. Примесь вольфрама в очищенном таким образом металле ничтожна. Металл имеет высокую чистоту, а нелетучие примеси остаются на дне сосуда.

В промышленности этим методом получают большие количества Ti, Zr, Hf и Th. На международных выставках (например, в Базеле) демонстрировали циркониевые стержни в руку толщиной и высотой в человеческий рост и гафниевые стержни, лишь немногим меньшие по размеру.

4.7. Биологическая роль элементов 4-й группы

О биологической роли титана, циркония и гафния в настоящее время судить трудно. Вместе в тем титан относится к биогенным металлам, он всегда содержится в организме животных и человека в виде примесных соединений. Однако ввиду химической инертности металлические Ti и Zr используют в медицине (протезирование в стоматологии и ортопедии). Торий, независимо от состава его соединений, попавших в биосферу, представляет опасность из-за радиоактивности самого тория и продуктов радиоактивного распада.

5-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ВАНАДИЯ

5.1. Общая характеристика

5.1.1. Положение в Периодической системе

В 5-ю группу ПС входят элементы ванадий $_{23}$V, ниобий $_{41}$Nb, тантал $_{73}$Ta и дубний $_{105}$Db. Протактиний $_{91}$Pa из группы актинидов (см. разд. 3.10.1) можно считать электронным аналогом элементов группы ванадия из-за энергетической близости электронных 5*f* и 6*d*-подуровней и возможности перехода $5f^1$-электрона на 6*d*-подуровень. Кроме того, свойства Pa, в частности максимальная стабильность степени окисления +5, позволяют охарактеризовать его наиболее полно при совместном рассмотрении с элементами 5-й группы. Поэтому в таблицы, отражающие свойства V, Nb, Ta, включены и данные по протактинию. Свойства дубния (сначала предлагалось назвать его "нильсборий" в честь известного датского ученого, лауреата Нобелевской премии Нильса Бора) исследованы еще недостаточно, поэтому его химия здесь обсуждаться не будет.

5.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

У элементов 5-й группы пять валентных электронов (табл. 5.1). Нейтральный изолированный атом ниобия имеет своеобразное распределение электронов: на внешних уровнях происходит "перескок" одного электрона с 5*s*- на 4*d*-подуровень, что, впрочем, мало сказывается на его химических свойствах: ниобий очень похож на тантал, у которого нет такого перескока, — это "элементы-близнецы". Перескок электронов свидетельствует о чрезвычайной близости энергетических подуровней 4*d* и 5*s*, что обусловливает примерно равную вероятность их заполнения. Еще меньше энергетическая разница между 5*f*- и 6*d*- электронами, поэтому предполагается, что 5*f*-электрон, появляющийся в изолированном атоме Pa, при образовании химических соединений перемещается на 6*d*-подуровень. Это делает протактиний "настоящим" переходным *d*-элементом, так как именно наличие недостроенного *d*-подуровня у атомов всех элементов 5-й группы позволяет рассматривать эти элементы как *переходные*.

Как у элементов 4-й группы, в 5-й проявляется эффект лантанидного сжатия: одинаковы размеры атомов Nb и Ta, очень близ-

Таблица 5.1. **Важнейшие характеристики элементов 5-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус**, Å			
			$Э^0$	$Э^{3+}$	$Э^{4+}$	$Э^{5+}$
$_{23}V$	50,9415	$3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	1,36	0,64	0,58	0,54
$_{41}Nb$	92,90638	$4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$	1,46	0,72	0,68	0,64
$_{73}Ta$	180,9479	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$	1,46	0,72	0,68	0,64
$_{91}Pa$	231,03588	$5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^1 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$ или $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	1,62	1,04	0,90	0,78

Продолжение табл. 5.1

Элемент	Потенциалы ионизации, эВ					Электро-отрица-тельность	Степень окисления***
	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$		
$_{23}V$	6,74	14,65	29,31	46,71	65,28	1,45	+5, +4, (+3), (+2), 0
$_{41}Nb$	6,88	14,32	25,04	38,2	50,55	1,23	+5, +4, (+3), 0
$_{73}Ta$	7,89	16,2	(22,3)	(33,1)	(44,81)	1,33	+5, +4, (+3), 0
$_{91}Pa$	5,9					1,14	+5, +4, (+3), 0

* См. примечание к табл. 1.1.

** Радиусы $Э^{n+}$ приведены для КЧ = 6; радиус V^{2+} (КЧ = 6) = 0,79 Å; радиус V^{5+} (КЧ = 4) = 0,35 Å.

*** В скобках — неустойчивые степени окисления.

ки их рассчитанные ионные радиусы (см. табл. 5.1.). Это обусловливает большое сходство химических свойств ниобия и тантала, вызывающее значительные технологические трудности при разделении ниобий-танталовых смесей (как в случае циркония и гафния, см. разд. 4.6.2). Все элементы группы ванадия имеют нечетный атомный номер.

Максимальная положительная степень окисления у рассматриваемых элементов равна +5, т. е. численно совпадает с номером группы и с числом валентных электронов. Такая же корреляция характерна для элементов 4-, 6- и 7-й групп ПС, тоже включающих переходные элементы. Это не означает, однако, что в соединениях, содержащих переходные элементы-металлы в высшей степени окисления, присутствуют катионы с высоким положительным зарядом (4+, 5+, 6+, 7+ соответственно). Совершенно очевидно, что, в частности, атомы элементов 5-й группы в высшей степени окисления +5 несут положительный заряд, существенно меньший, чем 5+: размеры предполагаемых ионов $Э^{5+}$

слишком малы, а энергетические затраты слишком велики (см. $ПИ_4$, $ПИ_5$ в табл. 5.1), чтобы такие частицы были устойчивыми. Действительно, степень окисления +5 у элементов 5-й группы стабилизируется в соединениях с ковалентной связью, прежде всего в кислородных соединениях и в галогенидах, т. е. в соединениях с наиболее электроотрицательными элементами (табл. 5.2). Природные соединения содержат V, Nb, Ta, Pa в степени окисления, равной +5, главным образом в виде оксоанионов, что подтверждает стабильность этого валентного состояния.

Стабильность оксоанионов, вообще говоря, характерна для элементов-неметаллов. В данном случае мы сталкиваемся с парадоксом: хотя размеры нейтральных изолированных атомов элементов 5-й группы достаточно велики (больше 1 Å, что свойственно элементам-металлам), переходные *элементы-металлы 4—7-й групп существуют преимущественно в виде оксоанионов.*

Таблица 5.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 5-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	V—Pa	Тугоплавкие химически инертные вещества
Оксиды	$Э_2O_5$	V—Pa	Плохо растворимы в воде, химически инертны
Соли, содержащие $Э^V$ в оксоанионах (ванадаты, ниобаты, танталаты) и смешанные оксиды	$(ЩЭ)ЭO_3$ в растворах и в твердофазных системах	V—Pa	В водном растворе образуют изополисоединения, состав которых зависит от концентрации и pH [в твердофазных системах — от соотношения $Э_2O_5 : (ЩЭ)_2O$]
		V	В присутствии гетероатомов образует гетерополисоединения
Гидраты оксидов	$Э_2O_5 \cdot nH_2O$	V—Pa	Амфотерны с усилением основных свойств от V к Pa
Соли	$ЭX_5$	V(X=F) Nb—Pa	Галогенангидриды, сильно гидролизованы в растворах
	$ЭOX_3$	V—Pa	
Комплексные соединения с моно- и полидентатными лигандами	$(ЩЭ)ЭF_6$ $(ЩЭ)_2ЭF_7$	V—Pa Nb—Pa	Различие в растворимости комплексных фторидов Nb и Ta используют для разделения их смесей
	β-дикетонаты, комплексонаты	V—Pa	Устойчивость КС растет с увеличением степени окисления центрального иона

Однако в соединениях, содержащих эти элементы в низких степенях окисления, проявляются металлические свойства: простые вещества ($Э^0$) являются типичными металлами, сложные соединения этих элементов в степенях окисления +2 и+3 содержат катионы $Э^{2+}$, $Э^{3+}$ и обладают основными свойствами, что также характерно для элементов-металлов.

Как и в других группах, включающих переходные элементы, в частности, в только что рассмотренной 4-й группе, устойчивость соединений элементов 5-й группы в высшей степени окисления растет вниз по группе от V к Ta и Pa. Если ванадий можно перевести из состояния V^V в состояния V^{IV}, V^{III} и даже V^{II} действием на ванадий(V) цинком в кислой среде, то аналогичные соединения ниобия реагируют на это воздействие существенно слабее, а на производные тантала и протактиния такой восстановитель вообще не действует. Однако нужно помнить о ярко выраженной нестабильности всех элементов 5-й группы в низких степенях окисления: V^{II} и $Э^{III}$ являются сильнейшими восстановителями.

Преимущественная способность именно ванадия восстанавливаться и достаточно долго сохранять низкую степень окисления при действии окислителя можно рассматривать как результат более сильного удерживания своих валентных электронов маленьким, жестким и поэтому сильно поляризующим атомом ванадия по сравнению с атомами Nb, Ta и Pa, бóльшими по размеру.

Наиболее стабильные и хорошо изученные соединения элементов 5-й группы (см. табл. 5.2) образованы $Э^V$.

5.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Элементы 5-й группы являются нечетными, поэтому менее распространены, чем соседние по периоду четные элементы 4-й и 6-й групп, и имеют мало стабильных изотопов (табл. 5.3).

Как видно, ванадий принадлежит к довольно распространенным элементам, ниобий, тантал и протактиний — к редким.

Ванадий, однако, не образует собственных месторождений. Причиной "рассеянности" ванадия является близость размеров его атомов и самых распространенных элементов-металлов, таких как железо, титан и марганец. Например, ионный радиус Fe^{3+} составляет 0,64 Å, V^{3+} — 0,64 Å, а ионные радиусы V^{2+} и Mn^{2+} равны соответственно 0,79 и 0,83 Å. Важно и то, что размеры ванадат-анионов сходны с размерами фосфат-анионов. Сходство размеров атомов и ионов приводит к включению ванадия в кристаллическую структуру минералов более распространенных элементов путем статистического замещения на ванадий атомов и ионов железа, марганца, титана, фосфора и т. д. Собственные минералы ванадия все же известны (см. табл. 5.3), но они настолько редки, что не являются объектом промышленной переработки.

Таблица 5.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 5-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде изотопов)	
V	$2 \cdot 10^{-2}$	22	2*	^{51}V, тип $4n + 3$ (99,75%)	$VS_2 \cdot V_2S_5$ (патронит) $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ (ванадинит) $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (карнотит)
Nb	$3 \cdot 10^{-5}$	64	1	^{93}Nb, тип $4n + 1$ (100%)	(Ca, Sr, Ce, Na, K)[(Nb, Ta, Ti)O_3] (лопарит) (Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]$_2$ (колумбит)
Ta	$2 \cdot 10^{-5}$	65	2	^{181}Ta, тип $4n + 1$ (99,988%)	(Fe, Mn)[(Ta, Nb)O_3]$_2$ (танталит)
Pa	$1 \cdot 10^{-10}$	Одно из последних		^{231}Pa**, тип $4n + 3$	Следовые количества в рудах U и Th

* Радиоактивный изотоп ^{50}V считают стабильным из-за большого $T_{1/2} = 10^{14}$ лет.
** Наиболее стабильный радиоактивный изотоп ($T_{1/2} = 3{,}25 \cdot 10^4$ лет).

Рассеянность Nb и Ta, так же как и V, — основная причина их редкости. Действительно, кларк их не такой уж низкий (см. табл. 5.3), но концентрированных месторождений мало. Обычно Nb и Ta присутствуют в РЗЭ(III)-и ураносодержащих менаралах. При этом Nb тяготеет к минералам РЗЭ цериевой подгруппы, тантал — к минералам РЗЭ иттриевой подгруппы (см. табл. 3.3).

Среди минералов ниобия и тантала наиболее известны колумбит (с преобладающим содержанием Nb) и танталит (с бóльшим содержанием Ta). В нашей стране (в Хибинах) имеются богатейшие залежи минерала лопарита, комплексная переработка которого включает хлорирование его в присутствии углерода (при повышенной температуре). Образующиеся при этом летучие хлориды Ti^{IV}, Nb^V, Ta^V собираются в приемнике, а хлориды РЗЭ(III), ЩЗЭ и ЩЭ, не обладающие заметной летучестью ниже 1000°C, остаются в виде "плавленых хлоридов" в аппарате для хлорирования. Хлориды Ti, Nb и Ta разделяют фракционной сублимацией и затем подвергают глубокой очистке различными методами для получения препаратов индивидуальных элементов высокой чистоты.

Распространенность протактиния очень низка. Из руд тория и урана, где Pa присутствует в следовых количествах, до настоящего времени во всем мире было выделено всего несколько сот граммов соединений этого элемента.

5.1.4. Краткие исторические сведения

Ванадий был открыт в 1801 г. в бурой свинцовой руде мексиканским минералогом А. М. дель Рио, который получил оксиды и соли неизвестного элемента Так как эти соединения имели различную окраску, дель Рио назвал элемент панхромием (от греческих "пан" — "различное" и "хрома" — "цвет") Позже дель Рио, получив высший оксид элемента и соли, окрашенные в красный цвет, дал другое название элементу — эритроний (от греческого "эритро́с" — "красный"). Сообщение дель Рио было подвергнуто сомнению, да и сам он решил, что имел дело не с новым элементом, а с загрязненным хромом. Вскоре об эритронии забыли

В 1830 г. шведский химик Н. Г. Сефстрем обнаружил в железной руде новый элемент. Название "ванадий" было дано ему в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис в знак восторга от красоты его солей. Через год немецкий химик Ф. Велер доказал тождественность ванадия и эритрония. Только в 1869 г. английский ученый Г. Е. Роско получил металлический ванадий, восстановив VCl_2 водородом. В промышленных масштабах ванадий добывается с начала XX века.

Ниобий был открыт в 1801 г. английским химиком Ч. Гетчетом в минерале, найденном в Колумбии, и назван колумбием. Но когда в 1802 г. был открыт **тантал** (шведским химиком А. Г. Экебергом в минералах, найденных в Скандинавии), по свойствам очень близкий к колумбию, эти два элемента стали считать за один. Индивидуальность колумбия была доказана лишь в 1844 г., когда он был вновь открыт немецким ученым Г. Розе и назван ниобием. Из-за трудности разделения ниобия и тантала оксид Та в чистом виде был выделен лишь в 1866 г., а чистый металл — в 1903 г. (загрязненный примесями тантал впервые получил шведский химик Й. Я. Берцелиус в 1825 г.).

Химическая инертность этих элементов (как бы "неудовлетворенность химических устремлений") нашла свое отражение в их названиях. Хорошо известен миф о полубоге Тантале, который за свою гордыню, надменность и дерзость был наказан богами и обречен на вечные "танталовы муки": Тантал находился по горло в воде, но не мог напиться — как только он наклонял голову, вода отступала Над головой Тантала склонялись ветви с прекрасными яблоками, но как только он протягивал руку, чтобы сорвать яблоко, ветви поднимались. Таким образом, "танталовы муки" — страдания от неудовлетворенности желаний. В нашем случае элементу танталу "приносит страдания" его неспособность к химическому взаимодействию со многими реагентами

Элемент ниобий, как и тантал, получил свое название тоже из греческой мифологии, по имени Ниобеи — дочери Тантала У нее было 7 сыновей и 7 дочерей, чем она очень гордилась и поэтому отказалась принести жертвоприношения в пользу богини Лето, имевшей лишь двух детей — Аполлона и Артемиду. Они и отомстили Ниобее, убив стрелами из лука ее детей. От горя Ниобея окаменела. Эта "камнеподобность" — инертность — послужила основанием для названия вновь открытого элемента ниобия: его соединения отличаются низкой реакционной способностью.

Протактиний был открыт в 1918 г. одновременно О. Ганом и Л. Мейтнер в Германии и Ф. Содди и Дж. Кранстоном в Англии. Название "протактиний" указывает на то, что $_{91}$Pa является радиоактивным элементом-предшественником, из которого в результате α-распада образуется другой элемент — актиний $_{89}$Ac ("протос" означает "предок").

5.2. Простые вещества

Простые вещества, образуемые атомами V, Nb, Ta, представляют собой типичные металлы с ценными для практики химическими и физическими свойствами. Металлический протактиний

Таблица 5.4. **Важнейшие свойства металлов группы ванадия**

Э	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура	Плотность, г/см^3	$E^0(Э^{5+}/Э^0)$,* В	$R_{мет}$, Å
V	1920	3400	ОЦК	6,11	−0,25	1,34
Nb	2500	4930	ОЦК	8,57	−0,65	1,46
Ta	2996	~5500	ОЦК	16,6	−0,81	1,46
Pa	1570	4500	Ниже 1170°С — объемно центрированная тетрагональная, выше — ГЦК	15,37	−1,0	1,62

* Для ванадия и протактиния — $ЭO_2^+/Э^0$, для ниобия и тантала — $Э_2O_5/Э^0$ (pH = 0).

труднодоступен и пока практической ценности не имеет. По внешнему виду все металлы группы ванадия — серебристо-серые блестящие вещества.

Как видно из табл. 5.4, температуры плавления и кипения металлов группы ванадия довольно высоки и в ряду V—Ta повышаются, а затем у самого тяжелого Pa падают. Аналогичная закономерность наблюдается и в других группах ПС (см., например, табл. 4.4). Любопытно, что при практически одинаковом размере атомов и одинаковой структуре наружных электронных оболочек Nb и Ta температуры плавления и кипения соответствующих простых и, как будет показано далее, сложных соединений различаются весьма существенно. Так, $T_{пл}$ Nb_2O_5 ниже $T_{пл}$ Ta_2O_5 почти на 400°С.

Объяснение обычно основывают на различной степени экранирования заряда ядра при переходе от элементов 5-го периода к элементам 6-го периода. Электронный экран становится менее плотным, что способствует большему взаимодействию положительного заряда атома с электронной оболочкой соседних атомов (по существу при этом возрастает ионная составляющая химической связи). "Силы сцепления" растут, что приводит в условиях практически неизменных размеров реагирующих атомов и неизменяющейся кристаллической структуры к повышению $T_{пл}$ и $T_{кип}$ простых и сложных соединений при переходе от Nb к Ta (то же наблюдается при переходе от Zr к Hf, см. разд. 4.2—4.3).

Все металлы 5-й группы химически инертны. Так, металлический ванадий растворяется лишь в HF, HNO_3, в концентрированной H_2SO_4 и царской водке:

$$2V + 12HF = 2H[VF_6] + 5H_2\uparrow,$$
$$V + 6HNO_3 = VO_2NO_3 + 5NO_2\uparrow + 3H_2O,$$
$$2V + 6H_2SO_4 = (VO_2)_2SO_4 + 5SO_2\uparrow + 6H_2O,$$
$$3V + 5HNO_3 + 3HCl = 3VO_2Cl + 5NO\uparrow + 4H_2O$$

или

$$V + 2HNO_3 + 4HCl = VOCl_2 + Cl_2\uparrow + 2NO\uparrow + 3H_2O.$$

Металлические Nb, Ta и их сплавы коррозионно устойчивы. Особенно химически инертен металлический тантал: он абсолютно устойчив по отношению к соляной кислоте и даже к царской водке. Растворяют металлические Nb и Ta в плавиковой кислоте или в смеси концентрированных HF и HNO_3:

$$2Э + 12HF = 2H[ЭF_6] + 5H_2\uparrow,$$
$$Э + 5HNO_3 + 7HF = H_2[ЭF_7] + 5NO_2\uparrow + 5H_2O.$$

Практически важным свойством металлических Nb и особенно Ta является их инертность к щелочным реагентам. Так, только в тиглях из танталовой фольги можно проводить металлотермическое восстановление оксидов РЗЭ(III), обладающих основными свойствами, без опасности загрязнить полученные РЗМ материалом тигля. В этом смысле металлический тантал даже более ценный материал, чем платина: Pt по отношению к щелочным реагентам типа $(РЗЭ)_2O_3$ неустойчива. Впрочем, стоимость металлических Pt и Ta различается не слишком сильно (ниобий немного дешевле).

Необыкновенно высокая химическая устойчивость металлических Nb и Ta, как полагают, обусловлена тем, что на поверхности металла существует тонкая инертная пленка оксидов. Однако при повышении температуры химическая активность металлов растет, и они начинают взаимодействовать с самыми различными веществами. Благодаря такой способности Nb, Ta (как и V) являются превосходными *гéттерами* — внутренними очистителями от загрязнений ламп разнообразного назначения.

В присутствии окислителей металлы 5-й группы при сплавлении взаимодействуют со щелочами:

$$4Э + 5O_2 + 12KOH = 4K_3ЭO_4 + 6H_2O.$$

Как и металлы 4-й группы, ванадий, ниобий, тантал способны поглощать значительные количества водорода, кислорода, азота, образуя *твердые растворы внедрения*.

При повышенной температуре V, Nb, Ta реагируют с большинством неметаллов, образуя галогениды (фториды образуются при комнатной температуре), оксиды, сульфиды, нитриды, силициды и т. д. (именно поэтому ванадий — хороший раскислитель и применяется в этом качестве при выплавке легированных сталей).

Металлы 5-й группы образуют твердые растворы между собой и с металлами, близко расположенными к ним в ПС (4, 6, 8-я группы). По мере увеличения различий в электронном строении взаимодействующих металлов возможность образования твердых растворов уменьшается, а интерметаллических соединений возрастает.

О **получении** металлического ванадия и его сплавов, а также ниобия и тантала в металлическом состоянии см. разд. 5.6.

Важнейшая область **применения металлических V, Nb, Ta** — *раскислители в металлургии. Ванадийсодержащая сталь* — это материал для танковой брони, поскольку она обладает хорошей ковкостью и большим сопротивлением "на удар". Эти качества обусловлены тем, что ванадий выводит в шлак весь остающийся в расплавленной стали кислород и другие элементы-неметаллы, делающие ее хрупкой. Сталь с добавкой 5% ниобия или тантала приобретает стойкость к коррозии и жаропрочность, поэтому из нее делают ответственные детали машин; например, из ниобийсодержащей стали (с добавкой титана, циркония, молибдена) изготовляют лопасти турбин для ГЭС.

Ниобий и тантал, кроме того, находят применение как химически стойкие металлы: из металлических Nb, Ta и их сплавов изготовляют наиболее важные узлы химической аппаратуры — реакторы, тигли, котлы, баки, змеевики. Стоимость такой аппаратуры очень высока. В виде тонких пластинок и проволоки тантал являются незаменимым вспомогательным материалом в костной и пластической хирургии, поскольку совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним живую ткань.

Металлические V и особенно Nb, Ta, благодаря высокой температуре плавления, а также способности к эмиссии (испусканию) электронов и геттерному поглощению газов, широко используются в электронике для изготовления анодов и калильных сеток.

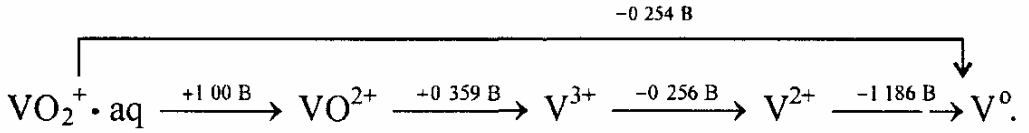
5.3. Сложные соединения элементов 5-й группы

5.3.1. Кислородные соединения

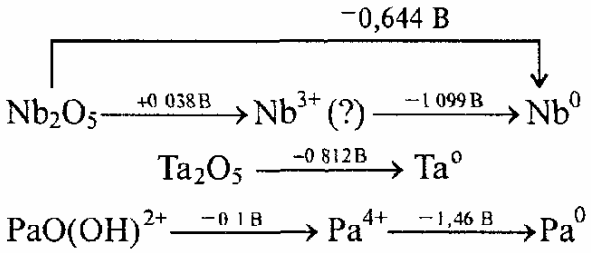
Элементы 5-й группы находятся в середине рядов переходных элементов, что обусловливает относительно низкую заполненность электронами *d*-уровня и проистекающую отсюда "жесткость", т. е. малую деформируемость электронных оболочек. В связи с этим наиболее термодинамически и кинетически устойчивы соединения элементов этой группы с "жестким" кислородом (принцип Некрасова — Гринберга — Пирсона: "жесткое" —"жесткое"). Поэтому химия именно кислородных соединений ванадия, ниобия, тантала и протактиния является основой для общего рассмотрения химических свойств элементов этой группы.

Диаграмма Латимера дает количественную оценку окислительно-восстановительных свойств разных валентных форм элементов в водных растворах. Из диаграммы для ванадия видно, что в стандартных условиях наиболее устойчивы соединения ванадия в степени окисления +4, а соединения V^V являются окислителя-

ми, тогда как V^{III}, V^{II} и V^0 в присутствии воды и кислорода проявляют восстановительные свойства:



При переходе от V к Nb, Ta и Pa наблюдается повышение устойчивости состояния со степенью окисления +5. В связи с этим диаграммы Латимера для ниобия, тантала и протактиния намного проще:



Так как для всех элементов группы ванадия характерно валентное состояние, характеризуемое степенью окисления +5, вначале рассмотрим кислородные соединения элементов 5-й группы в этой степени окисления, а потом в более низких.

5.3.1.1. Степень окисления +5

Элементы 5-й группы принадлежат к числу элементов-металлов, однако их высшие оксиды $Э_2O_5$ обладают кислотными свойствами: соответствующие им соли содержат $Э^V$, как правило, в анионе. Это свойство является следствием способности анионообразующих атомов ковалентно связывать (в определенных условиях) атомы кислорода. Образование такой связи приводит к заполнению свободных *d*-орбиталей атомов переходных элементов, подобно тому как ковалентное взаимодействие способствует завершению электронного октета в подавляющем большинстве соединений (гомо- или гетероядерных) элементов-неметаллов.

Таким образом, именно незавершенность *d*-уровня придает элементам-металлам 5-й группы, как и другим переходным элементам, способность к ковалентному взаимодействию с кислородом, присущую, вообще говоря, элементам-неметаллам. Правда, для реализации такой возможности необходимы определенные условия: характерная для ковалентных кислородных соединений элементов группы ванадия *высокая степень окисления достигается только в присутствии окислителя и обязательно в щелочной среде* (в растворе, в расплаве). В других условиях, например, *в растворах с кислой восстановительной средой*, возможность получения ковалентных кислородных соединений резко снижается: образуются соединения, содержащие ванадий (в какой-то мере ниобий и значительно реже тантал) *в низких степенях окисления*. В этих ве-

ществах элементы 5-й группы выполняют чаще всего катионную функцию: вклад ионного взаимодействия в энергию связи Э—О в таких соединениях существенно больше, чем ковалентный.

Оксиды

Пентаоксиды $Э_2O_5$ представляют собой тугоплавкие вещества, разлагающиеся при нагревании выше температуры плавления (табл. 5.5): $T_{пл}$ растет от V_2O_5 к Ta_2O_5 из-за увеличения ионной составляющей связи Э—О, а затем падает к Pa_2O_5 вследствие дополнительного эффекта поляризации.

В отличие от более тугоплавких Nb_2O_5 и Ta_2O_5 **оксид ванадия(V)** выше 700°С разлагается, превращаясь в низшие оксиды различного состава, в предельном случае — в VO_2:

$$2V_2O_5 = 4VO_2 + O_2.$$

Прокаленный **пентаоксид ванадия** в воде растворяется плохо (~0,07 г/л). Однако, если пропустить через фильтр водную суспензию V_2O_5, получается кислый раствор, окрашенный в бледно-желтый цвет, содержащий **метаванадиевую кислоту HVO_3**, которая и сообщает раствору кислую реакцию. При попытке сконцентрировать такой раствор и выделить твердую $HVO_3 \cdot nH_2O$ происходит мгновенная дегидратация:

$$2HVO_3 = V_2O_5 + H_2O.$$

Таким образом, в индивидуальном состоянии получить ванадиевую кислоту нельзя.

С растворами щелочей V_2O_5 взаимодействует медленно, значительно активнее эта реакция протекает в расплаве:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O$$

(могут образовываться и ванадаты другого состава, например, Na_3VO_4).

Таблица 5.5. **Свойства оксидов $Э_2O_5$ элементов группы ванадия**

$Э_2O_5$	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Окраска оксида
V_2O_5	658	Разлагается выше $T_{пл}$	Оранжево-красный
Nb_2O_5	1490	Разлагается выше $T_{пл}$	Бесцветный, желтеет при нагревании, при $T_{пл}$ чернеет
Ta_2O_5	1870	Разлагается выше 2000°С	Бесцветный
Pa_2O_5	1500	Разлагается выше $T_{пл}$	Бесцветный

Пентаоксиды ниобия, тантала и протактиния $Э_2O_5$ химически весьма инертны, практически не реагируют с водой, а также с водными растворами кислот и щелочей.

Наиболее сильные *окислительные свойства* имеют соединения ванадия(V). Так, концентрированная соляная кислота окисляется пентаоксидом ванадия:

$$V_2O_5 + 6HCl_{конц} = 2VOCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

Оксиды ниобия(V) и тантала(V) такой реакции не дают. Водородом при нагревании V_2O_5 и Nb_2O_5 восстанавливаются до низших степеней окисления; Ta_2O_5 водородом не восстанавливается.

Смесь ванадата натрия и концентрированной соляной кислоты проявляет такое же окислительное действие, как и царская водка (растворяет платину):

$$4NaVO_3 + 18HCl + Pt = H_2[PtCl_6] + 4VOCl_2 + 4NaCl + 8H_2O.$$

Гидраты оксидов $Э_2O_5 \cdot nH_2O$ *амфотерны*, но в ряду V—Ta ослабляются кислотные свойства (сказывается рост радиуса атомов):

для метаванадиевой кислоты $K_a \approx 10^{-5}$, для $H_6V_{10}O_{28}$ $K_a^{V} \approx 10^{-4}$ и $K_a^{VI} \approx 10^{-6}$, для $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ $K_a^{1} \approx 10^{-8}$, $K_b^{1} \approx 10^{-15}$, а для $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ $K_a^{1} \approx 10^{-10}$, $K_b^{1} \approx 10^{-13}$.

Оксиды $Э^{V}$ образуются при нагревании мелко раздробленных металлов в токе кислорода. В лаборатории **оксид ванадия(V) получают**, прокаливая метаванадат аммония в атмосфере O_2:

$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow + V_2O_5.$$

В отсутствие кислорода выделяющийся аммиак восстанавливает V_2O_5 до низших оксидов, например, до VO_2 черно-синего цвета:

$$6NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ} 6VO_2 + N_2\uparrow + 6H_2O\uparrow + 4NH_3\uparrow.$$

В промышленности высшие оксиды $Э_2O_5$ **получают** непосредственно в ходе переработки минерального сырья. Так, если ванадий извлекают из серосодержащего минерала патронита ($VS_2 \cdot V_2S_5$), то при обжиге последнего сразу получают V_2O_5:

$$2V_2S_5 + 15O_2 = 2V_2O_5 + 10SO_2\uparrow, \quad 4VS_2 + 13O_2 = 2V_2O_5 + 8SO_2\uparrow$$

или суммарно

$$4(VS_2 \cdot V_2S_5) + 43O_2 = 6V_2O_5 + 28SO_2\uparrow.$$

Образующийся при переработке ванадийсодержащих шлаков доменного или сталелитейного производства *методом хлорирую-*

щего обжига (см. разд. 5.6.1) твердый ванадат натрия для отделения от примесей выщелачивают водой. Раствор мета- или ортованадата натрия подкисляют для выделения V_2O_5 (в форме гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$):

$$2NaVO_3 + 2H_2SO_4 = V_2O_5\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2O$$

или

$$2Na_3VO_4 + 6H_2SO_4 = V_2O_5\downarrow + 6NaHSO_4 + 3H_2O.$$

Для получения пентаоксида осажденный гидрат $V_2O_5 \cdot nH_2O$ нагревают до 700°С. В ряде случаев удобнее из раствора ванадатов натрия осадить плохо растворимые метаванадаты аммония или кальция (см. разд. 5.6.1).

Ванадиевые кислоты, ванадаты и изополиванадаты

Осажденный при подкислении растворов ванадатов ЩЭ осадок мелкодисперсного гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$ растворяется и в щелочи, и в кислоте. В щелочной раствор переходит ванадат (например, метаванадат) натрия:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O.$$

В кислом растворе в зависимости от концентрации добавленной кислоты присутствуют **коллоидный раствор гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$, растворенная метаванадиевая кислота HVO_3 и катионная форма VO_2^+** [**диоксованадий(V)-**, или **ванадин-ион**]:

$$V_2O_5 + H_2SO_4 = HVO_3 + VO_2^+ HSO_4^-.$$

Метаванадиевая (HVO_3), пированадиевая ($H_4V_2O_7$) и ортованадиевая (H_3VO_4) кислоты являются стехиометрическими аналогами мета-, пиро- и ортофосфорной кислот (см. разд. 15.3.1.4). При нейтрализации этих кислот щелочами образуются соответствующие мета-, пиро- и ортованадаты.

Ванадиевые кислоты HVO_3, $H_4V_2O_7$ и H_3VO_4 в твердом состоянии не выделены, по-видимому, из-за большой скорости их перехода в гидратированный оксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Однако нет сомнений в том, что в растворах ванадиевые кислоты существуют и участвуют в обмене между разными формами в системе $V^V—H_2O$.

Образование катионной формы VO_2^+ при растворении пентаоксида ванадия в концентрированных кислотах доказывает *амфотерность ванадиевой кислоты.* Ион **ванадин VO_2^+** образуется в результате отрыва протонами, введенными в раствор, части атомов кислорода, находящихся в окружении атома ванадия(V) в $V_2O_5 \cdot nH_2O$

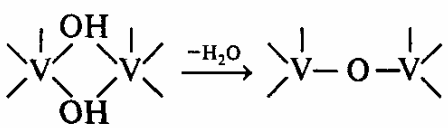
или в анионе VO_3^-. Однако даже в концентрированных сернокислых или азотнокислых растворах ионам водорода (точнее, ионам гидроксония H_3O^+) не удается "оторвать" от образовавшегося иона VO_2^+ еще один атом кислорода и перевести ванадий(V) в катионную форму $VO^{3+} \cdot aq$ (и тем более в ион $V^{5+} \cdot aq$), столь велико сродство V^V к кислороду. Таким образом, схему кислотно-основного равновесия, иллюстрирующую амфотерность ванадиевой кислоты, можно изобразить следующим образом:

$$\underset{\text{Ванадин-ион}}{VO_2^+} \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Метаванадиевая кислота}}{HVO_3} \underset{-H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Метаванадат-ион}}{VO_3^-} .$$

Приведенная схема является упрощенной, поскольку в ней не учтено образование промежуточных полимерных продуктов — так называемых **изополисоединений**, возникающих при переходе ванадатов из щелочной среды в кислую и предшествующих выпадению осадка $V_2O_5 \cdot nH_2O$, к рассмотрению которых мы переходим.

Полимеризация ванадатов в растворах протекает по механизму оляции—оксоляции с образованием изополи- и рассмотренных ниже гетерополиванадатов. Строение изополиванадатов, образующихся в водных растворах, принципиально отлично от ванадатов, полученных в твердофазных реакциях: гетерополисоединения ванадия — аналоги гетерополисоединений Mo и W (см. разд. 6.3.1.1) — могут быть синтезированы только в водных растворах.

Механизм полимеризации ванадатов, а также молибдатов и вольфраматов (см. разд. 6.3.1.1) изучен не полностью. Однако очевидно, что состав полимеров зависит от концентрации ванадат-ионов и протонов. То обстоятельство, что в сильнощелочных растворах ванадат-ионы (например, ортованадат-ионы VO_4^{3-}) мономерны и полимеризация фиксируется только при понижении pH, свидетельствует о важной роли протонизации ванадат-ионов и о протекании полимеризации по механизму "оляция—оксоляция". Этот механизм можно назвать также "конденсацией", поскольку предполагается, что после протонизации ванадат-ионов и возникновения оловых мостиков происходит дегидратация с превращением двух оловых мостиков в оксомостик:



Важной стадией, предшествующей полимеризации ванадатов, является *протонизация ванадат-ионов* при подкислении щелочных растворов: $VO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows \rightleftarrows [VO_3(OH)]^{2-}$.

Константа равновесия этой реакции $K_{равн} = 10^{12,6}$, т. е. равновесие сильно сдвинуто вправо. Следовательно, образующаяся при этом ванадиевая кислота является слабой.

Дальнейшее подкисление сопровождается усилением протонизации и дегидратацией, возникают димеры или тримеры:

$$[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftarrows [VO_2(OH)_2]^-, \quad K_{равн} = 10^{7,7},$$
$$2[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftarrows [V_2O_6(OH)]^{3-} + H_2O, \quad K_{равн} = 10^{10,6},$$
$$3[VO_3(OH)]^{2-} + 3H^+ \rightleftarrows V_3O_9^{3-} + 3H_2O, \quad K_{равн} = 10^{30,7}.$$

При этом бесцветные растворы приобретают светло-желтую окраску.

В сильнокислых водных растворах основной химической формой ванадия(V) является уже упоминавшийся **катион диоксованадия(V)** $\mathbf{VO_2^+}$ и полимерный **декаванадат-ион** $\mathbf{V_{10}O_{28}^{6-}}$. Ион VO_2^+ придает растворам красный цвет, а декаванадат-ионы — оранжевый. Уменьшение концентрации H^+ смещает равновесие в сторону образования декаванадатов:

$$10VO_2^+ + 8H_2O \rightleftarrows [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+, \quad K_{равн} = 10^{-6,75}.$$

Одновременно происходит ступенчатая депротонизация:

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightleftarrows [HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+, \quad K_{равн} = 10^{-3,6},$$
$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} \rightleftarrows [V_{10}O_{28}]^{6-} + H^+, \quad K_{равн} = 10^{-5,8}.$$

Как правило, расшифровку упомянутых здесь равновесий в водных растворах проводят, используя метод математического моделирования, который состоит в подборе модели, удовлетворительно описывающей систему. Для этого варьируются состав соединений и константы равновесия, связывающие концентрации соединений, присутствующих в растворе. Критерием адекватности модели является степень согласия расчетных и экспериментальных данных.

Метод pH-метрического титрования, по результатам которого чаще всего проводят математическое моделирование равновесий в растворах, является косвенным методом и не позволяет прямо и однозначно установить истинный состав, а также строение присутствующих в растворе частиц, поскольку в модель могут быть включены различные по составу ионы ванадия(V). На рис. 5.1 приведен один

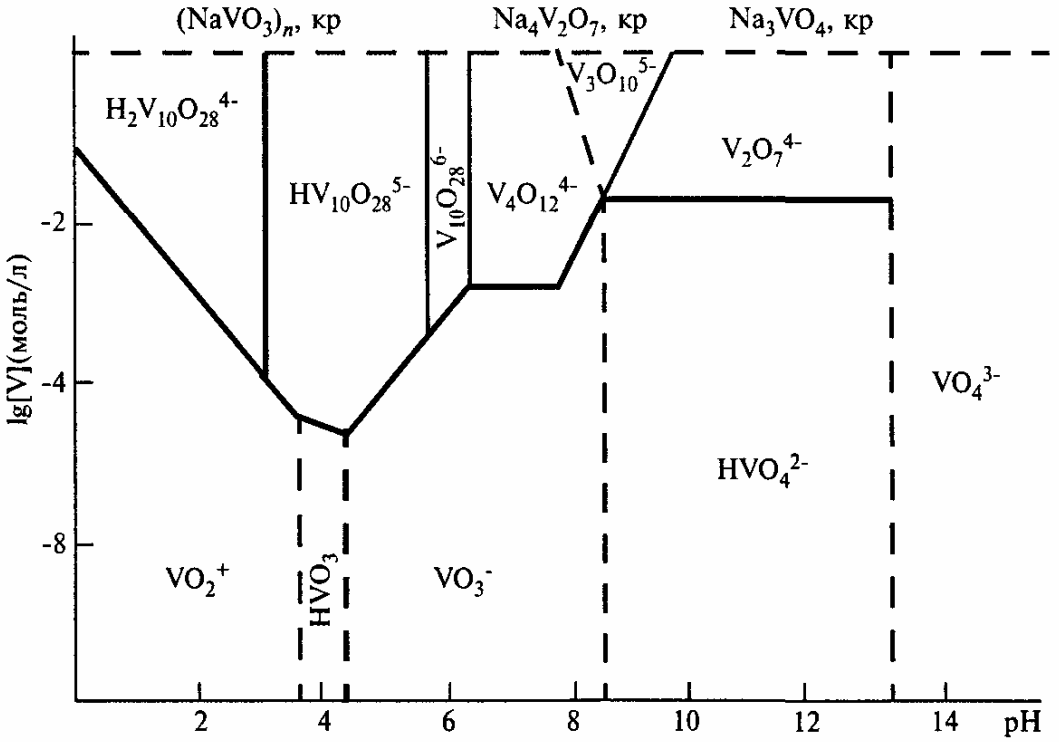


Рис. 5.1. Соотношение различных форм ванадия(V) в водных растворах в зависимости от pH и концентрации ванадия

из вариантов диаграммы, показывающей зависимость доли различных форм ионов ванадия(V) от значения pH и концентрации ванадия в водном растворе: глубина полимеризации ванадатов возрастает с увеличением концентрации ванадия(V) и понижением pH. Тем не менее полимеризация наблюдается даже в щелочных растворах.

Методом рентгеноструктурного анализа некоторых твердых изополиванадатов, выделенных из водных растворов (например, декаванадатов $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ и $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$), установлено, что атомы ванадия в этих соединениях находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Группы по 10 октаэдров VO_6 сочленены общими ребрами и образуют таким образом декаванадат-ион $V_{10}O_{28}^{6-}$

Однако по результатам рентгеноструктурного исследования твердых изополиванадатов, упомянутых выше, а также выделенных в твердом состоянии $(ЩЭ)_3V_5O_{14}$, $(ЩЭ)_4HV_5O_{15}$ и т. д., нельзя судить о составе и строении ванадатов в растворе, поскольку истинное равновесие в системе кристаллы—раствор здесь не достигается (причина неравновесности — инертность к обмену — обычное свойство веществ с ковалентными связями). В то же время важным является установленное методом рентгеноструктурного анализа существование средних или малопротонированных ванадат-ионов, имеющих структуру оксоаниона (а не гидроксокомплекса).

Это указывает на тенденцию повышения кислотных свойств у оксидов переходных 3*d*-элементов по мере увеличения их атомного номера, например, при переходе от скандия к титану и затем к ванадию.

Наряду с изополисоединениями, для ванадия известны **гетерополисоединения (ГПС)**, например: $(ЩЭ)_3[VW_{12}O_{40}]$, $K_4[V_2W_8O_{31}]$, $(ЩЭ)_7[PV_{12}O_{36}]$, $(ЩЭ)_6[H_3PV_{14}O_{42}]$, $Mn[PV_xW_{12-x}O_{40}]$, которые иногда относят к классу комплексных соединений, поскольку в ГПС имеется центральный гетероатом, координирующий вокруг себя оксоанионы, что напоминает строение КС. В приведенных примерах ГПС ванадий выполняет функцию гетероатома (первые два ГПС) или функцию лиганда — оксоаниона. Гетерополисоединения будут подробно рассмотрены в гл. 6 на примере производных молибдена и вольфрама, для которых они особенно характерны. Здесь мы только обращаем внимание на "диагональное" сходство ванадия (5-я группа) и молибдена (6-я группа) — их химия во многом похожа, особенно это относится к образованию изополисоединений и ГПС.

Ниобиевая и танталовая кислоты, ниобаты и танталаты

Ниобиевая и танталовая кислоты ($НЭО_3$, $H_3ЭO_4$) как индивидуальные соединения, по-видимому, не существуют, а осадки, выделяющиеся при подкислении растворов или суспензий ниобатов и танталатов, представляют собой **гидратированные оксиды** $Э_2O_5 \cdot nH_2O$.

Соли ниобиевой и танталовой кислот — **ниобаты** и **танталаты** — получают не нейтрализацией соответствующих кислот, а из оксидов — сплавлением $Э_2O_5$ со щелочами или карбонатами ЩЭ, например:

$$Nb_2O_5 + 10NaOH = 2Na_5NbO_5 + 5H_2O\uparrow,$$
$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3NbO_4 + 3CO_2\uparrow.$$

Из-за инертности пентаоксидов $Э_2O_5$ в реакцию вводят избыток щелочного реагента, чтобы образовались ортосоединения (мольная доля ЩЭ превышает мольную долю Nb или Ta), способные противостоять процессам полимеризации оксосоединений этих элементов, протекающим в кислых средах.

Среди ниобатов ЩЭ есть растворимые и нерастворимые в воде соединения (табл. 5.6). Как правило, растворимые ниобаты ЩЭ выделяются из растворов в форме кристаллогидратов.

При обработке водой ниобатов и танталатов, полученных сплавлением, в зависимости от условий происходит частичный или полный гидролиз, сопровождающийся уменьшением в них доли оксида ЩЭ. Например, ортониобат Na_3NbO_4 под действием H_2O переходит в раствор в форме метаниобата $NaNbO_3$, а последний при дальнейшем разбавлении раствора образует осадок $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

Последовательность превращений при синтезе ниобатов является сложной, что иллюстрирует пример, касающийся получения и свойств "сверхортониобата" натрия Na_5NbO_5.

Синтез сплавлением реагентов:

$$Nb_2O_5 + 10NaOH = 2Na_5NbO_5 + 5H_2O.$$

Гидратация и гидролиз сверхортониобата:

$$12Na_5NbO_5 + 55H_2O = Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O\downarrow + 46NaOH.$$

Гидролиз "соли 7 : 6":

$$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O = 12NaNbO_3 + 2NaOH + 31H_2O$$

или нерастворимый метаниобат

$$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O + CO_2 + 10H_2O = 12[NaNbO_3 \cdot 3{,}5H_2O] + Na_2CO_3$$

или растворимый метаниобат

$$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O + 14HCl = 12HNbO_3 + 14NaCl + 33H_2O.$$

ниобиевая кислота

Таблица 5.6. **Наиболее изученные ниобаты ЩЭ**

Состав ниобата ЩЭ	Название	Мольное соотношение $M_2O : Nb_2O_5$	Способ синтеза
M_5NbO_5	Сверхортониобат	5 : 1	Сплавление реагентов
M_3NbO_4	Ортониобат	3 : 1	
$M_4Nb_2O_7$	Пирониобат	2 :1	
$K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$	"Соль 4:3"	1,33 : 1	Выпадают в осадок из водных растворов плавленых ниобатов
$Na_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 32H_2O$	"Соль 7 : 6"	1,17 : 1	
$NaNbO_3$	Метаниобат натрия	1 : 1	

Структурный анализ показал, что **плавленые ниобаты и танталаты** не содержат локализованных в кристалле обособленных анионов типа NbO_3^-, TaO_3^-, поэтому правильнее считать эти соединения *смешанными оксидами.*

В то же время установлено, что некоторые ниобаты и танталаты, растворимые в воде, имеют олигомерное строение, сходное со строением изополиванадатов, например, содержат структурные фрагменты $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$; $HNb_6O_{19}^{7-}$; $Nb_6O_{19}^{8-}$ и др.

Аналогия с ванадатами подтверждается тем, что для ниобия известны ГПС: $K_{11}[SbNb_{12}O_{38}] \cdot 14H_2O$, $K_8[Si_4Nb_{14}O_{47}]$, $K_6[Si_4Nb_6O_{26}]$, $Na_{12}[Mn^{IV}Nb_{12}O_{38}] \cdot H_2O$ и др. Найдено также, что при обработке водой сплава Ta_2O_5 и KOH в раствор переходит полимерный танталат, состав которого (выделен в твердую фазу действием этанола) отвечает формуле $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$.

Структурной единицей такого рода ниобатов и танталатов, как и в смешанных оксидах типа $NaNbO_3$ или $Na_4Nb_2O_7$, является кислородный октаэдр с Nb^V и Ta^V в центре Однако при упаковке кислородных октаэдров в водорастворимых ниобатах и танталатах формируется "большой октаэдр" из атомов Nb и Та, т е в кристалле локализованы олигомерные фрагменты того или иного состава Таким образом, в известном смысле плавленые и образовавшиеся из растворов ниобаты и танталаты имеют сходное строение структурной единицей этих соединений является координационный полиэдр, состоящий из Nb^V или Ta^V, октаэдрически окруженных шестью атомами кислорода

Для иллюстрации свойств ниобатов и продуктов их гидролиза можно растворить в воде предварительно приготовленный сплав состава Na_2O $Nb_2O_5 = 7 \cdot 6$ (т е ниобат натрия $Na_{14}Nb_{12}O_{37}$), затем образовавшийся при контакте с водой осадок $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ разделить на две части и подействовать на одну часть концентрированной щелочью, на другую — 68% HNO_3 В обоих случаях осадок не растворяется, что указывает на химическую инертность кислородных соединений ниобия Аналогично ведут себя и соединения тантала

Как видно, химия водорастворимых форм ниобия(V) и тантала(V) скудна и осложнена полимеризационными и гидролитическими процессами.

Пероксиды

Для всех элементов 5-й группы характерно образование пероксидных соединений, устойчивость которых повышается по ряду V—Та. Они являются производными в основном мета- или ортокислот и получаются заменой части или всех атомов кислорода на пероксидную группу O_2^{2-}.

При действии пероксида водорода на ванадаты в сильнощелочной среде образуются ионы $[V(O_2)_4]^{3-}$, окрашивающие раствор в сине-фиолетовый цвет:

$$Na_3VO_4 + 4H_2O_2 = Na_3[V(O_2)_4] + 4H_2O.$$

В среде, близкой к нейтральной, образуются пероксиды, число групп O_2^{2-} в которых меньше, чем в "щелочных" пероксидах. Так,

обнаружены ионы $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$, окрашивающие раствор в желтый цвет. В кислой среде образуется пероксидный катион $[VO(O_2)]^+$ — красный раствор. В сильнокислой среде происходит восстановление ванадия(V) пероксидом до VO^{2+} (синяя окраска раствора):

$$2VO_2NO_3 + H_2O_2 + 2HNO_3 = 2VO(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Пероксокислоты (надкислоты) ванадия не выделены, но некоторые пероксованадаты были получены в твердом виде, например, $K_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$, $K_3[VO_2(O_2)_2(H_2O)]$.

При действии H_2O_2 на водные растворы ниобатов и танталатов образуются пероксиды состава $K_3[Э(O_2)_4]$. Разбавленная серная кислота переводит пероксониобаты и пероксотанталаты в пероксокислоты, которые могут быть выделены в виде желтого кристаллогидрата $HNbO_4 \cdot nH_2O$ и бесцветного $HTaO_4 \cdot nH_2O$. Соединение $HNbO_4 \cdot nH_2O$ разлагается действием разбавленной H_2SO_4 (с отщеплением H_2O_2) лишь при нагревании, а $HTaO_4 \cdot nH_2O$ выдерживает нагревание до 100°С без разложения. Пероксиды протактиния не описаны.

Соли кислородсодержащих кислот

Для элементов 5-й группы в степени окисления +5 не характерно образование солей, содержащих катионы $Э^{5+}$, хотя для ниобия и тантала получены $Э(ClO_4)_5$, $Э_3(PO_4)_5$ и $Ta_2(SO_4)_5$. Лучше изучены **оксосоли** различного состава, прежде всего $ЭOX_n$, где $X = ClO_4^-$, NO_3^-, PO_4^{3-}.

Для ванадия(V) известны соли диоксованадия VO_2X, где $X = NO_3^-$, ClO_4^-. Так, при действии на металлический ванадий жидкого N_2O_4 (в присутствии ацетонитрила или этилацетата, повышающих степень диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$) получают безводный нитрат диоксованадия(V):

$$V + 2N_2O_4 = VO_2NO_3 + 3NO\uparrow.$$

Очевидно, что препятствием к образованию солей кислородсодержащих кислот является склонность элементов 5-й группы образовывать оксосоединения — катионное состояние $Э^{5+}$ термодинамически не оправдано.

Для ванадия в низших степенях окисления катионное состояние более характерно — существует целый ряд солей кислородсодержащих кислот, прежде всего сульфаты (см. разд. 5.3.1.2)

5.3.1.2. Низшие степени окисления

Как следует из диаграммы Латимера (см. выше), из соединений элементов 5-й группы в низших степенях окисления легче всего получить производные ванадия. *В растворе ванадий(V) можно вос-*

становить действием цинка в кислой среде. Для создания кислой среды предпочтительна H_2SO_4, а не обладающая восстановительными свойствами HCl: в сернокислом растворе восстановительное действие можно убедительно приписать именно металлическому Zn, а не кислоте. Подкисление почти бесцветного раствора ванадата натрия разбавленной серной кислотой вызывает желтое окрашивание (полимеризация ванадат-ионов). После добавления цинка к этому раствору происходит изменение окраски: сначала он становится зеленым — смесь желтого с синим, а потом — синим. Это образовался сульфат ванадила (для простоты в уравнении реакции указан исходный неполимеризованный метаванадат натрия):

$$2NaVO_3 + Zn + 4H_2SO_4 = 2VOSO_4 + ZnSO_4 + 4H_2O + Na_2SO_4.$$

На второй стадии восстановления V^{IV} переходит в V^{III}, который придает раствору зеленую окраску (отличающуюся по оттенку от окраски смеси V^V и V^{IV}, получающейся в начале процесса восстановления):

$$2VOSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O.$$

В отличие от V^{IV}, образующего ион $\mathbf{VO^{2+} \cdot aq}$, ванадий(III) стабилен в форме **акваиона** $\mathbf{V^{3+} \cdot aq}$, по крайней мере в сильнокислой среде.

Следующая стадия восстановления отвечает переходу $V^{III} \rightarrow V^{II}$ и сопровождается изменением окраски раствора от зеленой к фиолетовой:

$$V_2(SO_4)_3 + Zn = 2VSO_4 + ZnSO_4.$$

Ванадий(II), как и V^{III}, присутствует в водном растворе в виде средней соли. Очевидно, что **акваион** $\mathbf{V^{2+} \cdot aq}$ еще в меньшей степени подвержен гидролизу, чем $V^{3+} \cdot aq$ (и тем более, чем гипотетический $V^{4+} \cdot aq$). По отношению к гидролизу ион V^{2+} очень устойчив, однако V^{II} в рассмотренной системе V^V—V^{II} является самым сильным восстановителем, поэтому *стабилен только в восстановительной среде*. В отсутствие восстановителя V^{II} окисляется даже водой:

$$2V(OH)_2 + 2H_2O = 2V(OH)_3 + H_2\uparrow.$$

Обратный переход от V^{II} к V^V можно наблюдать, если к полученному VSO_4 по каплям добавлять разбавленный раствор перманганата калия:

$$10VSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 5V_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$5V_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O =$$
$$= 10VOSO_4 + 2MnSO_4 + 2KHSO_4 + H_2SO_4,$$
$$5VOSO_4 + KMnO_4 + 6H_2O = 5HVO_3 + MnSO_4 + KHSO_4 + 3H_2SO_4.$$

Как и в других группах ПС, у элементов 5-й группы переход от +5 к более низким степеням окисления сопровождается ослаблением кислотных и усилением основных свойств соответствующих соединений, что объясняется изменением типа химической связи. Ковалентный тип связи $Э^V$—О, характерный для кислородных соединений элементов группы ванадия в высшей степени окисления, сменяется преобладающе ионным типом связи в гидратированных солях катионов $Э^{2+}$ и $Э^{3+}$. Соединения $Э^{IV}$ имеют промежуточный тип связи.

Изменение кислотно-основных свойств можно проследить на примере соединений ванадия в различных степенях окисления (табл. 5.7).

О *кислотных свойствах* V_2O_5 говорилось выше (см. разд. 5.3.1.1).

Соединения V^{IV} *проявляют амфотерные свойства.* Так, если одним из способов, например, восстановлением V_2O_5 избытком щавелевой кислоты при прокаливании ($V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$) получить **оксид VO_2**, а затем обработать его избытком щелочи или кислоты, то в обоих случаях соединения V^{IV} переходят в раствор, т. е. проявляют амфотерность. Нерастворимый в воде **гидроксид ванадила $VO(OH)_2$** желтого цвета также растворяется в щелочах и кислотах.

В щелочной среде V^{IV} устойчив в форме анионов — **ванадатов(IV)** (старое название — ванадиты и гипованадаты) различного состава: VO_3^{2-} (мета-), $V_2O_5^{2-}$ (пиро-), VO_4^{4-} (орто-), $V_4O_9^{2-}$ (тетра-) и др.

Таблица 5.7 **Кислотно-основные свойства оксидов и гидратов оксидов ванадия**

Степень окисления	Оксид	Гидрат оксида	Свойства гидрата оксида	Продукты взаимодействия со щелочью и кислотой
+5	V_2O_5	HVO_3, метаванадиевая кислота	Кислотные	$NaVO_3$, Na_3VO_4 и др. ванадаты, VO_2NO_3 и др. соли ванадина
+4	VO_2	$VO(OH)_2$, гидроксид ванадила	Амфотерные	Na_2VO_3 и др. ванадиты, $VOSO_4$ и др. соли ванадила
+3	V_2O_3	$V(OH)_3$, гидроксид ванадия(III)	Основные	$V_2(SO_4)_3$ и др. соли ванадия(III)
+2	VO	$V(OH)_2$, гидроксид ванадия(II)	Основные	VSO_4 и другие соли ванадия(II)

В кислой среде для V^{IV} наиболее характерна катионная форма: VO^{2+} — **катион оксованадия(IV)**, или **ванадил-ион**. В отличие от аналогичной системы с V^{V} здесь кислотно-основное равновесие сильно сдвинуто в сторону катионной формы, поэтому для его смещения в сторону иона ванадила нет необходимости вводить в систему концентрированные кислоты:

$$\underset{\text{ванадат(IV)-ион}}{VO_4^{4-}} \xleftarrow{OH^-} VO_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ванадил-ион}}{VO^{2+}} .$$

Различными физико-химическими методами доказано, что связь ванадий—кислород в ванадил-ионе является кратной (V=O) со значительным вкладом π-связи.

Наиболее доступный препарат V^{IV} — **сульфат ванадила** $\mathbf{VOSO_4 \cdot 2H_2O}$. Действием щелочи на раствор сульфата ванадила можно получить гидроксид $VO(OH)_2$, который растворяется в кислотах с образованием сине-голубого раствора солей ванадила, содержащих акваион $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

Соединения $\mathbf{V^{III}}$ **и** $\mathbf{V^{II}}$ *амфотерности не проявляют.*

Для **ванадия(III)** проще других солей получается **сульфат ванадия(III)** $\mathbf{V_2(SO_4)_3}$ — кристаллы оранжевого (моноклинные) или зеленого (гексагональные) цвета, нерастворимые в воде, разлагающиеся выше 400°С:

$$V_2(SO_4)_3 = 2VOSO_4 + SO_2.$$

Мета-, пиро- и ортофосфаты $\mathbf{V^{III}}$ растворимы в воде.

Если принять жесткие меры против окисления, то из раствора может быть выделен красно-фиолетовый **сульфат ванадия(II)** $\mathbf{VSO_4 \cdot 7H_2O}$ (**"ванадиевый купорос"**), изоструктурный железному купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (см. разд. 8—10.3.2.1).

Кроме солей ванадия в низких степенях окисления, образующихся в водных растворах при восстановлении V^{V} и содержащих V^{III} и V^{II} в катионной форме в виде акваионов $[V(H_2O)_6]^{3+}$ и $[V(H_2O)_6]^{2+}$, можно упомянуть **оксид ванадия(III)** $\mathbf{V_2O_3}$, который получают восстановлением V_2O_5 водородом или оксидом углерода. Это тугоплавкое соединение окрашено в черный цвет.

Оксид ванадия(II) VO черного цвета с характерным металлическим блеском имеет состав, который может сильно отклоняться от стехиометрии без изменения кристаллической структуры (широкая область гомогенности).

При действии щелочей на растворы солей V^{III} выпадает зеленый осадок **гидроксида** $\mathbf{V(OH)_3}$, чрезвычайно легко окисляющегося на воздухе.

Еще легче окисляется **гидроксид** $\mathbf{V(OH)_2}$ (коричневого цвета), образующийся при добавлении щелочей к растворам солей V^{II}.

Система ванадий—кислород является сложной: кроме рассмотренных, образуются и другие оксиды, в которых ванадий проявляет степени окисления от +5 до +1 (табл. 5.8.).

При этом некоторые оксиды имеют широкую область гомогенности (например, $VO_{1,67}$—$VO_{1,87}$), обусловленную возможностью образования дефектных структур, и содержат атомы ванадия в разных степенях окисления. Переменная степень окисления ванадия в оксидах и многообразие структурных типов свидетельствуют о склонности ванадия к формированию в кислородных соединениях различных типов химической связи — и ковалентной (высокие степени окисления, анионное состояние ванадия), и ионной (низкие степени окисления, катионное состояние ванадия).

Химия ниобия и тантала в низких степенях окисления значительно "беднее", чем у ванадия. Предполагается, что изменение окраски водной суспензии Nb_2O_5 (от бесцветной через синюю в коричневую), происходящее в кислой среде при действии цинка,

Таблица 5.8. **Характеристика оксидов ванадия**

Формула	Степень окисления ванадия	Данные о структуре
$VO_{0,53}$	+1,06	?
VO ($V_{0,8}$÷$V_{1,20}$)	+(1,6÷2,4)	Тип NaCl
$VO_{1,27}$	+2,54	Тип NaCl
$VO_{1,5}$ (V_2O_3)	+3	Тип корунда
$VO_{1,67}$–$VO_{1,87}$ 6 оксидов-гомологов V_nO_{2n-1} (от V_2O_5 до V_8O_{15})	+(3,34÷3,74)	Слои, составленные из фрагментов структуры типа рутила, сочлененных общими гранями
VO_2	+4	*Искаженная структура рутила*
$VO_{2,17}$	+4,34	Трехмерная структура из цепей фрагментов типа рутила, сочлененных по ребрам; три неэквивалентных состояния атомов V
$VO_{2,25}$	+4,5	Трехмерная структура из цепей типа рутила, сочлененных по ребрам; 1/4 часть атомов V имеет КЧ = 5, остальные — КЧ = 6
$VO_{2,33}$	+4 и +5 ($V^{+4}V_2^{+5}O_7$)	Три типа координационных полиэдров (октаэдр, тригональная бипирамида, квадратная пирамида), соединенных через общие вершины и ребра
$VO_{2,5}$ (V_2O_5)	+5	Слои соединенных двойных цепочек; координационный полиэдр — квадратная пирамида; три структурно неэквивалентных атома O, присоединенных соответственно к одному, двум и трем атомам V

связано с образованием Nb^{III}, который на воздухе окисляется с образованием осадка, содержащего оксосоединения Nb в разных степенях окисления. Оксид $\mathbf{Ta_2O_5}$ не претерпевает каких-либо изменений при попытках восстановления его таким же методом. "Простота" окислительно-восстановительных характеристик соединений Nb и Ta (см. диаграммы Латимера) связана не только с меньшей способностью Nb^V и особенно Ta^V восстанавливаться, но и с химической инертностью (кинетика) соединений ниобия(V) и тантала(V).

Низшие оксиды Nb и Ta менее разнообразны, чем оксиды ванадия. Лучше других изучены $\mathbf{NbO_2}$ и $\mathbf{TaO_2}$ — вещества серо-черного цвета, малореакционноспособные, получаемые восстановлением соответствующих пентаоксидов в жестких условиях (>900°C) при действии водорода или углерода. Полагают, что NbO_2 и TaO_2 имеют кластерное строение. Для общей характеристики свойств элементов 5-й группы важно отметить меньшую склонность к восстановлению соединений Nb и Ta, чем соединений ванадия.

Оксид $\mathbf{PaO_2}$ сходен по химической инертности с пентаоксидом, а по структуре аналогичен соединениям тория(IV) и урана(IV) (см. разд. 3.12.2 и 4.3).

5.3.2. Галогениды

Состав галогенидов V, Nb, Ta и Pa (высших и низших) неодинаков (табл. 5.9). Из **пентагалогенидов ванадия** известен только VF_5; высший хлорид (т. е. содержащий максимальную мольную долю хлора) имеет состав VCl_4, а высший бромид — VBr_3. Так, прямое хлорирование ванадия дает тетрахлорид ($V + 2Cl_2 = VCl_4$), а не VCl_5. В то же время для Nb, Ta и Pa известны все пентагалогениды. Невозможность получения большинства пентагалогенидов ванадия можно объяснить слишком малым размером его атомов: из-за стерических затруднений максимальное число атомов галогена в ряду F—I, координируемых ванадием в его высших галогенидах, уменьшается.

То, что галогениды ванадия состава VCl_5, VBr_5, VI_5, VI_4 не существуют, иногда объясняют восстановлением исходных соединений ванадия(V) галогенид-ионами, например: $V^{5+} + 5I^- = VI_3 + I_2$ (как это происходит при попытке получить в растворе иодид меди(II), см. разд. 11.3.2.1). По-видимому, такое объяснение корректно лишь для растворов; для твердых и газообразных фаз оно неверно: хлор (−1) вполне стабилен по отношению к ванадию(V), например, в оксохлориде $VOCl_3$, который получают различными методами, в том числе по реакциям:

$$V_2O_5 + 3SOCl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2VOCl_3 + 3SO_2$$

$$\text{или } V_2O_5 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2VOCl_3 + 3CO.$$

Таблица 5.9. **Температура плавления и кипения галогенидов элементов 5-й группы**

Галогениды	$T_{пл}/T_{кип}$, °C			
	Ванадий	Ниобий	Тантал	Протактиний
Фториды	VF_5 (19/48)	NbF_5 (80/235)	TaF_5 (97/230)	PaF_5 (возг. 500)
	VF_4 (субл 150)	NbF_4 (разл.552)	—	PaF_4 (1030/1630)
	VF_3 (800/—)	NbF_3 (?)	TaF_3 (?)	—
	VF_2	—	—	—
Хлориды	—	$NbCl_5$ (205/254)	$TaCl_5$ (217/239)	$PaCl_5$ (301/возг 160)
	VCl_4 (−20/154)	$NbCl_4$	$TaCl_4$ (возг. 300)	$PaCl_4$ (680/850)
	VCl_3 (разл. 500)	(возг. 275) $NbCl_3$	$TaCl_3$	—
	VCl_2 (1350/возг. 1000)	—	—	—
Бромиды		$NbBr_5$ (268/362)	$TaBr_5$ (266/349)	$PaBr_5$ (317/—)
	VBr_4 (разл. −78)	$NbBr_4$ (возг. 502)	$TaBr_4$	$PaBr_4$
	VBr_3 (разл.280)	$NbBr_3$	$TaBr_3$	—
	VBr_2 (субл. 800)	$NbBr_2$	—	—
Иодиды	—	NbI_5 (320 с разл.)	TaI_5 (496/543)	PaI_5 (300 с разл.)
	—	NbI_4 (возг. 264)	TaI_4 (398/—)	PaI_4
	VI_3 (разл. 280)	NbI_3	—	PaI_3
	VI_2 (возг. 800)	—	—	—

Поскольку внутримолекулярное окислительно-восстановительное взаимодействие типа $2VOCl_3 = 2VOCl_2 + Cl_2$ в обычных условиях не происходит, можно говорить о стабильности ванадия(V) по отношению к хлору (−1).

При нагревании **галогениды ванадия** подвергаются диссоциации и диспропорционированию, например:

$$2VCl_4 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2VCl_3 + Cl_2, \qquad 2VCl_3 \xrightleftharpoons{t^\circ} VCl_4 + VCl_2.$$

Эти реакции можно использовать для синтеза низших галогенидов ванадия.

Высшие галогениды V, Nb, Ta имеют молекулярную структуру, способны сублимироваться (в атмосфере соответствующего галогена) и сильно гидролизуются, проявляя свойства **галогенангидридов** (продукты гидролиза — две кислоты: галогеноводородная и $Э_2O_5 \cdot xH_2O$).

Высшие хлориды ниобия и тантала $NbCl_5$ и $TaCl_5$ получают прямым синтезом и по реакции

$$Э_2O_5 + 5C + 5Cl_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2ЭCl_5 + 5CO.$$

Низшие галогениды элементов 5-й группы имеют кластерное строение. Например, галогенид $Nb_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ содержит октаэдрическую кластерную группировку $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$, где в вершинах октаэдра находятся атомы ниобия, связанные друг с другом металлической связью Nb—Nb и мостиковыми атомами хлора. Низшие галогениды меньше, чем высшие, подвержены гидролизу, а строение их отличается от молекулярного благодаря наличию мостиковых атомов галогенов, связей металл—металл и существенно большего вклада ионных сил в их образование, чем в случае высших галогенидов. Понятно поэтому, что переход от высших галогенидов к низшим сопровождается повышением $T_{пл}$ и $T_{кип}$ (см. табл. 5.9). Например, если VCl_4 плавится при −20°C, то VCl_2 — уже при 1350°C.

Низшие галогениды можно получить путем взаимодействия высших галогенидов с соответствующим металлом, например:

$$2NbCl_5 + 2Nb \xrightleftharpoons{t^\circ} 4NbCl_2 + Cl_2.$$

Практическое значение имеют главным образом летучие пентахлориды и комплексные фториды (см. разд. 5.4), которые используют при получении и разделении смесей Nb—Ta, а также иодиды Nb и Ta, выполняющие роль промежуточного транспортного вещества при глубокой очистке этих металлов методом иодидного рафинирования (см. разд. 4.6.3 и 5.6).

5.3.3. Другие бинарные соединения

Ванадий и его аналоги способны в ходе прямого синтеза соединяться с большинством элементов ПС, образуя **сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, бориды** различного состава: ЭS, $ЭS_2$, ЭN, V_3N, Nb_2N, Ta_2N, ЭP, $ЭP_2$, ЭC, VC_2, V_2C, V_3Si, VB_2, V_3B_4 и др. Все они являются тугоплавкими веществами. Химическая инертность, твердость и высокая температура плавления этих соединений делают их ценными конструкционными материалами.

Пентасульфид ванадия V_2S_5 — твердое вещество коричневого цвета, растворяется в щелочах, сульфидах аммония и ЩЭ, образуя **оксотиованадаты $M[VO_2S]$** и **$M[VOS_2]$**, а также **тиованадат** фиолетового цвета **$(NH_4)_3[VS_4]$**, содержащий тетраэдрический анион. Раствор его (вишнево-красного цвета) можно получить, кроме того, взаимодействием сульфида и ванадата аммония. При подкислении тиованадат разрушается, превращаясь в пентасульфид:

$$2(NH_4)_3[VS_4] + 6HCl = V_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl.$$

К образованию **водородных соединений** ванадий и его аналоги не склонны; они входят в так называемый гидридный пробел ПС, что связано, как полагают, не столько с непрочностью связей Э—H,

сколько с очень высокой стабильностью кристаллической структуры простых веществ — металлов. Впрочем, **гидриды** нестехиометрического состава (~ЭН, ~$ЭH_2$ и др.), имеющие свойства твердых растворов внедрения, все же могут быть получены. Образованием именно этих соединений объясняют тот факт, что один объем металлического ниобия может при комнатной температуре растворить 800 объемов молекулярного водорода.

Некоторые бинарные соединения Nb и Ta обладают ценными свойствами, и их **используют**, например, в машиностроении при изготовлении инструментов для обработки металлов, а также буровых коронок. С этой целью применяют прежде всего **карбиды** NbC ($T_{пл}$ = 3350°C) и TaC ($T_{пл}$ = 3800°C), которые по твердости и тугоплавкости не уступают алмазу.

5.4. Комплексные соединения элементов 5-й группы

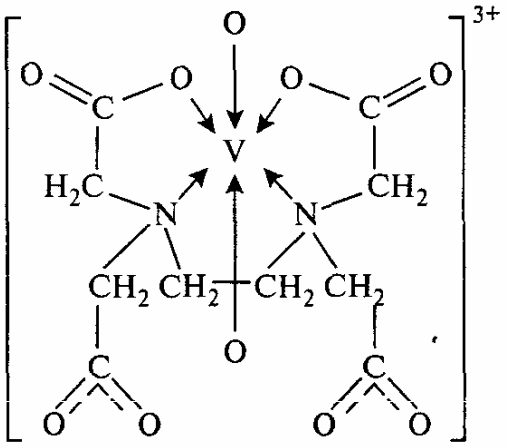
Как и другие переходные элементы, ванадий, ниобий, тантал (и, вероятно, протактиний) способны образовывать КС. Однако реакции комплексообразования в содержащих воду системах для этих элементов в степени окисления +5 сопровождаются гидролизом с образованием изополисоединений. Для элементов же в степени окисления +4, +3 и +2 образование КС осложнено одновременно протекающим окислением.

На комплексообразование ванадия(V), ниобия(V) и тантала(V) влияет наличие *очень прочных ковалентных связей* с кислородом, которое является *"химической доминантой"* этих элементов. В частности, большая стабильность связей Э—О, объединяющих мономерные катионы $ЭO_2^+$ и анионы $ЭO_4^{3-}$ (или $ЭO_3^-$) в полимерные изополисоединения в широкой области концентраций $Э^V$ и H^+, противодействует комплексообразованию в водных средах с такими "обычными" лигандами, как SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, Cl^-, NO_3^- и т. д. Однако известны анионные КС состава $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$, в которых, как и в солях типа VO_2NO_3, ванадий(V) находится в форме ванадин-иона, имеющего цис-строение (аналогичное строение имеет изоэлектронный ион MoO_2^{2+}, см. разд. 6.3.1.1).

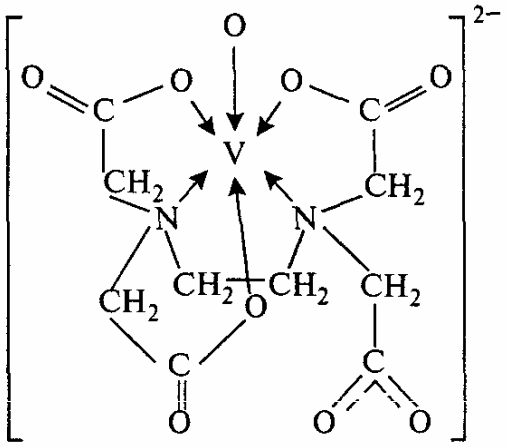
Действием концентрированных растворов или расплавов, содержащих ионы F^-, кислородные соединения ванадия(V), ниобия(V) и тантала(V) все же можно перевести в комплексные фториды или оксофториды. Замена (полная или частичная) связи $Э^V—O^{2-}$ на связь $Э^V—F^-$ возможна вследствие близости радиусов ионов O^{2-} и F^- и значений электроотрицательности кислорода и фтора. Например, при действии плавиковой кислоты HF происходит полное вытеснение кислорода из координационной сферы тантала(V) в его оксофториде:

$$K_3[TaOF_6] + 2HF = K_2[TaF_7] + KF + H_2O.$$

Существуют также комплексы ванадия(V) с полидентатными лигандами. Например, при взаимодействии с этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4(ЭДТА) в кислой среде образуется прочный ($\lg K_{уст} \approx 18{,}0$) комплексонат $[VO_2(ЭДТА)]^{3-}$ хелатного строения XVIII.



XVIII



XIX

По-видимому, хелатный эффект компенсирует энергетические потери, возникающие при замене связей V^V—O в оксоанионах ванадатов на связи ванадий(V) — комплексонат-ион. Однако в комплексонате XVIII сохраняется группировка ванадин-иона VO_2^+. Таким образом, даже "мощный" гексадентатный комплексон типа H_4(ЭДТА) не в состоянии вытеснить все атомы кислорода из окружения ванадия(V).

Находясь в более низких, чем +5, степенях окисления, элементы 5-й группы образуют КС различного состава и устойчивости. Так, для **ванадия(IV)** известны КС, в которых, однако, ванадий обычно находится в форме ванадил-иона VO^{2+}, а не в виде катиона V^{4+}. Только в галогенидных комплексах, полученных по твердофазной методике, кислород ванадила полностью замещается на галоген: образуются КС состава $(ЩЭ)_2[VF_6]$, $(ЩЭ)_2[VCl_6]$. В обычных же условиях, например, в водных растворах, группировка VO^{2+} вполне стабильна и не разрушается любыми лигандами:

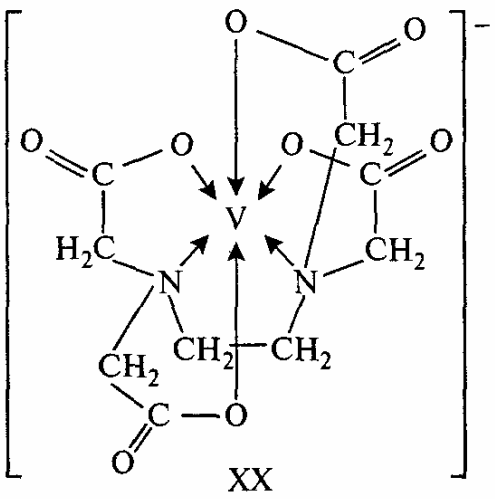
$$VO_2 + 2HCl + 4H_2O = [VO(H_2O)_5]Cl_2.$$

В то же время молекулы воды в комплексном пентааквaионе ванадила $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ легко замещаются на различные лиганды, в частности на комплексонат-ионы той или иной дентатности. Полагают, что в устойчивом ($\lg K_{уст} \approx 18{,}4$) хелатном комплексе XIX с H_4(ЭДТА) ванадий(IV) координирует только 5 из 6 донорных атомов комплексона.

Таким образом, как и в случае V^V, комплексообразование даже с полидентатными лигандами не позволяет вытеснить из коорди-

национной сферы V^{IV} кислород ванадильной группы и заменить его на донорный атом кислорода остающейся несвязанной ацетогруппы H_4(ЭДТА).

Ионы V^{3+} и **V^{2+}** также проявляют способность к комплексообразованию, причем ион V^{3+} среди других катионных форм ванадия (VO_2^+, VO^{2+}, V^{3+}, V^{2+}) является самым сильным комплексообразователем, поскольку плотность положительного заряда на ионе V^{3+} максимальна и соответственно наиболее сильно проявляется электростатическое взаимодействие лиганда с центральным атомом. Именно ионное взаимодействие чаще всего вносит определяющий вклад в стабильность комплексов, образованных лигандами слабого и среднего поля. Это относится и к комплексам V^{III} с полидентатными лигандами. Ванадий (III), в отличии от ванадия (V) и (IV), координируя шестидентатный лиганд H_4(ЭДТА), использует все донорные возможности этого лиганда, образуя октаэдрический комплекс $[V(ЭДТА)]^-$ (XX):



XX

Устойчивость комплексоната V^{III} существенно выше ($\lg K_{уст} \approx 26$), чем комплексонатов V^{IV} и V^{V}. Хотя V^{III} является сильным восстановителем, степень окисления +3 в образованных им прочных комплексах стабилизируется, и с защищенным таким образом V^{III} можно работать длительное время даже в водных средах без существенного изменения степени окисления ванадия.

Комплексные соединения V^{III} относительно хорошо изучены. Например, описаны $(ЩЭ)_3[V(C_2O_4)_3]$, $K_3[V(CN)_6]$, $(ЩЭ)_3[V(NCS)_6]$, $(ЩЭ)_3[VF_6]$, $(ЩЭ)[VCl_4]$, $(ЩЭ)_2[VCl_5]$, $(ЩЭ)_3[VCl_6]$ и др. Получены фиолетового цвета квасцы состава $M^1V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (где $M^1 = NH_4$, Rb, Cs, Tl), которые при достаточно высоких концентрациях растворов (зеленого цвета) вполне устойчивы к действию кислорода воздуха.

Для **ванадия(II)** выделены в твердом виде из водных растворов окрашенные в фиолетовый цвет двойные соли $(ЩЭ)_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$, которые сравнительно труднорастворимы и более устойчивы к окислению, чем $VSO_4 \cdot nH_2O$.

Предполагается также, что в водных растворах существуют ацетилацетонаты V^{II}, однако попытки выделить их в твердом состоянии приводят к окислению V^{II} до V^{III}. Будучи неустойчивыми в окислительно-восстановительном отношении, соединения V^{II}, как и следовало ожидать (малый заряд иона V^{2+}, большой радиус), вполне стабильны по отношению к гидролизу.

Комплексы ниобия(IV) и тантала(IV) мало изучены из-за их окислительно-восстановительной неустойчивости.

Для протактиния(V) известны лишь фторидные и хлоридные комплексы. В них число координируемых атомов галогена может быть больше, чем в КС ниобия и тантала. Так, известны все фторидные производные от $KPaF_6$ до $K_4[PaF_9]$, в то время как для ниобия и тантала — лишь до $K_3[ЭF_8]$. Для ниобия и тантала из комплексных хлоридов получены только (ЩЭ)$[ЭCl_6]$, а у Pa — и октахлоридный комплекс $(R_4N)_3[PaCl_8]$.

5.5. Металлоорганические соединения элементов 5-й группы

Для элементов 5-й группы известны МОС различного состава. Так, получен **ванадоцен $V(C_5H_5)_2$** — кристаллическое вещество фиолетового цвета, окисляющееся на воздухе, растворимое в эфире и углеводородах. Известны также окрашенные в красный цвет соли **ванадоциния $[V(C_5H_5)_2]^+X^-$** и смешанно-лигандный комплекс $V(C_5H_5)(CO)_4$ — кристаллическое вещество желтого цвета.

Связь ванадий(0) — углерод существует в мономерном **карбониле $V(CO)_6$**. Это парамагнитное кристаллическое вещество сине-зеленого цвета, легколетучее в вакууме и разлагающееся при 60°C. Суммарное число электронов, участвующих в образовании связи ванадий — углерод карбонильной группы, равное 17, отличается от характерного числа (18) для большинства простейших карбонилов Cr, Mn, Fe, Co, Ni (*правило благородного газа*). Причиной, препятствующей достройке электронной оболочки ванадия до "стандартного" значения 18, считают пространственные затруднения — атом ванадия слишком плотно экранирован шестью карбонильными группами, чтобы мог образоваться диамагнитный димер $(CO)_6V—V(CO)_6$, в котором каждый атом ванадия имел бы в окружении 18 электронов связи.

Описаны также устойчивые кристаллические соединения с **карбонилат-анионами** состава (ЩЭ)$[V(CO)_6]$. Известен и π-комплекс ванадия с бензолом $V(C_6H_6)_2$.

Для ниобия получены аналогичные соединения $Nb(C_5H_5)_2$, $[Nb(C_5H_5)_2]Cl$. Кроме того, ниобий и тантал образуют кристаллические циклопентадиенильные комплексы $Э(C_5H_5)_4$, в которых две группы $C_5H_5^-$ образуют сандвич, а две другие — σ-связи с металлом. Известны комплексы Nb и Ta с карбонилат-анионами состава (ЩЭ)$[Э(CO)_6]$, $Na_3[Ta(CO)_5]$ и др.

5.6. Промышленное получение металлов 5-й группы

5.6.1. Производство ванадия

В нашей стране до 30-х годов XX века не было производства ванадия, и ванадиевые стали, необходимые для военной промышленности, заказывали за границей. Химический анализ этих сталей показал, что часто они не содержали ванадия. Однако это не означало, что налицо фальсификация. В действительности ванадий в такие стали вводили, но при выплавке он превращался в оксиды, сульфиды, карбиды, нитриды и выводился со шлаком. Именно это очищало сталь от вредных примесей и обусловливало высокое качество "ванадиевой" стали.

Разработка технологии **производства ванадия** и ванадийсодержащих сталей в СССР была начата в годы первой пятилетки. Источником ванадия служили шлаки сталелитейного производства. В разработке технологии принимали участие химики-неорганики МГУ им. Ломоносова, в том числе В. И. Спицын, более сорока лет возглавлявший кафедру неорганической химии химического факультета. К началу Великой Отечественной войны наша страна располагала собственным производством ванадиевой бронебойной стали; из нее изготавливали броню танков Т-34, сыгравших столь важную роль в победе советского народа над фашистской Германией.

Наша страна богата ванадийсодержащими рудами, хотя, как правило, доля ванадия в них невелика из-за его "рассеянности". Так, вдоль всего Уральского хребта на сотни километров протянулись месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов. Это богатые железом и титаном руды (например, 54% Fe, 14% Ti, 0,6% V), но из-за присутствия соединений титана при обычной доменной переработке в чугун они дают очень тугоплавкие шлаки, что приводит к застыванию в металлургических печах расплава металла и шлака, т. е. к образованию так называемых "козлов". К счастью, был найден новый способ переработки этих руд: из них в домнах получали чугун, добавляя к руде NaCl. При этом шлаки, содержащие ванадий, становились более легкоплавкими, опасность образования "козлов" была устранена. Такие шлаки для получения ванадатов натрия подвергали "хлорирующему" обжигу:

$$2V_2O_5 + 4NaCl + O_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 4NaVO_3 + 2Cl_2\uparrow$$

с последующим превращением $NaVO_3 \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V$.

Сейчас хлорирующий обжиг широко используется в металлургии ванадия. Применяется и другой способ переработки титаномагнетитов: в домну вводят смесь титаномагнетита и доломита (см. разд. 2.1.3), при этом ванадий остается в чугуне. Затем через чугун продувают воздух, происходит "деванадация" — ванадий

окисляется быстрее, чем железо, и в форме ванадатов переходит в шлак. Шлак обрабатывают NaOH, образовавшиеся ванадаты натрия растворяют в воде, затем в раствор добавляют $CaCl_2$ или NH_4Cl, при этом выделяются плохо растворимые ванадаты кальция или аммония:

$$2NaVO_3 + CaCl_2 = Ca(VO_3)_2\downarrow + 2NaCl,$$
$$NaVO_3 + NH_4Cl = NH_4VO_3\downarrow + NaCl.$$

Растворы $Ca(VO_3)_2$ и NH_4VO_3 склонны к пересыщению, поэтому для ускорения их кристаллизации каким-либо способом "снимают пересыщение". В лабораторных условиях для ускорения кристаллизации надо просто потереть стеклянной палочкой о стенки стакана с раствором ванадата аммония (при этом быстрее появляются центры кристаллизации), и осадок выпадает.

Затем ванадат кальция или аммония подвергают высокотемпературному воздействию кокса и железа, в результате получают **феррованадий** (35—80% V, остальное — Fe), пригодный для легирования стали:

$$V_2O_5 + 5C = 2V + 5CO\uparrow, \quad V + Fe = Fe/V.$$

Сейчас чистый металлический ванадий во избежание его окисления выплавляют в вакуумных электропечах в атмосфере аргона или получают кальцийтермическим методом из предварительно очищенного от железа пентаоксида V_2O_5:

$$V_2O_5 + 5Ca = 5CaO + 2V.$$

Окончательную очистку ванадия проводят методом иодидного рафинирования (см. разд. 4.6.3).

5.6.2. Производство ниобия и тантала

Металлические ниобий и тантал в промышленности получают после разделения их смесей. Будучи элементами-близнецами, Nb и Ta встречаются в природе совместно, хотя соотношение [Nb] : [Ta] в различных минералах неодинаково (см. табл. 5.3). Так, в изоморфных минералах колумбите и танталите преобладают соответственно Nb или Ta. В максимальной степени Nb и Ta "разошлись" в минералах пирохлоре $(Na, Ca)_2Nb_2O_6(F, O, OH)$ и микролите $(Ca, Na)_2Ta_2O_6(O, OH, F)$, в формулах которых представлен только один из "близнецов". Однако технология ниобия и тантала связана прежде всего с переработкой так называемого комплексного сырья, в частности, лопарита, залежи которого, например, имеются на Кольском полуострове. В таких минералах Nb и Ta присутствуют совместно, поэтому после выделения суммы (Nb + Ta) проводится разделение смеси ниобий—тантал, поскольку каждый из этих элементов обладает в простых и сложных соединениях спе-

цифическими свойствами, ценными для решения различных технических задач (см. разд. 5.6.3).

Как правило, содержание $(Nb, Ta)_2O_5$ в рудах, подвергаемых переработке, очень низкое — сотые доли процента. После обогащения ниобий-танталовые руды спекают с карбонатами ЩЭ или со щелочами. Используется также "вскрытие" руды разложением плавиковой кислотой или хлорированием. В последнем случае образующиеся при действии хлора на руду летучие хлориды $NbCl_5$ и $TaCl_5$ отгоняют от нелетучих "плавленых" хлоридов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ.

Металлические Nb и **Ta**, в отличие от V, чаще всего **получают** электролизом или металлотермическим восстановлением комплексных фторидов, например, по реакции:

$$K_2[TaF_7] + 5Na = 2KF + 5NaF + Ta.$$

Тантал выделяют, кроме того, электролизом расплава оксида Ta_2O_5 в расплаве комплексных фторидов, например, в $K_2[TaF_7]$.

Протактиний в металлическом состоянии **был получен** в лаборатории металлотермическим способом по реакции:

$$PaF_4 + 2Ba = Pa + 2BaF_2.$$

Промышленного производства Pa не существует.

5.6.3. Разделение смесей ниобия и тантала

В зависимости от способа переработки руды способ разделения смеси Nb—Ta может различаться. Так, если вскрытие руды проводится методом хлорирования, целесообразно для разделения использовать *фракционную дистилляцию* пентахлоридов или аддуктов типа $(Nb, Ta)Cl_5 \cdot POCl_3$. Усложнение состава подвергаемых дистилляции веществ (аддукт вместо $ЭCl_5$) увеличивает различия в свойствах хлоридов разделяемых элементов — возрастает селективность.

Для разделения смесей Nb—Ta используют и старый технологический прием — *фракционную кристаллизацию* комплексных фторидов. К раствору фторидов, образующемуся при вскрытии руды плавиковой кислотой, добавляют KHF_2 и раствор упаривают. В осадок выпадают разделяемые затем путем многократной перекристаллизации (см. разд. 3.8.1) частично подвергшийся гидролизу фторидный комплекс ниобия — оксофторид состава $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и не содержащий оксогрупп гептафторотанталат K_2TaF_7 (тантал обладает более основными свойствами, чем ниобий).

Используют, кроме того, *селективную экстракцию* фторидов Nb и Ta трибензиламином или купфероном в хлороформе, а также *селективное восстановление* $NbCl_5$ и $TaCl_5$ водородом. Легче вос-

станавливается $NbCl_5$, который, в отличие от $TaCl_5$, превращается в $NbCl_4$ или $NbCl_3$. Их летучесть более низкая, чем у пентахлорида, из-за прочных межмолекулярных контактов. Поэтому при относительно низкой температуре улетучивается невосстановившийся $TaCl_5$, а при более высокой температуре — продукты восстановления $NbCl_5$.

Применение *ионообменной хроматографии* для разделения смесей Nb—Ta осложнено полмеризацией соединений Nb^V и Ta^V в водных растворах. Процессы оляции и оксоляции объединяют Nb^V и Ta^V в полиядерные гидроксокомплексы, что препятствует их сорбции на ионитах и затрудняет разделение смесей. Мономеризация соединений и их последующая сорбция на ионите наступают только в сильнокислых средах. После сорбции смеси соединений Nb^V и Ta^V на ионите ионообменные колонны промывают раствором того или иного лиганда, способного связать в комплекс Nb^V и Ta^V в сильнокислой среде, например, лимонной или щавелевой кислот. Комплекс ниобия(V) более устойчив, чем комплекс тантала(V). Поэтому из хроматографической колонны вымывается в первую очередь Nb^V (если используется катионит, сорбирующий катионные формы ниобия и тантала) или Ta^V (если в колонке находится анионит, сорбирующий анионные КС).

Разделенные одним из перечисленных методов Nb^V и Ta^V обращают в нужную химическую форму и используют для получения металлических Nb и Ta.

5.7. Биологическая роль элементов 5-й группы

Биологическая роль элементов 5-й группы еще мало изучена Из этих элементов только ванадий относится к биогенным элементам. У растений он играет определенную роль в фиксации азота. Ванадий концентрируется многими животными, особенно высокое содержание его обнаружено в некоторых морских организмах. У человека бóльшая часть ванадия (у здорового взрослого человека примерно 10—25 мг) находится в костях, зубах и жировой ткани. Предполагается, что он может иметь отношение к процессам клеточного роста, дифференцирования и восстановления тканей

Многие соединения ванадия токсичны, так как ванадий образует с белками нерастворимые соединения.

Биологическая роль ниобия и тантала не выяснена, но известно, что, попадая в живой организм, они не раздражают мышечных тканей. Это позволяет использовать металлические ниобий и тантал в медицине как материалы для костного протезирования.

ГЛАВА 6

6-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ХРОМА

6.1. Общая характеристика

6.1.1. Положение в Периодической системе

В 6-ю группу ПС входят хром $_{24}$Cr, молибден $_{42}$Mo, вольфрам $_{74}$W и сиборгий $_{106}$Sg. Уран $_{92}$U относится к группе актинидов, но его химия во многом сходна с химией элементов 6-й группы — Cr, Mo, W; в частности для урана, как для Mo и W, наиболее характерна степень окисления +6, сходны типы образуемых сложных соединений. Правда, есть и существенные различия в свойствах соединений, обусловленные бóльшим атомным радиусом урана и особенностями его электронного строения, приводящими к сильной поляризуемости его атомов. Но такие изменения вполне естественны для тяжелого элемента.

Уран, имеющий недостроенный валентный электронный 6*d*-уровень принадлежит к числу переходных элементов, поэтому разумно обсуждать здесь свойства соединений урана не только в группе актинидов (3-я группа ПС), но и как тяжелого аналога хрома, молибдена, вольфрама (в таблицы, характеризующие свойства Cr, Mo, W и их соединений, будут включены и данные по урану). Химия сиборгия — элемента, полученного искусственно и в очень малых количествах, — практически не изучена, поэтому рассматриваться не будет.

Валентные электроны Cr, Mo, W, U расположены на $(n-1)d$- и ns-подуровнях, таким образом, члены шестой группы относятся к переходным элементам. Однако 5*f*-электроны урана, в отличие от 4*f*-электронов лантанидов (см. разд. 3.1.2), тоже принимают участие в образовании химических связей. Это обусловлено близостью энергетических характеристик 5*f*- и 6*d*-электронов у тяжелых элементов-металлов, к числу которых принадлежит уран (см. разд. 3.10.2).

Как видно из табл. 6.1, радиус атомов $Э^0$ и ионов $Э^{6+}$ сильно возрастает при переходе от хрома к молибдену, но затем рост его замедляется. Размеры атомов и ионов Mo и W очень близки из-за лантанидного сжатия. Однако, несмотря на близость радиусов, разница в свойствах соединений Mo и W существенно больше, чем у элементов-близнецов четвертой (Zr—Hf) и пятой групп (Nb—Ta). Это связано с уменьшением влияния лантанидного сжатия на электронную структуру атомов при отдалении их от 3-й группы.

Таблица 6 1 **Важнейшие характеристики элементов 6-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å	
			$Э^0$	$Э^{6+}$ (КЧ = 4)
$_{24}Cr$	51,9961	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	1,26	0,26
$_{42}Mo$	95,94	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	1,40	0,41
$_{74}W$	183,84	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$	1,41	0,42
$_{92}U$	238,0289	$5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$ или $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$	1,54	0,52

Продолжение табл 6 1

Элемент	Потенциалы ионизации, эВ						Электроотрицательность	Степень окисления*
	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$	$ПИ_6$		
$_{24}Cr$	6,766	15,50	30,86	49,1	69,3	90,56	1,56	+6, (+5), (+4), +3, +2, (+1), 0
$_{42}Mo$	7,099	16,15	27,16	46,40	61,3	68	1,30	+6, (+5), (+4), (+3), 0
$_{74}W$	7,98	17,7	(24,1)	(35,4)	(47,7)	(60,9)	1,40	+6, (+5), (+4), (+3), 0
$_{92}U$	6,1	11,6	19,8				1,22	+6, +4, (+3), (+2), 0

* См примечания к табл 1 1 и 5 1

Закономерно (монотонно) изменяются в ряду Cr—U значения ПИ и ЭО. Проявляемая степень окисления изменяется так же, как в 5-й группе ПС — от хрома к вольфраму стабилизируется высшая степень окисления +6, а затем — к урану — несколько возрастает устойчивость соединений со "средней" степенью окисления +4. Основные типы химических соединений элементов 6-й группы сходны (табл. 6.2), но не одинаковы.

Существенное различие в химических свойствах Mo и W проявляется, в частности, в том, что эти два элемента зачастую встречаются в природе порознь, в отличие от других элементов-близнецов (РЗЭ, Zr—Hf, Nb—Ta). Следствием является относительная простота металлургии Mo и W — стадии разделения смесей Mo и W и их взаимной очистки исключаются самой природой.

6.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Как видно из табл. 6.1, Cr, Mo и W имеют шесть валентных электронов, находящихся на подуровнях $(n-1)d$ и ns. Валентные электроны элементов 6-й группы склонны к "перескоку". Так, у изолированных атомов хрома и молибдена на наружном ns-поду-

Таблица 6 2 **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 6-й группы ПС**

Класс соединений	Формула	Элементы, образующие соединения	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Cr—U	Cr инертен за счет пленки Cr_2O_3, Mo, W устойчивы к действию кислот-неокислителей, U растворяется во всех кислотах
Оксиды	$ЭO_3$	Cr—U	Уменьшение растворимости в воде, окислительной способности, увеличение термической устойчивости от Cr к W, уменьшение к U
	$ЭO_2$	Cr, U	
	$Э_3O_8$	U	Широкая область гомогенности
	$Э_xO_y$	Mo, W, U	
"Бронзы"	$(ЩЭ)_nЭO_3$	Mo, W	Твердые фазы переменного состава
Гидраты оксидов	$ЭO_3 \cdot nH_2O =$ $= H_2ЭO_4 \cdot mH_2O$	Cr—W	Уменьшение силы кислот от Cr к W
	$ЭO_2(OH)_2 \cdot xH_2O$	Cr—U	Амфотерные свойства — катионная форма $ЭO_2^{2+}$ в сильнокислой среде (Cr—W) и в любых условиях у U
Гидроксиды	$Э(OH)_2 \cdot aq$	Cr	Только основные свойства
	$Э(OH)_3 \cdot aq$	Cr	Гидроксид с амфотерными свойствами
	$Э(OH)_4 \cdot aq$	U	Только основные свойства
Соли, содержащие катионы $Э^{n+}$	$ЭX_2 \cdot aq$	Cr—W	Безводные CrX_3 нерастворимы в воде Галогениды Mo и W — кластеры, сильные восстановители
	$ЭX_3 \cdot aq$	Cr—W	
	$ЭX_4 \cdot aq$	U	Соли U^{IV} — слабые восстановители
Соли, содержащие оксоанионы (образуются в растворах)	$(ЩЭ)_2ЭO_4$	Cr—W	Хроматы, молибдаты, вольфраматы устойчивы в щелочной среде
	$(ЩЭ)_x(ЭO_4)_y \cdot aq$	Cr—W	Полимерные изополианионы, устойчивы в кислых средах
Соли, содержащие оксоанионы (получены по твердофазной методике)	$(ЩЭ)_x(Э_1O_z)$	Cr—W	Полимерные оксоанионы
	$(ЩЭ)_2(ЭO_4 \cdot nЭO_3)$	U	В уранатах отсутствуют локальные оксоанионы
Комплексные соединения с моно- и полидентатными лигандами	Гетерополисоединения (ГПС)	Mo, W	Образуются в водных растворах, содержат центральный гетероатом и полимерный оксоанион
	$Э^{II}L$, $Э^{III}L$	Cr	$K_{уст}(Cr^{II}L) < K_{уст}(Cr^{III}L)$
	$[Э(OH)_6]^{3-}$	Cr	Гидроксокомплексы устойчивы в щелочной среде

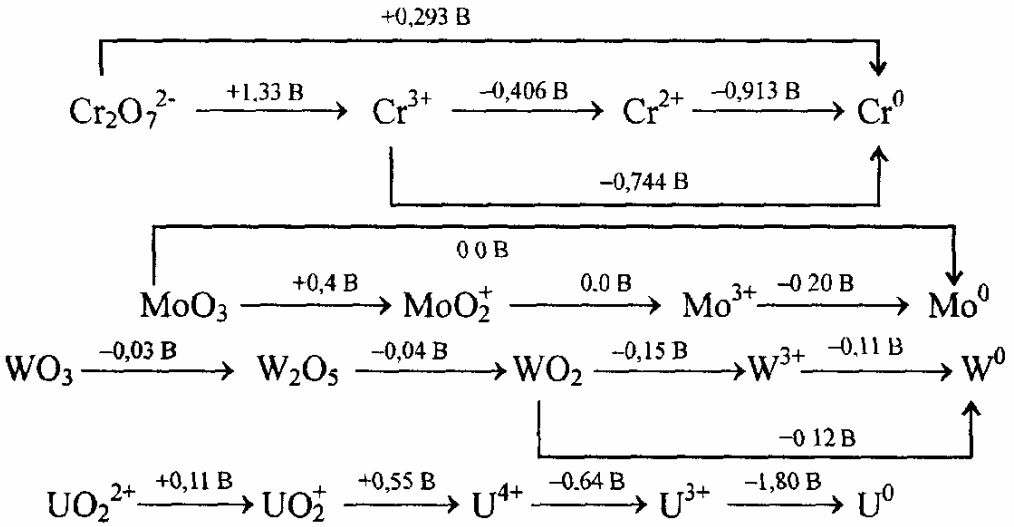
ровне находится только один электрон, а на $(n-1)d$-подуровне — пять, в отличие от вольфрама, наружная оболочка которого имеет нормальную для элементов 6-й группы электронную конфигурацию. Несходство в строении электронных оболочек нейтральных атомов не влияет заметным образом на химические свойства элементов, поскольку при образовании химических соединений валентные электроны либо отщепляются, либо перераспределяются между атомами-партнерами.

Валентные электроны изолированных атомов урана расположены на $(n-2)f$- и ns-подуровнях. При образовании соединений не исключен перескок f-электронов на d-подуровень, из-за близости энергий подуровней. По этой причине для урана, как альтернативный вариант, принимается электронная конфигурация с валентными $6d$-, а не только $5f$-электронами (см. табл. 6.1).

Какое из валентных состояний того или иного элемента ПС наиболее устойчиво, можно установить, изучая состав образуемых им минералов. Действительно, пройдя сквозь "чистилище" экстремальных условий в процессе образования Земли, в частности, земной коры, атомы элементов, слагающих Землю, подверглись воздействию высоких температур и давлений, агрессивных окислительных и восстановительных сред. Поэтому неустойчивые валентные состояния элементов для минералов, как правило, не характерны.

Аналогично другим группам переходных элементов, стабильность соединений элементов 6-й группы в высшей степени окисления увеличивается сверху вниз — от Cr к W. Так, для хрома наиболее устойчиво состояние Cr^{III}, а для молибдена и вольфрама — $Э^{VI}$. У урана вследствие эффекта дополнительной поляризации возрастает стабильность соединений с более низкой степенью окисления (+4), но все же основным валентным состоянием остается степень окисления +6.

Термодинамическая оценка различных валентных состояний элементов шестой группы, представленная на диаграммах Латимера для кислых водных растворов, вполне согласуется с ростом стабильности высшей степени окисления от Cr к W, установленным на основании данных минералогии и препаративной химии:



Действительно, из диаграмм следует, что степень окисления +6 в кислых растворах наиболее термодинамически стабильна для вольфрама, а +3 — для хрома. Молибден занимает промежуточное положение. Для урана в водных растворах наиболее характерна степень окисления +4. Однако значения ОВП для соединений урана со "смежными" степенями окисления не слишком сильно различаются. Поэтому взаимные переходы $U^{IV} \rightleftarrows U^{VI}$ легко реализуются.

Высокое поляризующее действие хрома, обусловливающее его преимущественную склонность (по сравнению с другими элементами группы) к восстановлению до относительно низких степеней окисления, связано с малыми размерами "жесткого" (сильно поляризующего, но слабо поляризующегося) атома хрома — самого маленького в рассматриваемой группе, но и одного из самых маленьких в 3*d*-переходном ряду:

Элемент	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$
Радиус изолированного атома $Э^0$, Å	1,36	1,26	1,30	1,27	1,26	1,24

Поскольку атом хрома меньше атомов элементов, соседних с ним по периоду, хром(III) стабильнее в окислительно-восстановительном отношении, чем, например, V^{III} (см. разд. 5.1.2).

Разнообразие степеней окисления в 6-й группе определяется, как и у переходных элементов других групп ПС, наличием незавершенного $(n-1)d$- или $(n-2)f$-подуровня, что допускает несколько вариантов распределения электронов на валентных оболочках.

6.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Элементы 6-й группы являются четными, поэтому более распространены, чем нечетные элементы соседних 5-й и 7-й групп.

Их природная плеяда состоит из большого числа изотопов (табл. 6.3). Главный изотоп самого легкого элемента — хрома, возглавляющего группу, как и следовало ожидать, имеет тип ядра по массе $4n$. Напротив, у главного изотопа Mo тип ядра по массе $4n + 2$, однако его доля в изотопной смеси относительно невелика. У W главный изотоп относится к типу $4n$, близкие по распространенности к нему изотопы ^{186}W (28,6%) и ^{182}W (26,3%) — к типу $4n + 2$. Близость атомной массы Mo и W к целому числу (см. табл. 6.1), таким образом, связана не с малым значением дефекта массы, а с большим числом изотопов в плеядах этих элементов.

Как видно из табл. 6.3, хром принадлежит к числу наиболее распространенных элементов, молибден, вольфрам и уран — к редким.

Из минералов собственно хрома главное промышленное значение в нашей стране имеет хромистый железняк, залежи которого эксплуатируются на Урале. Минерал крокоит встречается в Сибири, он относительно редок. Мировые запасы хрома сосредоточены в основном в Южной Африке.

Молибден в природе встречается в форме минерала молибденита, где он имеет степень окисления +4, а также в форме молибдатов — вульфенита и повеллита (степень окисления Mo +6). Для природных соединений W характерна только

Таблица 6.3 **Распространенность и изотопный состав элементов 6-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде изотопов)	
Cr	0,01	20	4	^{52}Cr, тип $4n$ (83,79%)	$FeCr_2O_4$ (хромит, хромистый железняк) $PbCrO_4$ (крокоит)
Mo	$\sim 10^{-3}$	37	7	^{98}Mo, тип $4n + 2$ (24,13%)	MoS_2 (молибденит) $PbMoO_4$ (вульфенит) $CaMoO_4$ (повеллит)
W	$\sim 10^{-3}$	39	5	^{184}W, тип $4n$ (30,67%)	$CaWO_4$ (шеелит) $(Fe, Mn)WO_4$ (вольфрамит)
U	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	40	Все изотопы радиоактивны	^{238}U, тип $4n + 2$ (99,275%), $T_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ лет	U_3O_8 (урановая смоляная руда)

степень окисления +6 (шеелит и вольфрамит). Важнейший минерал урана U_3O_8 содержит наряду с U^{VI} также U^{IV}.

Кроме имеющего промышленное значение хромистого железняка, где хром имеет степень окисления +3, известен также минерал крокоит, где степень окисления хрома равна +6. Однако крокоит встречается только в самых верхних слоях литосферы, а наиболее стабильные минералы хрома, извлекаемые из глубин земной коры (хромит), всегда содержат только хром(III). Поэтому можно предположить, что хром(VI) в крокоите вторичного происхождения, например, образовался из хрома(III) под воздействием атмосферного кислорода, т. е. крокоит возник позже, чем первичные минералы, выдержавшие экстремальные условия образования земной коры.

6.1.4. Краткие исторические сведения

Хром был открыт в 1797 г французским ученым Л. Вокленом. Прокипятив водную суспензию тонко измельченного образца крокоита (руды, найденной в Сибири) с поташом и осадив карбонат свинца ($PbCrO_4 + K_2CO_3 = PbCO_3\downarrow + K_2CrO_4$), Воклен получил оранжево-красный раствор. Из него он выкристаллизовал рубиново-красную соль, из которой выделил оксид и затем получил металл сильным нагреванием оксида с углем:

$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO.$$

Новый элемент был назван хромом (от греческого "хрома" — "цвет") из-за разнообразия окраски его соединений. Независимо от Воклена в 1798 г. хром был открыт в том же минерале немецким химиком М. Г. Клапротом.

В 1778 г. шведский химик К. Шееле после многократной обработки порошка молибденита азотной кислотой получил молибденовую кислоту. Вскоре восстановлением ее ангидрида (может быть выделен при нагревании кислоты) удалось получить и металлический **молибден** (Й. Я. Берцелиус, 1817 г.). Название элемента происходит от греческого "мóлюбдос" — "свинец". В старые времена применяли стерженьки из металлического свинца для нанесения записей на пергамент. Молибденит, как и свинец, тоже оставлял серо-черные следы на бумаге. Позже оказалось, что в этом минерале свинца нет.

Еще в XIV—XVI веках мастера, выплавлявшие олово, заметили, что при прокаливании одной из руд с углем много олова теряется, уходя в шлак. Руду назвали "вольф рам" (Wolf Rahm) — "волчья пена". Говорили, что **вольфрам** "похищает олово и пожирает его, как волк овцу". Теперь известно, что "волк" — это примесь минерала вольфрамита, препятствующая выплавке олова из касситерита SnO_2.

Другой минерал вольфрама $CaWO_4$ — "тяжелый камень" (tungsten) — был хорошо известен в Англии и Швеции. В 1781 г. шведский химик К. Шееле выделил из тунгстена (впоследствии названного шеелитом) оксид WO_3. Два года спустя испанские химики братья Дж. Дж. и Ф. д'Элуяр выделили WO_3 из вольфрамита , они же впервые получили восстановлением WO_3 углем сам металл. "Вольфрам" — международное название элемента, однако в США, Англии, Франции и Италии сохраняется и другое его наименование — "тунгстен".

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. Название элемента "уран" совпадает с названием планеты, открытой незадолго до обнаружения этого элемента. "Уран" — означает "бог неба".

6.2. Простые вещества

Простые вещества хром, молибден, вольфрам и уран — серовато-белые блестящие металлы. В ряду Cr—W наблюдается рост температур плавления и кипения (табл. 6.4), уран более легкоплавок (аналогия с другими группами переходных элементов, см. разд. 4.2, 5.2).

Повышение прочности структуры металла сверху вниз в группах переходных элементов объясняется уменьшением экранирования положительного заряда ядра по мере увеличения числа электронных оболочек и повышением прочности *d*-*d*-связей. Этот эффект при переходе к урану компенсируется большой подвижностью электронов наружных оболочек урана. Плотность метал-

Таблица 6.4. **Свойства металлов 6-й группы**

Металл	$R_{мет}$, Å	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3	Структура	$E^0(Э^{3+}/Э^0)$, В
Cr	1,26	1875	2430	7,19	ОЦК	−0,74*
Mo	1,40	2620	4830	10,2	ОЦК	−0,20
W	1,41	3395	5900	19,3	ОЦК	−0,11
U	1,54	1134	~4200	19,04	Ромб. < 667,7°C — тетраг. < 774°C — ОЦК	−1,80

* $E^0(Cr^{2+}/Cr^0) = -0{,}91$ В.

лов в ряду Cr—U растет (см. табл. 6.4), причем вольфрам и уран принадлежат к числу самых тяжелых из существующих металлов.

Металлы группы хрома отличаются большой твердостью (царапают стекло). Однако на твердость и хрупкость металлов сильно влияют примеси. Так, очень чистый хром мягок, пластичен, тогда как технический (т. е. грязный) хром с трудом поддается прокату.

Металлический хром на воздухе вполне устойчив благодаря плотной пленке оксидов, защищающей его от воздействия кислорода, воды и CO_2. *Пассивирование хрома* пленкой оксида делает его ценнейшим противокоррозионным материалом (хромирование поверхности металлов, легирование сталей и т. д., см. разд. 8—10.6). Очень важно, что значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ у хрома сильно различаются: расплавленный хром мало испаряется, поэтому из него можно путем плавления получать тугоплавкие сплавы заданного состава. Многие металлы (например, железо) для этой цели непригодны, так как при температуре плавления имеют высокое давление пара. Однако в электрохимическом отношении металлический хром близок к железу (см. табл. 6.4 и табл. 8—10.4). Отрицательное значение стандартного ОВП E^0 (см. табл. 6.4) показывает, что уже при простом погружении металлического хрома в воду устанавливается равновесие между металлом и катионами Cr^{2+} и Cr^{3+}, переходящими в раствор. Очевидно, также, что металлический хром может растворяться в неокисляющих (по аниону) минеральных кислотах, например, в галогеноводородных и разбавленной серной.

Эксперимент по растворению хрома в неокисляющих кислотах обычно проводят в сосуде, закрытом пробкой, снабженной так называемым *клапаном Бунзена*. Это простейшее устройство представляет собой закрытую с наружного конца резиновую трубку с прорезью, через которую выходят пары, если в сосуде развивается повышенное давление, что препятствует свободному обмену между атмосферой внутри и снаружи Последнее необходимо, чтобы кислород воздуха не окислил $Cr^{2+} \cdot aq$ (голубой) до $Cr^{3+} \cdot aq$ (зеленый). Если поставить два параллельных опыта — один в открытом сосуде, а другой в сосуде с клапаном Бунзена, то окажется, что реакция

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow$$

дает во втором опыте голубое окрашивание, а в первом происходит окисление Cr^{2+}, в результате чего появляется зеленое окрашивание, обусловленное ионами $Cr^{3+} \cdot aq$·

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O.$$

Чтобы еще надежнее исключить окисление Cr^{II} кислородом воздуха, в реакционный сосуд, закрытый пробкой с клапаном Бунзена, дополнительно вводят какой-нибудь легкокипящий органический растворитель, например, бензол. Пары C_6H_6 заполняют пространство над реакционной смесью и препятствуют проникновению воздуха в сосуд.

Окисляющие по аниону минеральные кислоты (например, концентрированная серная) растворяют хром(0) с переходом его в хром(III):

$$2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O.$$

В случае $HNO_{3\,конц}$ в результате образования на поверхности металла плотной пленки оксида происходит пассивирование, и он не переходит в раствор. Со щелочами хром не реагирует.

При нагревании металлический хром взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами. Например, при 600°С пары воды переводят хром в Cr^{3+}:

$$2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow.$$

При 400 °С хром окисляется кислородом, образуя зеленого цвета оксид Cr_2O_3. В парах серы хром горит, превращаясь в Cr_2S_3. В токе газообразного HCl хром превращается в $CrCl_2$, в токе хлора — в малиново-сиреневый $CrCl_3$. Хром реагирует с азотом и аммиаком, образуя в зависимости от условий нитриды CrN или Cr_2N. Существуют три карбида хрома, состав которых можно описать формулами: $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2.

Нитриды и карбиды хрома относят к так называемым *фазам внедрения* — это соединения с нетривиальными валентными соотношениями компонентов, которые можно представить как нестехиометрический продукт проникновения атомов элементов-неметаллов в пустоты кристаллической структуры металлического хрома.

Водородные соединения хрома неустойчивы: этот элемент входит в так называемый гидридный пробел ПС. Причина малого сродства хрома к водороду — очень большая прочность кристаллической структуры металла.

С металлами хром дает при сплавлении многочисленные интерметаллиды. Присутствием интерметаллидов обусловлены ценные качества: тугоплавкость, твердость, химическая инертность хромовых сталей и сплавов.

В ряду напряжений **металлические Mo** и **W** стоят левее водорода, но абсолютная величина стандартного ОВП меньше, чем в такой же системе у хрома (см. табл. 6.4). Следовательно, термодинамическая тенденция Mo и W к переходу в раствор выражена слабее, чем у металлического хрома. Кроме того, действуют и кинетические причины, препятствующие переходу ионов Mo^{3+} и W^{3+} в раствор. Полагают, что основной причиной, замедляющей этот переход, является сверхпрочная оксидная пленка на поверхности Mo и W. Все это определяет инертность Mo и W к действию кислот: HCl и H_2SO_4 практически не реагируют с ними. Азотная кислота пассивирует Mo. Только смесь концентрирован-

ных HNO_3 + HF (или HCl) относительно быстро переводит металлические Mo и W в раствор, например:

$$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2WF_8 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

В водных растворах щелочей Mo и W не растворяются, но под действием расплава NaOH + KNO_3 превращаются соответственно в молибдат и вольфрамат:

$$Э + 3KNO_3 + 2NaOH = Na_2ЭO_4 + 3KNO_2 + H_2O,$$

которые способны переходить в раствор при выщелачивании водой.

С кислородом Mo и W реагируют выше 600°C, превращаясь при этом в **оксиды MoO_3** и **WO_3** соответственно. Галогены и другие неметаллы взаимодействуют с Mo и W также при нагревании. С серой Mo и W дают дисульфиды MoS_2 и WS_2, с углеродом — карбиды (например, MoC и WC), ценные благодаря необычайно высокой твердости. С различными металлами Mo и W образуют интерметаллиды, обусловливающие уникальные свойства молибден- и вольфрамсодержащих сплавов.

Металлический уран реагирует с водой, быстро взаимодействует с HCl и HNO_3, медленно с H_2SO_4, H_3PO_4 и HF, в щелочах уран не растворяется.

По отношению к неметаллам металлический уран очень активен. Так, при хранении на воздухе уран желтеет и затем чернеет вследствие образования оксидов и гидратов оксидов. Мелко измельченный уран пирофорен. С парами воды он реагирует с образованием диоксида:

$$U + 2H_2O = UO_2 + 2H_2\uparrow.$$

Выделяющийся водород превращает уран в гидрид UH_3.

О **получении металлических Cr, Mo, W** и **U** см. разд. 6.5.

Основная область **применения хрома** — металлургия, и прежде всего создание хромистых сталей, обладающих уникальной устойчивостью к ржавлению (см. разд. 8—10.6). В инструментальную сталь вводят 3—4% Cr при обычном для стали содержании углерода 0,6—1,5%. Шарикоподшипниковая сталь содержит 0,5—1,5% хрома, хромовольфрамовая сталь — до 7,5% Cr, 0,45—0,75% C и до 26% W. Поскольку металлический хром легко пассивируется, образуя пленку оксидов за счет сорбированного кислорода (или анионов NO_3^-), его обязательно вводят в состав **нержавеющих сталей**, которым хром сообщает свою химическую инертность. Заметим, что пассивированный хром имеет такой же стандартный ОВП, как и платина (1.2В). Один из вариантов состава нержавеющей стали: 18—25% Cr, 6—10% Ni, < 0,14% C, ~0,8% Ti, остальное — железо. Сплав "нихром", используемый для изготовления спиралей нагревательных приборов, содержит 63% Ni, 10% Cr,

25% Fe, 2% Mn. Сплав "стеллит" применяют в декоративных целях, он содержит 20—35% Cr, 45—60% Co, 5—20% W, 1—3% Fe. Хром широко используют для создания защитных и декоративных гальванических покрытий; тонкая пленка хрома повышает не только коррозионную стойкость, но и износоустойчивость.

Молибден применяют для изготовления нагревателей высокотемпературных печей сопротивления, теплозащитных экранов вакуумных печей и в испарительных установках. Сплавы на основе Mo используют для впаивания в стеклянные баллоны электроламп, на которых затем укрепляются вольфрамовые нити накаливания (тепловой коэффициент расширения таких сплавов близок к коэффициенту расширения стекла). Из **вольфрама** (высокая тугоплавкость и малая летучесть) изготавливают нити ламп накаливания, катоды радиоламп и рентгеновских трубок (в качестве анодов последних применяют также хром и молибден). Добавки Mo и W к сталям придают им ценнейшие свойства — твердость и жаропрочность. **Сплав молибдена с вольфрамом** по химической стабильности в ряде случаев может заменить платину в химической аппаратуре. Высокой твердостью обладает сплав "победит" (80—87% W, 6—15% Co, 5—7% C).

Металлический уран используют в ядерной энергетике для заполнения стержней (ТВЭЛов) в атомных реакторах, а также для получения различных сложных соединений урана (см. разд. 3.15).

6.3. Сложные соединения элементов 6-й группы

Элементы 6-й группы ПС в гетероатомных соединениях имеют несколько степеней окисления: от +2 до +6. Поскольку степень окисления +6 проявляют все элементы группы, начнем рассмотрение с кислородных соединений $Э^{VI}$, а затем в более низких степенях окисления.

6.3.1. Кислородные соединения

6.3.1.1. Степень окисления +6

Оксиды

Оксиды $ЭO_3$ — при обычных условиях кристаллические вещества (табл. 6.5). **Триоксиды хрома, молибдена и вольфрама** называют **ангидридами**, подчеркивая этим их кислотные свойства.

Значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ растут от хрома к вольфраму, а затем уменьшаются к урану.

Меньшая термическая устойчивость CrO_3 и UO_3 по сравнению с триоксидами Mo и W объясняется более ковалентным характером связи Э—O в случае хрома и урана: благодаря высокому поляризующему действию маленького жесткого хрома и дополни-

Таблица 6.5. **Свойства оксидов $ЭO_3$ элементов 6-й группы**

Оксид	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Цвет
CrO_3	197	Выше 200 °C разлагается	Состоит из цепочек тетраэдров CrO_4	Темно-красные кристаллы
MoO_3	795	1155, конгруэнтно испаряется выше 600 °C	Состоит из октаэдров MoO_6	Зеленовато-белые кристаллы
WO_3	1473	~1850, конгруэнтно испаряется выше 800 °C	Состоит из октаэдров WO_6, не изоструктурен MoO_3	Желтовато-зеленоватые кристаллы
UO_3	Разлагается выше 450 °C	Разлагается с отщеплением кислорода	Широкая область гомогенности, 5 модификаций, КЧ(U) = 6	От желтого (крист.) до оранжевого (аморфн.)

тельному эффекту поляризации большого, мягкого урана нагревание CrO_3 и UO_3 соответственно до 200 и 450°C приводит к переносу электронов с кислорода на атом элемента-металла и, вследствие этого, к отщеплению части кислорода с образованием низших оксидов — степень окисления в результате потери кислорода понижается. При температуре выше 450°C конечным продуктом разложения CrO_3 является оксид хрома(III) темно-зеленого цвета:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2.$$

Триоксид урана разлагается с образованием U_3O_8:

$$6UO_3 = 2U_3O_8 + O_2.$$

Триоксиды молибдена и вольфрама термически устойчивы и возгоняются без разложения: MoO_3 при температуре выше 650°C, WO_3 — выше 850°C.

Триоксиды элементов группы хрома различаются по структуре: CrO_3 состоит из бесконечных цепей тетраэдров CrO_4, в которых каждый атом хрома связан с двумя мостиковыми (длина связи Cr—O равна 1,75 Å) и с двумя концевыми атомами кислорода (длина связи Cr—O равна 1,60 Å). MoO_3 и WO_3 не изоструктурны, хотя оба построены из октаэдров $ЭO_6$. Так, MoO_3 имеет слоистую структуру, в которой каждый октаэдр MoO_6 двумя смежными ребрами соединен с другими октаэдрами, а в направлении, перпендикулярном образующейся плоскости, октаэдры соединены вершинами. Поэтому в каждом фрагменте MoO_6 имеются 3 атома кислорода с КЧ = 3 (по молибдену) и 2 атома кислорода с КЧ = 2 (по молибдену). Таким образом, только один из шести атомов кислорода в MoO_6 является "концевым", его КЧ = 1 (по молибдену). Октаэдры MoO_6 сильно искажены вследствие неравноценности связей Mo—O. Однако подобное искажение существенно больше во всех многочисленных полиморфных модификациях WO_3, представляющих собой искаженные варианты кубической структуры ReO_3 (см. рис. 7.1). Атом W всегда смещен из центра октаэдра WO_6, в направлении различных осей которого чередуются длинные и короткие связи W—O.

Для UO_3 характерна широкая область гомогенности, перекрывающаяся с областью гомогенности UO_2 и по протяженности зависящая от температуры. При этом известны 5 кристаллических модификаций UO_3. В большинстве из них КЧ урана(VI) равно 6 (искаженный или правильный октаэдр).

Хромовый ангидрид CrO_3 образуется, если в ~10%-й раствор дихромата калия добавить концентрированную серную кислоту. Вскоре на поверхность раствора всплывают оранжево-красные кристаллы, которые можно отфильтровать через стеклянный фильтр:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + 2KHSO_4 + H_2O.$$

Молибденовый MoO_3 и вольфрамовый WO_3 ангидриды синтезируют нагреванием металлов на воздухе или в кислороде:

$$2Э + 3O_2 = 2ЭO_3.$$

В лаборатории их получают также прокаливанием молибдата или вольфрамата аммония в токе кислорода:

$$(NH_4)_2ЭO_4 \xrightarrow{t^\circ,\ O_2} 2NH_3 + ЭO_3 + H_2O.$$

В отсутствие кислорода возможно частичное восстановление $ЭO_3$ с образованием низших оксидов, гораздо более темных по окраске, чем $ЭO_3$:

$$3(NH_4)_2ЭO_4 = 3ЭO_2 + N_2 + 6H_2O + 4NH_3.$$

В качестве исходных веществ для синтеза оксидов $ЭO_3$ можно использовать и выделенные из водных растворов парамолибдат $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ или паравольфрамат $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 10H_2O$ аммония.

Триоксид урана UO_3 получают термолизом нитрата уранила в контролируемых (350°C) условиях:

$$2UO_2(NO_3)_2 = 2UO_3 + 4NO_2 + 3O_2.$$

Триоксид урана высокой чистоты синтезируют путем разложения диураната аммония:

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + H_2O + 2NH_3.$$

Гидраты оксидов

Триоксид хрома CrO_3, в отличие от MoO_3 и WO_3, хорошо растворяется в воде, образуя **хромовую кислоту** средней силы ($K_a^{I} \approx 10^{-1}$, $K_a^{II} \approx 10^{-7}$), не выделенную в индивидуальном состоянии:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4.$$

Также только в водном растворе существует более сильная **дихромовая кислота** $H_2Cr_2O_7$ ($K_a^{II} \approx 10^{-2}$).

Если H_2CrO_4 является кислотой средней силы, то **молибденовая и вольфрамовая кислоты** принадлежат к числу слабых. Это следствие меньшей ковалентности связи Э—О в этих кислотах по сравнению с хромовыми.

Однако кислотный характер триоксидов молибдена и вольфрама не вызывает сомнений. Он проявляется при растворении их в щелочах с образованием молибдатов и вольфраматов ($2KOH + ЭO_3 = K_2ЭO_4 + H_2O$), в которых молибдат- и вольфрамат-ионы представляют собой оксоанионы.

Ослабление кислотно-основных свойств $ЭO_3$ в ряду Cr—Mo—W можно объяснить ростом в этом ряду ионности связи Э—О. В самом деле, увеличение прочности кристаллической структуры $ЭO_3$ вследствие повышения ионного характера этих оксидов при переходе от Cr к W (см. табл. 6.5) не может не отразиться на интенсивности процесса гидратации и растворения $ЭO_3$ в H_2O, а также на силе кислот H_2CrO_4—H_2MoO_4—H_2WO_4.

Чтобы убедиться в слабокислотных свойствах H_2MoO_4 и H_2WO_4, можно испытать растворы их солей, например Na_2MoO_4 и Na_2WO_4, индикатором: он указывает на сильнощелочную среду, значит, действительно, соответствующие кислоты относятся к числу слабых. Аналогичные соединения Cr^{VI} гидролизуются слабее, а дихромат $K_2Cr_2O_7$ создает в водном растворе не щелочную, а кислую среду:

$$2CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 2OH^-,$$
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+.$$

Происходящую при растворении молибдатов и вольфраматов в воде реакцию гидролиза можно отобразить уравнением

$$ЭO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2ЭO_4 + 2OH^-.$$

Полагают, что возникающие при этом кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 находятся в коллоидной форме. Чтобы довести гидролиз до конца, надо добавить к растворам вольфрамата и молибдата натрия сильную минеральную кислоту, например:

$$Na_2WO_4 + 2HCl + H_2O = H_2WO_4 \cdot H_2O\downarrow + 2NaCl.$$

Из раствора вольфрамата натрия при его подкислении выпадает осадок так называемого **белого гидрата вольфрамовой кислоты** $\mathbf{H_2WO_4 \cdot H_2O}$. При нагревании или стоянии осадка $H_2WO_4 \cdot H_2O$ под маточным раствором (насыщенным раствором, находящимся в равновесии с осадком, выпавшим из пересыщенного раствора)

происходит отщепление гидратной воды с образованием окрашенной в **желтый цвет безводной вольфрамовой кислоты H_2WO_4**. В избытке минеральной кислоты H_2WO_4 нерастворима, переходит в раствор только под действием щелочи.

При подкислении раствора молибдата выпадает осадок H_2MoO_4:

$$Na_2MoO_4 + 2HCl = H_2MoO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Молибденовая кислота H_2MoO_4 растворяется в растворах KOH и HCl. По-видимому, растворение в HCl — прежде всего результат коллоидообразования, сопровождающегося гидратацией: спустя несколько дней из раствора выпадает ярко-желтый осадок моногидрата $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ — происходит коагуляция коллоида.

Согласно данным ПМР-спектроскопии (широкополосный вариант, применяемый при исследовании твердых веществ), протоны в H_2MoO_4 и H_2WO_4 принадлежат молекулам воды, гидратирующей соответствующий ангидрид. Следовательно, молибденовая и вольфрамовая кислоты как таковые не существуют, а представляют собой **гидраты $MoO_3 \cdot H_2O$** и **$WO_3 \cdot H_2O$**. Склонность этих кислот к коллоидообразованию и неспособность давать истинные растворы в H_2O и кислотах (а только в щелочах) могут быть связаны с *полимерным строением* этих соединений, обусловленным водородными и оловыми связями, а также оксомостиками. Так как H_2MoO_4 и H_2WO_4 — кислоты более слабые, чем H_2CrO_4, полимеризация за счет H-связей и OH-связей превалирует над процессом депротонизации (т. е. кислотной диссоциации).

Оксид урана UO_3 взаимодействует с водой, образуя **гидроксид уранила $UO_2(OH)_2$**, а при растворении в кислотах — **соли уранила**:

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2,$$
$$UO_3 + 2HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + H_2O.$$

Таким образом, уран(VI) в водных растворах образует не оксоанионы, как Cr^{VI}, Mo^{VI} и W^{VI}, а оксокатионы (уранил-ион UO_2^{2+}). Следовательно, у урана(VI) значительно сильнее, чем у его легких аналогов по 6-й группе, выражены основные свойства. Действительно, проявление катионообразующей функции для Cr, Mo и W мало характерно. В частности, хлорид хромила CrO_2Cl_2 (см. разд. 6.3.2.1), будучи стехиометрическим аналогом UO_2Cl_2, не содержит ни катиона CrO_2^{2+}, ни анионов Cl^-. Это галогенангидрид, относящийся к числу ковалентных оксохлоридов, а не солей. В присутствии воды он полностью гидролизуется. Молибден и вольфрам(VI) могут образовывать оксокатионы EO_2^{2+} (молибденил- и вольфрамил-катионы), но они существуют только в сильнокислых средах. Уранильная же группировка UO_2^{2+} является вполне устойчивой катионной формой даже в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах. Это указывает на усиление основного характера кислородных соединений в ряду $Cr^{VI} < Mo^{VI} < W^{VI} < U^{VI}$.

Хроматы и полихроматы

В водных растворах хроматов протекают реакции полимеризации с образованием изополисоединений. Так, при подкислении желтого раствора хромата калия происходит изменение окраски, которая становится красно-оранжевой, что присуще дихромат-иону:

$$2K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows K_2Cr_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O.$$

Процесс идет через стадию протонизации хромат-ионов:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-, \quad 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Обратный процесс превращения дихромата в хромат протекает в щелочной среде:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O.$$

Механизм деполимеризации дихромат-иона в щелочной среде можно представить так же, как механизм деполимеризации гидроксидов металлов, т. е. через стадию их превращения в гидроксокомплексы:

$$[CrO_3—O—CrO_3]^{2-} + H_2O = 2[CrO_3—OH]^-.$$

Равновесие хромат ⇄ дихромат ($2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$) смещается влево не только в результате изменения pH среды, но и при добавлении растворимых солей Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, которые образуют монохроматы, значительно менее растворимые, чем дихроматы:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2Ba^{2+} = 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+,$$
$$2K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2BaCl_2 = 2BaCrO_4\downarrow + 4KCl + H_2Cr_2O_7$$

или

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O + BaCl_2 = BaCrO_4\downarrow + 2KCl + H_2CrO_4.$$

При более сильном подкислении процесс полимеризации хромат-ионов идет дальше: образуются ионы $Cr_3O_{10}^{2-}$ (соединения окрашены в темно-красный цвет) и $Cr_4O_{13}^{2-}$ (коричнево-красный цвет), а затем образуется кристаллический CrO_3.

Полимеризация и деполимеризация оксоанионов в растворах солей хрома(VI), управляемые ионами H^+ и OH^-, имеют много общего с процессами образования в водных растворах изополиванадатов (см. разд. 5.3.1.1), изополимолибдатов и изополивольфраматов (см. ниже). Однако система с солями хрома(VI) проще,

поскольку степень полимеризации здесь ниже, чем в системах с V^{V}, Mo^{VI} и W^{VI}: для ионов $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$ она не превышает четырех.

Относительно низкую степень полимеризации объясняют тем, что полимерные хроматы, например тетрахромат $Cr_4O_{13}^{2-}$, построены из трудно поддающихся полимеризации хромкислородных тетраэдров (вследствие малого размера Cr^{VI}), тогда как изополисоединения V^{V}, Mo^{VI} и W^{VI} содержат в качестве структурных единиц металлкислородные октаэдры, которые уже являются результатом полимеризации ванадат-, молибдат- и вольфрамат-анионов. Таким образом, основной причиной относительной бедности химии изополисоединений хрома(VI) является в конечном счете меньший размер атома хрома, нежели атомов молибдена и вольфрама в том же валентном состоянии (и их диагонального аналога ванадия). Не менее важным фактором, кроме того, является существенно бóльшая сила хромовых кислот по сравнению с молибденовой и вольфрамовой кислотами. Впрочем, это различие имеет своей причиной также неодинаковые размеры центральных атомов в оксоанионах хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI).

Молибдаты и вольфраматы, изополимолибдаты и изополивольфраматы

Процесс полимеризации, протекающий через стадию образования водородных и гидроксильных (оловых), а также оксомостиков, характерен не только для молибденовой и вольфрамовой кислот, но и для их солей — молибдатов и вольфраматов. В зависимости от концентрации, pH раствора, времени "старения" и других условий происходит образование соединений, различающихся по степени протонизации, дегидратации, полимеризации.

Максимальная степень протонизации фиксируется в кислотах H_2MoO_4 и H_2WO_4, а также в кристаллогидратах этих кислот. Минимальная протонизация наблюдается в щелочных растворах, в которых H_2MoO_4 и H_2WO_4 превращаются в средние молибдаты и вольфраматы, например Na_2MoO_4, Na_2WO_4. Это относится также к выделенным из таких растворов твердым гидратам $Na_2MoO_4 \cdot nH_2O$ и $Na_2WO_4 \cdot nH_2O$.

Кроме "граничных" форм — $(ЩЭ)_2ЭO_4$ и $H_2ЭO_4$ — известно большое число соединений с промежуточной степенью протонизации. Как правило, они неустойчивы и за небольшим исключением существуют только в растворе. При выделении этих соединений в твердом виде происходит их дальнейшая конденсация с отщеплением H_2O, как в случае изополиванадатов (см. разд. 5.3.1.1) и хроматов (см. выше). Твердые изополимолибдаты и изополивольфраматы чаще всего не содержат протонированных фрагментов, но их роль как промежуточных образований при синтезе изополисоединений несомненна.

Система $MoO_4^{2-} - H^+$ не менее сложна, чем аналогичная система с ванадат-ионами. Отметим лишь несколько форм **изополимолибдатов**, преобладающих в тех или иных условиях. Так, в щелочных растворах наиболее важен мономерный MoO_4^{2-}. При pH = 4÷5 преобладает гептамолибдат-ион $Mo_7O_{24}^{6-}$, а в еще более кислых средах — октамолибдат-ион $Mo_8O_{26}^{4-}$.

Растворы вольфраматов в тех же концентрационных условиях и при тех же значениях pH содержат полимеры более сложного состава. Хотя в щелочных растворах, как и в системе с молибдатами, присутствуют мономерные средние вольфрамат-ионы WO_4^{2-}, аналогичные ионам MoO_4^{2-} и CrO_4^{2-}, в кислых растворах преобладают **додекавольфраматы**, в том числе их протонированная форма $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$.

К сожалению, определить состав и строение изополисоединений *в растворах* очень сложно. Изучение кристаллической структуры выделенных из растворов твердых веществ часто не помогает в решении этой задачи, так как растворенная и твердые формы не всегда идентичны.

В твердом виде из *водных растворов* выделено большое число изополимолибдатов различного состава. Например, известно семь **гидратированных кислых изополимолибдатов** натрия (**"кислых"** в том смысле, что в них в отличие от среднего молибдата Na_2MoO_4 соотношение мольных долей оксида ЩЭ и кислотного оксида $MoO_3 < 1 : 1$): димолибдат $Na_2Mo_2O_7 \cdot nH_2O$, тримолибдат $Na_2Mo_3O_{10} \cdot nH_2O$, тетрамолибдат $Na_2Mo_4O_{13} \cdot nH_2O$, гексамолибдат $Na_2Mo_6O_{19} \cdot nH_2O$, гептамолибдат $Na_2Mo_7O_{22} \cdot nH_2O$, октамолибдат $Na_2Mo_8O_{25} \cdot nH_2O$, метамолибдат $Na_xH_{10-x}[H_2Mo_{12}O_{42}] \cdot nH_2O$.

Из расплава удалось выделить пять различных по составу **безводных кислых молибдатов** цезия: $Cs_2Mo_2O_7$, $Cs_2Mo_3O_{10}$, $Cs_2Mo_4O_{13}$, $Cs_2Mo_5O_{16}$, $Cs_2Mo_7O_{22}$.

В отличие от хроматов, а также от средних молибдатов (и вольфраматов), анионы которых имеют тетраэдрическую симметрию, кислые молибдаты (и вольфраматы) почти всегда построены из октаэдрических фрагментов EO_6, сочлененных в полимеры тем или иным способом. В частности, такие фрагменты имеются в структуре **гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$**, который принято называть **парамолибдатом**. Гептамолибдат-ион, как показано на рис. 6.1, состоит из семи октаэдрических фрагментов MoO_6, сочлененных таким образом, что атомы кислорода, имеют КЧ (по молибдену), равное 1, 2, 3 и 4.

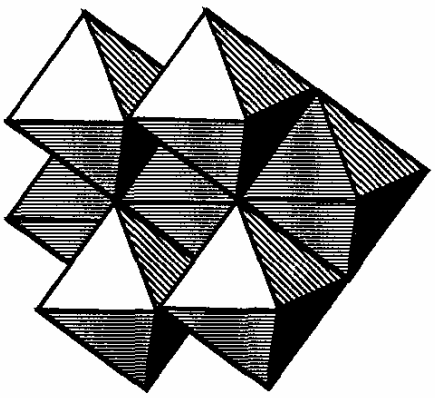


Рис. 6.1. Структура гептамолибдат-иона $Mo_7O_{24}^{6-}$

Парамолибдаты синтезируют, добавляя минеральную кислоту (например, HCl) к первоначально щелочному раствору среднего молибдата так, чтобы pH был равен примерно шести:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ = Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O.$$

Метамолибдаты, в отличие от парамолибдатов, относящихся к числу гептамеров, представляют собой **тетрамеры**. Один из способов изображения их состава $(ЩЭ)_2O \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$. Чтобы синтезировать кристаллические метамолибдаты, надо очень точно дозировать реагенты: к концентрированному раствору среднего молибдата $(ЩЭ)_2MoO_4$ следует добавить HCl до концентрации 1,5М, т. е. получить сильнокислый концентрированный раствор. При стоянии из раствора кристаллизуется соответствующий метамолибдат.

Сам по себе состав изополимолибдатов мало что говорит об их строении. В частности, есть обоснованное предположение, что выделяемый из водных растворов при pH = 5–6 кислый **димолибдат натрия** $Na_2Mo_2O_7 \cdot nH_2O$ представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь среднего молибдата $Na_2MoO_4 \cdot nH_2O$ и парамолибдата, т. е. фрагментов $Mo_2O_7^{2-}$ он не содержит. Нет локализованных анионов $Mo_2O_7^{2-}$ и в безводном димолибдате, синтезированном по твердофазной методике, например сплавлением MoO_3 и соды.

$$2MoO_3 + Na_2CO_3 \xrightleftharpoons{t^\circ} Na_2Mo_2O_7 + CO_2.$$

Полученный таким способом "димолибдат" содержит бесконечные цепи молибденкислородных полиэдров, в которых половина атомов Mo^{VI} имеет тетраэдрическое кислородное окружение, подобное окружению Cr^{VI} в $K_2Cr_2O_7$. Другая половина атомов Mo^{VI} входит в состав октаэдрических фрагментов MoO_6. В то же время только октаэдрическая координация атомов кислорода вокруг Mo^{VI} зафиксирована в димолибдате $Ag_2Mo_2O_7$. Таким образом, строение одинаковых по стехиометрическому составу изополисоединений может быть неодинаковым и зависеть от природы внешнесферного катиона, условий получения и выделения твердого вещества.

В отличие от "парамолибдатов", представляющих собой гептамолибдаты, **"паравольфраматы"** содержат анионы $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, т. е. относятся к числу **протонированных додекамеров**. Паравольфрамат-ион состоит из 12 октаэдров WO_6, образующих четыре группировки строенных $[WO_6]_3$. Имеется два типа строенных групп (рис. 6.2, *б*, *в*), в каждой из них сочленение октаэдров WO_6 достигается за счет общих ребер: в типе *б* — два общих ребра, в типе *в* — три.

В этих группах имеются также общие вершины, в которых находятся атомы кислорода с КЧ = 2 и 3 (по вольфраму). Группы строенных октаэдров типа *б* и *в* сочленены друг с другом общими вершинами, как показано на рис. 6.2, *а*.

В ионе $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ все 42 атома кислорода расположены в позициях, отвечающих искаженной гексагональной плотнейшей

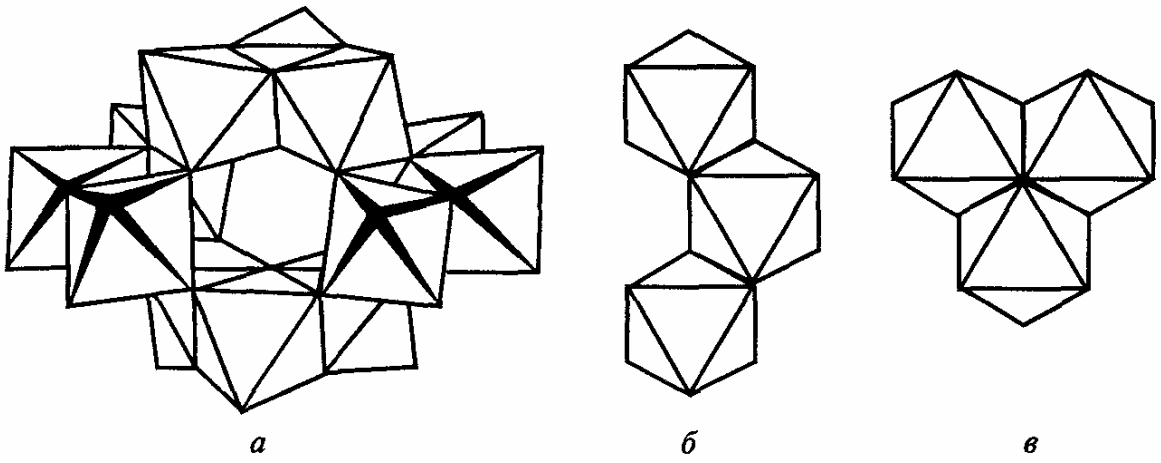


Рис. 6.2. Структура паравольфрамат-иона (*а*) и ее фрагменты из трех октаэдров WO_6 (*б* и *в*)

упаковке, которая характерна для очень большого числа кислородных соединений различных элементов-металлов. По-видимому, стабилизация в плотнейшей (гексагональной) упаковке атомов кислорода — один из важных факторов, определяющих стабильность и многообразие изополисоединений (а также гетерополисоединений).

Изополисоединение, известное под названием **"метавольфрамат-ион"**, имеет состав $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$. Он, как и паравольфрамат-ион, построен из 12 октаэдров WO_6, однако все они объединены только в группы типа *в* (см. рис. 6.2).

Интересно, что в каждой анионе пара- и метавольфрамата содержатся два протона, не способные нейтрализоваться щелочью. Согласно данным нейтронографии, эти протоны связаны с атомами кислорода, лежащими на центральной вертикальной оси и находящимися во внутренней полости додекавольфрамат-ионов.

Наличие двух "особых" протонов было основанием для отнесения изополисоединений типа мета- и паравольфраматов к числу так называемых **аквополисоединений**. Полагали, что эти протоны принадлежат молекуле воды, находящейся в центре полимерного образования и координирующей вокруг себя вольфрамат-ионы (подобно тому, как это происходит в гетерополисоединениях вокруг гетероатомов элементов-металлов и элементов-неметаллов). Однако экспериментально такую "центральную" молекулу воды обнаружить не удалось, хотя все аквополисоединения обязательно гидратированы, *образуются только в водных средах*, и содержание воды в выделенных в твердом виде кристаллогидратах обычно очень велико: например, известны паравольфраматы натрия, кристаллизующиеся с 20 и 27 молекулами воды. "Необнаружение" особой воды было основанием для отказа от термина "аквополисоединение".

Сейчас все поливольфраматы, полимолибдаты, поливанадаты называют **изополисоединениями** независимо от того, из водных растворов или по твердофазной высокотемпературной методике эти соединения получены.

Однако справедливости ради надо отметить, что строение аквополисоединений и полученных твердофазным синтезом веществ неодинаково. Более того, при удалении (нагреванием) из аквополисоединений типа пара- и метавольфраматов гидратной воды эти соединения разрушаются, так что вода и водородные связи, несомненно, играют важную роль при объединении вольфрамат-ионов в гидратированные изополисоединения.

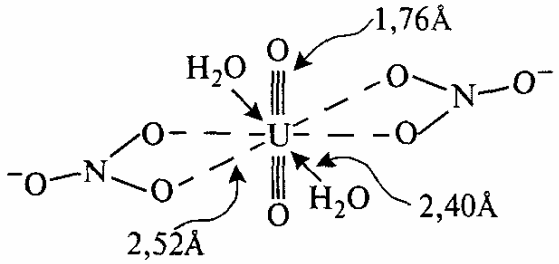
Полимеризация производных уранила. Полиуранаты

Кислотно-основные свойства производных урана(VI) свидетельствуют об их амфотерности с преобладанием основных свойств.

Самая обычная соль урана(VI) **гексагидрат уранилнитрата** — $\mathbf{UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$ — желто-зеленые кристаллы, хорошо растворяются в воде, спирте, эфире, других полярных органических растворителях, например, в ТБФ.

Уранильная группировка UO_2^{2+} имеет линейное строение, что связано с участием в образовании связей U—O 5*f*-электронов. Прочность группировки UO_2^{2+} обусловлена тем, что все валентные электроны занимают связывающие МО, а несвязывающие и разрыхляющие МО остаются свободными. Доказательством важной роли 5*f*-электронов в образовании группировки $ЭO_2^{2+}$ служит тот факт, что в ряду актинидов U → Np → Pu прочность группировки $ЭO_2^{2+}$ уменьшается из-за увеличения числа 5*f*-электронов, часть из которых размещается на несвязывающих и разрыхляющих орбиталях, уменьшая тем самым прочность ковалентной связи Э—O.

Строение гидрата уранилнитрата описывает структура XXI.



XXI

Как видно, КЧ U^{VI} в уранилнитрате равно 8. Два атома кислорода, входящие в группировку уранила UO_2^{2+}, находятся на значительно более коротком расстоянии (1,76 Å) от атома U^{VI}, чем остальные шесть атомов кислорода, принадлежащие двум молекулам внутрисферной гидратной воды и двум бидентатным ионам NO_3^-.

Очень короткое расстояние U—O в уранильной группировке рассматривается как свидетельство ковалентного характера этой связи, причем кратность связи близка к трем. Так как ион UO_2^{2+} имеет линейное строение, считают, что атом урана(VI) *fs*-гибридизован (МВС). Две молекулы H_2O и два иона NO_3^- образуют экваториальную плоскость, перпендикулярно к ней расположены две связи U—O

уранильной группировки, атомы кислорода которой являются вершинами гексагональной бипирамиды $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$. Четыре молекулы H_2O из шести (не показаны на схеме) находятся на внешней сфере, участвуя в системе водородных связей, удерживающих уранилнитрат, имеющий островное строение, в кристаллической структуре.

Слабо амфотерные свойства соединений урана(VI) проявляются, в частности, в том, что уран(VI) не имеет гидроксида $U(OH)_6$, который можно было бы рассматривать как кислоту $H_2UO_4 \cdot 2H_2O$ — взаимодействие солей уранила с растворами щелочи приводит к образованию гидроксосоединений различного состава, часто полимерных: $[UO_2(OH)]^+$ (мономер), $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ (димер), $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ (тример). Известен также **гидроксид уранила $UO_2(OH)_2$**, который образуется при взаимодействии UO_3 с водой:

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2.$$

Он плохо растворим в воде (ПР = 10^{-22}), но растворяется при нейтрализации кислотами, а при нагревании до 160°С превращается в $H_2U_2O_7$.

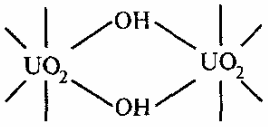
Так как в $UO_2(OH)_2$ присутствует уранильная группировка UO_2^{2+}, нельзя считать гидроксид уранила урановой кислотой H_2UO_4. Сохранение ураном(VI) функции катионообразователя в гидроксиде уранила $UO_2(OH)_2$ можно объяснить дополнительным эффектом поляризации, делающим непрочными гидроксид $U(OH)_6$ или кислоту H_2UO_4, но не $UO_2(OH)_2$; происходит отторжение протонами атомов кислорода из окружения U^{VI}, если их оказывается больше, чем 2 (как в уранил-ионе). Аналогичный эффект, делающий нестабильными гидроксиды, наблюдается и у элементов других групп с "мягкой", легко деформируемой электронной оболочкой (например, не имеют гидроксидов серебро(I) и ртуть(II), см. разд. 11.3.1.1 и 12.3.1.1).

Строение и состав UO_2^{2+} даже в очень сильно кислой среде не меняется, это означает, что протонам кислоты не удается оторвать от урана еще один атом кислорода.

Отметим, однако, что **$U(OH)_4$ — гидроксид урана(IV) существует** (см. ниже). Главной причиной нестабильности $U(OH)_6$ или H_2UO_4 является существование характерной для урана(VI) системы тройных ковалентных связей с кислородом, реализуемой в максимальной степени в уранильной группировке UO_2^{2+}. Перестройка UO_2^{2+} в $U(OH)_6$ термодинамически невыгодна.

Слабо выраженные амфотерные свойства кислородных соединений урана отличают его от легких аналогов по 6-й группе. Причиной является "слишком" большой радиус атома урана, "слишком" большое КЧ, "слишком" сильно выражены основные свойства UO_3 для того, чтобы могли существовать анионы UO_4^{2-}, подобные CrO_4^{2-}.

Специфика кислородных соединений урана(VI) проявляется и в процессах полимеризации, что также связано с более основными свойствами кислородных соединений урана по сравнению с кислородными соединениями хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI). Так, взаимодействие катионов уранила со щелочью не вызывает заметных изменений в структуре UO_2^{2+}, хотя при этом образуются гидроксосоединения $[UO_2(OH)]^+$, $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$, $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ Полимеризация этих соединений происходит, в отличие от процессов образования в кислых средах полихроматов, изополимолибдатов и изополивольфраматов, не за счет оксомостиков —Э—О—Э—, а за счет оловых связей:



Уран слишком слабо поляризует оловые мостики, чтобы превратить их в оксосвязи, а уранильные катионы — в уранат-анионы. Это одна из причин, почему уран(VI) не образует кислоты типа H_2WO_4. Действительно, хотя UO_3 взаимодействует с водой, существует только негидратированная форма UO_3. Равновесие в водных растворах, как полагают, устанавливается непосредственно между гидратированными формами уранил-катиона типа $[UO_2(OH)]^+$ и триоксидом UO_3, минуя стадию образования $UO_3 \cdot nH_2O$, $UO_2(OH)_2$, или H_2UO_4. Наличием этого равновесия, в частности, объясняют повышение растворимости UO_3 в присутствии солей уранила.

Уранилнитрат используют для получения других соединений урана(VI), в том числе, так называемых **уранатов**. Например, при действии NH_3 на растворы солей уранила выпадает осадок, внешне похожий на гидроксид. Однако физико-химические исследования показали, что это диуранат аммония:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Уранаты ЩЭ различного состава могут быть получены с помощью твердофазных реакций, например:

$$2UO_3 + Li_2CO_3 = Li_2U_2O_7 + CO_2\uparrow,$$
$$Li_2U_2O_7 + Li_2CO_3 = 2Li_2UO_4 + CO_2\uparrow,$$
$$Li_2UO_4 + Li_2CO_3 = Li_4UO_5 + CO_2\uparrow,$$
$$Li_4UO_5 + Li_2CO_3 = Li_6UO_6 + CO_2\uparrow.$$

Первоначально предполагалось, что уран(VI) в этих соединениях выполняет роль центра оксоаниона. Позже рентгенографически установили, что в *уранатах ЩЭ и ЩЗЭ нет локальных уранат-анионов*. Эти соединения правильнее относить к *смешанным оксидам*. Таким образом, строение уранатов указывает на слабо выраженный кислотный характер соединений урана(VI).

Гетерополисоединения Mo и W

Название **"гетерополисоединение"** производится от греческих слов "гетерос" — "различный" и "полис" — "много". Гетерополисоединения (ГПС) состоят из гетероатома, находящегося в центре

ГПС, и полимерной почти сферической оболочки, окружающей гетероатом и построенной по тому же принципу, что и рассмотренные выше изополисоединения.

Образование гетерополисоединений особенно характерно именно для молибдена(VI) и вольфрама(VI), оксоанионы которых образуют изополиоболочку вокруг гетероатома. Синтезированы, в какой-то мере изучены и применяются для химического анализа также и ГПС, содержащие вместо Mo и W некоторые другие элементы-металлы, например, ванадий. Однако наиболее важны ГПС с Mo и W. Функцию гетероатома в ГПС могут выполнять большое число (около 40) элементов-металлов и элементов-неметаллов.

Первое из ГПС было синтезировано Й. Я. Берцелиусом в 1826 г. Это было малорастворимое желтое вещество — фосфоромолибдат аммония, состав которого сейчас принято изображать формулой $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$. Берцелиус предложил его использовать для обнаружения фосфора и молибдена. Известно и аналогичное вольфрамовое производное, а также соответствующие гетерополикислоты (ГПК) $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ и $H_3[PW_{12}O_{40}]$, нейтрализацией которых можно получить их соли. Как правило, аммонийные и цезиевые соли ГПК, а также соли с другими крупными катионами, например, соли тетрабутиламмония $[N(C_4H_9)_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$, мало растворимы, а соли легких ЩЭ и сами ГПК растворяются хорошо. На этом основаны многие методы синтеза и очистки ГПС. Для тех же целей используют способность ГПС экстрагироваться органическими растворителями, в частности, диэтиловым эфиром.

Строение ГПС долгое время было загадкой для химиков. Вначале предполагалось цепочечное строение гетерополианиона. Более близкой к истине была формула, предложенная для фосфоромолибдата аммония Миолатти и Розенгеймом, согласно которой вокруг аниона PO_4^{3-} координируются кислотные остатки димолибденовой кислоты, а именно, $(NH_4)_3[PO_4(H_2Mo_2O_7)_6]$; предполагалось, таким образом, что данное ГПС является кислой солью 15-основной кислоты, но дальнейшие исследования этого не подтвердили. Были попытки представить ГПС как продукт присоединения к фосфорной кислоте молекул молибденового (или вольфрамового) ангидрида. Формула фосфоромолибдата аммония в таком варианте имела вид $(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}] \cdot 4H_2O$.

Принципиально важным было установление Дж. Ф. Кеггином в 1939 г. структуры фосфоромолибдата аммония методом рентгеноструктурного анализа: в гетерополимолибдат-ионе атом фосфора (гетероатом) координирует четыре группы, каждая из которых включает три октаэдра MoO_6, причем объединение трех MoO_6 достигается путем обобществления одного из атомов кислорода (КЧ = 3 по Mo). Кроме того, имеется несколько атомов кислорода с КЧ = 2 (по Mo), они соединяют октаэдры по ребрам (внутри каждой из четырех групп по три октаэдра MoO_6), а также объединяют эти строенные группы в единое целое.

Таким образом, октаэдры MoO_6 в гетерополианионе $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ образуют структуру, характерную для паравольфрамат-иона (см. рис. 6.2). Общих граней структура данного ГПС и других аналогичных соединений, как и изополисоединений, не содержит. Гетероатом [в данном случае фосфор(V)] находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя атомами кислорода с КЧ = 3 (по Mo). В результате для четырех центральных атомов кислорода реализуется КЧ = 4 (по Mo и P).

Размер кислородного тетраэдра рассмотренного ГПС вполне достаточен для того, чтобы в центре его можно было разместить атомы элементов-неметаллов. Это относится и к аналогичным ГПС вольфрама(VI), тоже образующим структуру, подобную установленной Кеггином.

Наиболее хорошо изучены те ГПС, где на 12 атомов Mo приходится по 1 атому P^V, As^V, Ti^{IV}, Zr^{IV} или где на 12 атомов W приходится 1 атом B^{III}, Ge^{IV}, P^V, As^V, Si^{IV}; например: $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 30H_2O$, $H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 30H_2O$. Все они имеют структуру Кеггина и называются ГПС "двенадцатого ряда".

Кроме ГПС со структурой Кеггина, где гетероатом тетраэдрически окружен атомами кислорода, известно большое число ГПС с другим типом координации лигандов — молибдатов или вольфраматов — вокруг центрального атома. Так, если роль гетероатома выполняет какой-либо крупный атом элемента-неметалла (например, Te) или очень маленький атом элемента-металла (например, Mn), то центральный полиэдр имеет октаэдрическую симметрию. Так построены ГПС $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}] \cdot 8H_2O$ и др.

Наиболее важную роль в химии ГПС с гетероатомом элемента-металла играют соединения, где КЧ гетероатома еще больше. Так, часто гетероатом-металл бывает окружен атомами кислорода, расположенными в углах квадратной антипризмы ($Na_6[H_2CeW_{10}O_{36}]$) или икосаэдра ($[H_6CeMo_{12}O_{42}]^{2-}$). В последнем случае соединение октаэдров MoO_6 осуществляется и общими их гранями.

Кроме наиболее важных ГПС "двенадцатого ряда", где мольное соотношение [центральный атом] : [Mo] или [W] равно 1 : 12, известны так называемые ненасыщенные ГПС, где это соотношение равно 1 : 11, 1 : 10, 1 : 9, 1 : 6. Несколько примеров таких ГПС было приведено выше. Отметим, что эти соединения хуже изучены и не имеют пока практического применения, в отличие от соединений "насыщенного", т. е. 12-го ряда.

В химическом отношении ГПС 12-го ряда очень устойчивы. Так, они не разлагаются под действием концентрированных минеральных кислот. Это объясняется тем, что сами по себе гетерополикислоты являются кислотами сильными. Поэтому протоны, введенные в систему, по существу, не взаимодействуют с ГПС, не

разрушают связей Mo—O—Mo или W—O—W, за счет которых осуществляется полимеризация молибдат- и вольфрамат-ионов. В соответствии с этим ГПС синтезируют в кислых средах, например, для осаждения фосфоромолибдата аммония (при анализе на содержание фосфора) добавляют к анализируемому раствору так называемую **молибденовую жидкость**, представляющую собой азотнокислый раствор молибдата аммония:

$$7H_3PO_4 + 12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 =$$
$$= 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O\downarrow + 51NH_4NO_3 + (36 - 7n)H_2O.$$

В то же время в щелочных средах ГПС разрушаются, поскольку происходит деполимеризация в результате превращения полимерных молибдат- и вольфрамат-ионов в мономерные анионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}.

ГПС чрезвычайно интересны сами по себе как пример высокоорганизованного неорганического полимера, содержащего в одной молекуле или ионе атомы нескольких элементов, распределенных не статистически, а в строго определенных позициях. В частности, уникальна роль гетероатома, который не просто вмещается в готовую полость изополисоединения, но организует ее. Поэтому в зависимости от размеров, степени окисления, электронной структуры гетероатома изменяется и структура изополиоболочки ГПС. В частности, изменяются длины связей Mo—O, W—O, способ компоновки октаэдров MoO_6 и WO_6.

Практическое значение ГПС в последние годы сильно возросло и не сводится только к использованию в аналитической химии. Найдено, что ГПС проявляют свойства эффективных катализаторов для дожигания моторного топлива, ингибиторов коррозии и т. д. Большой научный и практический интерес представляет возможность стабилизации с помощью ГПС элементов-металлов в неустойчивых (особенно высших) степенях окисления. По-видимому, кислородное окружение гетероатома и изоляция от "окружающей среды" центрального полиэдра оболочкой изополианиона в значительной мере исключают протекание окислительно-восстановительных процессов с участием внешнего окислителя или восстановителя. Так, в литературе описаны случаи стабилизации в присутствии воды (восстановитель) неустойчивых в этом валентном состоянии ионов Tb^{4+} и Pr^{4+} путем включения их в ГПС в качестве гетероатома (см. разд. 3.5).

Интересно, что стабилизация неустойчивых тербия(IV) и празеодима(IV) в водных растворах путем комплексообразования с лигандами, отличными от изополисоединений, успеха не имела. Вероятно, только "изополиэкран" в ГПС настолько плотный, что препятствует проникновению воды как восстановителя к гетероатому и не допускает их окислительно-восстановительного контакта. Вместе с тем, по другим данным кинетика обмена центральными атомами или ионами в ГПС не является слишком замедленной. Так, например, удалось зафикси-

ровать достаточно быстрый обмен электронами между 12-вольфраматокобальтатами(II) и (III), причем атомы Co^{II} и Co^{III} играли роль гетероатомов и находились в тетраэдрическом кислородном окружении. По всей видимости, дальнейшие исследования этих неорганических гетероатомных полимеров приведут к появлению новых специфических областей применения ГПС.

Уран(VI), не образующий изополисоединений, не может выполнять в ГПС роль, аналогичную Mo и W. Однако синтезированы ГПС, где уран(IV) выполняет функцию гетероатома, например, $Cs_{12}[U(GeW_{11}O_{39})_2] \cdot (13—14)H_2O$.

Окислительно-восстановительные свойства кислородных соединений $Э^{VI}$

Окислительная способность соединений **хрома(VI)** неизмеримо выше, чем у аналогичных производных Mo и W. Так, CrO_3 поджигает этанол:

$$4CrO_3 + C_2H_5OH = 2Cr_2O_3 + 2CO_2\uparrow + 3H_2O,$$

тогда как оксиды MoO_3 и WO_3 спиртом не восстанавливаются.

В химических лабораториях для мытья посуды используют так называемую хромовую смесь (**"хромпик"**). Это смесь двух объемов насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и одного объема $H_2SO_{4\ конц}$. Благодаря присутствию сильно окисляющего CrO_3 смесь обладает способностью быстро "сжигать" органические (например, жировые) загрязнения на поверхности стекла. Поэтому химическая посуда после непродолжительной обработки хромпиком становится идеально чистой — капли воды свободно стекают со стеклянных стенок пипеток, бюреток, колб и стаканов, что важно при аналитических определениях, так как капли анализируемого раствора или реагента не "теряются", оставаясь на стенках сосуда.

Соли хромовой и дихромовой кислот также проявляют свойства окислителя, хотя дихромат калия не реагирует со спиртом так активно, как CrO_3. Это подтверждает закономерность, согласно которой *кислоты и особенно отвечающие им кислотные ангидриды обладают большей окислительной способностью, чем соответствующие соли.*

Можно поставить эффектный опыт, иллюстрирующий способность к внутримолекулярному окислению-восстановлению дихромата аммония ("вулкан"):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O.$$

Эта реакция требует теплового инициирования. После поджигания исходного вещества, насыпанного горкой, например, горящей лучиной или лентой магния, реакция восстановления дихромат-иона аммиаком переходит в режим СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез): из жерла "вулкана" вылетает раскаленный оксид хрома Cr_2O_3 и, оседая вокруг "жерла", формирует "вулканический кратер". Таким образом, окисли-

тельные свойства соли хромовой кислоты, хотя и проявляются, но при нагревании, в отличие от CrO_3, который действует как окислитель при обычной температуре.

Хорошо известна окислительно-восстановительная реакция солей дихромовой кислоты (например, $K_2Cr_2O_7$) с соляной кислотой как восстановителем:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xrightarrow{t^\circ} 3Cl_2\uparrow + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl.$$

Эту реакцию можно использовать для получения молекулярного хлора, однако в стандартных условиях она идти не может, поскольку $E^0(Cl_2/2Cl^-) = 1{,}36$ В больше, чем $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = 1{,}33$ В. Поэтому, с одной стороны, реакционную смесь составляют из концентрированных растворов, чтобы отклониться от стандартных условий, а с другой — нагревают, тогда начинает "идти хлор".

Интересно, что растворы $K_2Cr_2O_7$ и хлоридов ЩЭ, например NaCl (вместо HCl), не взаимодействуют друг с другом: выделение Cl_2 происходит только в сильнокислой среде. Это объясняется *большей реакционной способностью дихромовой кислоты по сравнению с ее солями*: очевидно, что протонирование атомов кислорода в хромат- и дихромат-ионах ослабляет связь Cr—O, что уменьшает окислительно-восстановительную устойчивость хрома(VI).

Если на соли хромовой кислоты действовать более сильными восстановителями, чем Cl^-, например H_2S, M_2S (где $M = ЩЭ^+$, NH_4^+), SO_2, Na_2SO_3, $FeSO_4$, KI, то реакция превращения $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$ идет и в кислой, и в щелочной средах. Однако и в этих случаях восстановление Cr^{VI} более эффективно протекает в кислой среде. Продукты реакции зависят от концентрации кислоты и природы восстановителя:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$$

или

$$4K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + 16H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 4Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 16H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O,$$
$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 4KOH + 6NH_3 \cdot H_2O$$

или

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 2H_2O = 2K[Cr(OH)_4] + 3S\downarrow + 2KOH + 6NH_3,$$

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2K[Cr(OH)_4] + K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 6NH_3 \cdot H_2O,$$

$$14CrO_3 + 12KI \xrightarrow{H_2O} 3I_2 + 2CrI_3 + 6K_2Cr_2O_7.$$

Окислительные свойства $K_2Cr_2O_7$ используют в аналитической химии (в объемном анализе — дихроматометрия) для определения концентрации раствора восстановителя.

Триоксиды молибдена и вольфрама могут быть восстановлены, но лишь такими сильными реагентами, как, например, водород при нагревании. В зависимости от температуры образуются оксиды этих элементов в низших степенях окисления или металлы. Нагретые почти до кипения *растворы молибдатов и вольфраматов в кислой среде* при действии на них цинка, сернистого газа, сероводорода, сульфида аммония образуют так называемые **сини** — продукты, содержащие Mo и W в промежуточной степени окисления между +5 и +6 (см. след. разд.).

В щелочной среде при действии сульфида аммония на растворы изополимолибдата и вольфрамата образуются **сульфосоли Mo и W (тиомолибдаты и тиовольфраматы)** в той же степени окисления, т. е. восстановления Mo^{VI} и W^{VI} не происходит:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 28(NH_4)_2S + 24H_2O = 7(NH_4)_2MoS_4 + 48NH_3 \cdot H_2O,$$

$$Na_2WO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = Na_2WS_4 + 8NH_3 \cdot H_2O.$$

При подкислении растворов сульфосолей Mo и W выделяются осадки сульфидов молибдена(VI) и вольфрама(VI):

$$(NH_4)_2ЭS_4 + 2HCl = 2NH_4Cl + ЭS_3\downarrow + H_2S\uparrow.$$

6.3.1.2. Степени окисления +5 и +4

Степени окисления +5 и +4 не характерны для хрома, однако кислородные соединения Cr^V и Cr^{IV} известны, и некоторые из них, например CrO_2, имеют практическое значение.

Степень окисления +5 хром проявляет в соединениях, изоструктурных силикатам и фосфатам: $Nd^{III}Cr^VO_4$ — изоструктурен циркону $ZrSiO_4$; $Ca_5OH(Cr^VO_4)_3$ — апатиту $CaOH(PO_4)_3$; $Ca_2Cl(Cr^VO_4)$ — $Ca_2Cl(PO_4)$.

Атомы кислорода образуют в этих соединениях слегка искаженное тетраэдрическое окружение Cr^V; радиус Cr^V близок к радиусу Cr^{VI}. Структурное исследование $Ca_2Cl(CrO_4)$ показало, что все ионы CrO_4^{3-} в нем эквивалентны, т. е. соединение не является смешанно-валентным производным Cr^{IV} и Cr^{VI}. Близко к ожидаемому для Cr^V и значение эффективного магнитного момента (1,7 м.Б.), которое соответствует одному неспаренному электрону.

Удалось выделить и охарактеризовать хроматы(V) $(ЩЭ)_3CrO_4$ и $(ЩЗЭ)_3(CrO_4)_2$, представляющие собой гигроскопичные вещества, гидролиз которых сопровождается диспропорционированием на Cr^{III} и Cr^{VI}.

Из соединений хрома(IV) наиболее важен **диоксид CrO_2**, который получают контролируемым нагреванием CrO_3 (до 400°С). Диоксид хрома окрашен в черный цвет, имеет структуру рутила (см. разд. 4.3.1.1), обладает свойствами ферромагнетика и широко используется в производстве элементов памяти для ЭВМ. Ту же степень окисления (+4) проявляет хром в хроматах(IV): Na_4CrO_4, Ba_2CrO_4, Ba_3CrO_5, а также в синтезированных при высоком давлении $M^{II}CrO_3$, где M = Ca, Cr, Ba, Pb. Оливково-зеленый Ba_2CrO_4 изоструктурен Ba_2TiO_4 (см. разд. 4.3.1.1). Тетраэдрически построенные анионы CrO_4^{4-} в Sr_2CrO_4 искажены значительно больше, чем октаэдры в оксиде $Cr^{IV}O_2$.

В отличие от хрома(VI), соединения молибдена(VI) и вольфрама(VI) при восстановлении образуют соединения со степенью окисления +4 или смешанно-валентные соединения с промежуточной между +4 и +6 степенью окисления. Оксиды $Э_2O_3$ для Mo и W не известны.

Низшие оксиды Mo и W, в частности **диоксиды $ЭO_2$**, получают восстановлением MoO_3 и WO_3 водородом или нагреванием их в вакууме в смеси с одноименным металлом в мелкодисперсном состоянии (требования кинетики), например:

$$2MoO_3 + Mo \xrightarrow{t^\circ} 3MoO_2.$$

Оксиды $ЭO_2$ имеют темно-коричневую окраску, достаточно устойчивы. Так, MoO_2 только при 1000°С диспропорционирует, распадаясь на MoO_3 и Mo, а WO_2 плавится без разложения при 1270°С, его $T_{кип} \approx 1700$°С. Диоксиды молибдена и вольфрама, в отличие от WO_3 и MoO_3, изоструктурны, для них характерна искаженная структура рутила. Однако восстановление молибденового ангидрида в соответствии с общей для переходных элементов закономерностью (W — наиболее устойчив в высшей степени окисления +6) протекает в более мягких условиях, чем восстановление вольфрамового ангидрида:

$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O \ (450—470^\circ C),$$
$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O \ (575—600^\circ C).$$

В зависимости от температуры и продолжительности нагревания в присутствии восстановителя $ЭO_3$ превращаются в промежуточные между $ЭO_3$ и $ЭO_2$ оксиды различного состава: Mo_4O_{11}; Mo_5O_{14}; Mo_8O_{23}; Mo_9O_{26}; $Mo_{17}O_{47}$; $W_{18}O_{49}$ (в старых работах оксид $W_{18}O_{49}$ принимали за W_2O_5 или W_4O_{11}); $W_{20}O_{58}$; $W_{24}O_{70}$; $W_{25}O_{73}$; $W_{40}O_{118}$. Цвет оксидов — от синего до фиолетового.

В некоторых из этих оксидов Mo и W структурной единицей являются октаэдры $ЭO_6$ и тетраэдры $ЭO_4$, соединенные вершинами и ребрами. Так, в Mo_4O_{11} три четверти атомов Mo имеют КЧ = 6 и четверть — КЧ = 4. В то же время Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$ — построены из металлкислородных октаэдров и пентагональных бипирамид, различным образом сочлененных и различающихся по периоду повторяемости тех или иных структурных фрагментов.

Восстановление соединений Mo^{VI} и W^{VI} в водных растворах приводит к образованию так называемых синей, состав которых зависит от природы восстановителя и условий протекания окислительно-восстановительной реакции (концентрации реагентов, температуры, pH среды, продолжительности взаимодействия и др.). Роль "мягкого" восстановителя могут играть Sn^{II}, SO_2, N_2H_4, H_2S, Zn, причем кислая среда способствует восстановлению, а щелочная препятствует. Часто состав синей (табл. 6.6) описывают формулами оксидов или гидроксидов с промежуточной между +5 и +6 степенями окисления (в пределах от $Mo^{V}O(OH)_3$ до $Mo^{VI}O_3$). Например, **синь состава Mo_5O_{14}**, которую можно рассматривать как смешанный оксид $Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3$, образуется по реакциям:

$$5K_2MoO_4 + 10HCl + H_2S = Mo_5O_{14}\downarrow + 10KCl + S\downarrow + H_2O,$$

$$5K_2MoO_4 + SO_2 + 4H_2SO_4 = Mo_5O_{14}\downarrow + 5K_2SO_4 + 4H_2O,$$

$$5(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7SnCl_2 + 44HCl = 7Mo_5O_{14}\downarrow + 7(NH_4)_2[SnCl_6] + 16NH_4Cl + 22H_2O,$$

$$5K_2MoO_4 + Zn + 6H_2SO_4 = Mo_5O_{14}\downarrow + ZnSO_4 + 5K_2SO_4 + 6H_2O,$$

$$10K_2MoO_4 + N_2H_4 + 10H_2SO_4 = 2Mo_5O_{14}\downarrow + N_2\uparrow + 10K_2SO_4 + 12H_2O.$$

Сини, полученные этим и другими способами, в частности электрохимическим восстановлением, плохо растворимы, они выпадают из растворов в виде синего, чаще всего рентгеноаморфного, но иногда кристаллического гидратированного осадка.

Для вольфрама получены сходные данные. Очевидно, что сини представляют собой продукты частичного восстановления изополисоединений Mo^{VI} и W^{VI}, присутствующих в кислых водных растворах. Вариантов компоновки в кристалле или в аморфном по-

Таблица 6.6. **Состав молибденовых синей**

Степень окисления Mo	Формула кристаллической сини	Формула рентгеноаморфной сини
5,76	$MoO_{2,88} \cdot H_2O$	$MoO_{2,88} \cdot nH_2O$
5,66		$H[Mo_3O_9]$
5,50	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$	$MoO_{2,75} \cdot nH_2O$
5,20	$MoO_{2,60} \cdot nH_2O$	
5,00	$MoO_{2,0}(OH)$	

лимере в условиях восстановления, по-видимому, еще больше, чем в условиях получения изополисоединений и ГПС, когда для Mo и W степень окисления +6 стабильна. Этим может объясняться плохая воспроизводимость синтеза и малая изученность синей, а также противоречивость сведений об их составе и строении в различных источниках.

Молибденовые и вольфрамовые сини нашли применение в аналитической химии и как красители. **Крашение с применением синей** основано на адсорбции коллоидных частиц поверхностью волокон растительного и животного происхождения.

Среди кислородных соединений элементов 6-й группы, образующихся при восстановлении кислых солей оксокислот (изополисоединений), особое место занимают так называемые **вольфрамовые бронзы**. У хрома аналогичных соединений не найдено. Вольфрамовые бронзы имеют переменный состав (очень широкую область гомогенности) и принадлежат к числу кислых вольфраматов с общей формулой $(ЩЭ)_nWO_3$, где $n < 1$. Состав натрий-вольфрамовых бронз изменяется в интервале $Na_{0,3}WO_3$—$Na_{0,9}WO_3$, при этом цвет их зависит от значения n: например, золотисто-желтая бронза образуется при $n \approx 0,6$, а фиолетовая — при $n \approx 0,3$.

Бронзы обладают металлическим блеском, интенсивной золотистой, красной, синей или черной окраской, металлической электропроводностью (иногда это полупроводники n-типа), химической инертностью. Они не растворяются в щелочах и кислотах, даже в царской водке. Обычный способ синтеза — восстановление водородом или цинком кислых вольфраматов (т. е. изополивольфраматов) как полученных из водных растворов (например, паравольфраматов), так и по твердофазной методике. Образуются они и при нагревании смесей Na_2WO_4, WO_3 и WO_2 в вакууме.

В зависимости от температуры и состава исходного вещества получается та или иная форма бронзы. Так, золотистая вольфрамовая бронза образуется при пропускании газообразного водорода над нагретым тривольфраматом натрия:

$$Na_2W_3O_{10} + H_2 \xrightarrow{t} Na_nWO_3 + H_2O.$$

Большинство бронз, например Na_nWO_3, имеет структуру типа перовскита $CaTiO_3$ (см. разд. 4.3.1.1), где анионы O^{2-} и катионы Na^+ образуют кубическую плотную упаковку, в октаэдрических пустотах которой располагаются атомы вольфрама.

Несмотря на то, что степень окисления вольфрама в бронзах (как в рассмотренных выше синях) является промежуточной между +5 и +6, *валентное состояние всех атомов вольфрама в них одинаково*. Поэтому причиной электронной проводимости бронз счи-

тают не смешанную степень окисления вольфрама и перенос электронов $W^{V} \rightarrow W^{VI}$ или $W^{IV} \rightarrow W^{VI}$, а наличие в системе свободных электронов, не принадлежащих конкретно ни вольфраму, ни натрию, но находящихся, так же, как в металлах, в зоне проводимости. Согласно зонной теории, неправильно представлять вольфрамовые бронзы как вольфрамовый ангидрид WO_3, в пустоты структуры которого внедрены атомы металлического натрия. Наиболее близкое к адекватному описание дает именно зонная теория, рассматривающая бронзы как коллектив взаимодействующих атомов и электронов с уникальным набором молекулярных орбиталей.

Для молибдена образование бронз менее характерно, чем для вольфрама. Однако при давлении 65 кбар получены **молибденовые бронзы** со структурами вольфрамовых бронз, например, **кубические Na_xMoO_3 и K_xMoO_3** ($x \approx 0{,}9$) и **тетрагональная K_xMoO_3** ($x \approx 0{,}5$). Молибденовые бронзы ($Na_{0,9}MoO_3$, $K_{0,33}MoO_3$, $K_{0,30}MoO_3$ и $Cs_{0,25}MoO_3$), синтезированные электролизом расплавленных смесей молибдатов щелочных элементов и MoO_3, имеют более сложную структуру. Кроме этого, при электрохимическом восстановлении MoO_3 образуются окрашенные соединения H_xMoO_3, которые обладают металлической проводимостью. Три такие фазы имеют широкую область гомогенности, где x изменяется в интервалах 0,23—0,40 — синяя ромбическая; 0,85—1,04 — синяя моноклинная; 1,55—1,72 — красная моноклинная.

Таким образом, вольфрамовые и молибденовые бронзы являются сложными оксидными фазами, различия в структуре которых (кубическая, тетрагональная, гексагональная) определяются способом соединения октаэдров $ЭO_6$ при образовании трехмерных каркасов состава $ЭO_3$. Группировки из разного числа октаэдров могут объединяться в слои как вершинами, так и ребрами, а атомы ЩЭ — располагаться в получающихся пустотах разного типа, стабилизируя структуру бронз.

Для кислородных соединений урана степень окисления +5 нехарактерна. Наиболее термодинамически устойчиво для урана валентное состояние, отвечающее степени окисления +4. Уран(IV) присутствует в оксидах UO_2 и $U_3O_8 = 2U^{VI}O_3 \cdot U^{IV}O_2$.

Диоксид UO_2 — черное или коричневое кристаллическое вещество ($T_{пл}$ = 2850°C, $T_{кип}$ = 3450°C), встречается в природе в виде минерала уранинита. При обычной температуре имеет структуру флюорита (см. разд. 2.3.3). При нагревании часть атомов кислорода в UO_2 смещается в бóльшие по размеру полости структуры, при этом происходит поглощение дополнительного количества кислорода, в результате чего состав оксида изменяется и описывается формулой $UO_{2,25}$.

Важный в технологическом отношении диоксид UO_2 получают восстановлением триоксида водородом (при 500°С) или монооксидом углерода (при 350°С):

$$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O, \quad UO_3 + CO = UO_2 + CO_2.$$

Другой способ — термолиз солей уранила, например, оксалата:

$$UO_2C_2O_4 = UO_2 + 2CO_2 \text{ (инертная атмосфера).}$$

Уран(IV) обладает восстановительными свойствами, окисляясь до урана(VI):

$$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5UO_2(SO_4) + K_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Соли урана(IV) и кислородсодержащих кислот получают из солей уранила, восстанавливая их гидразином, SO_2 и другими восстановителями, в том числе цинком в кислой среде:

$$UO_2SO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O.$$

Уран(IV) получают также фотохимическим восстановлением U^{VI} (см. разд. 3.12.2).

Смешанно-валентный оксид U_3O_8 (все еще используемое название "закись-окись") имеет две родственные модификации. В α-U_3O_8 все атомы урана координируют по 7 атомов кислорода, 6 из них находятся от атома урана на расстоянии 2,07—2,33 Å, а седьмой на расстоянии 2,44 Å от трети атомов урана и на 2,71 Å — от остальных атомов. В отличие от α-модификации, где все атомы урана одинаковы в структурном отношении, в β-U_3O_8 найдено 3 типа атомов урана, различающихся по характеру ближайшего окружения, причем установлено наличие уранильной группировки UO_2 с очень коротким расстоянием уран—кислород (1,89 Å), близким к таковому в солях уранила. Переход α-модификации в β-U_3O_8 происходит при нагревании α-U_3O_8 до 1350°С на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Оксид U_3O_8 можно получить термолизом (500°С) триоксида по реакции

$$6UO_3 = 2U_3O_8 + O_2.$$

6.3.1.3. Степень окисления +3

Степень окисления +3 наиболее характерна для хрома. Из диаграммы Латимера видно (см. разд. 6.1.2), что все другие валентные состояния хрома термодинамически менее устойчивы: хром(VI) и хром(II) стремятся к состоянию со степенью окисления +3. Тем не менее, соединения хрома(III) сильными восстановителями

в кислой среде можно перевести в более низкую степень окисления, а сильными окислителями — в более высокую. Например, возможно получение солей Cr^{II} действием цинка на соль Cr^{III}:

$$Cr_2(SO_4)_3 + Zn = 2CrSO_4 + ZnSO_4.$$

При действии же пероксида водорода или бромат-ионов (находящихся в щелочном водном растворе брома) на соль Cr^{III} в щелочной среде [хром находится в виде гексагидроксохромата(III)] образуется хромат(VI)-ион:

$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 2NaOH,$$
$$2Na_3[Cr(OH)_6] + NaBrO_3 = 2Na_2CrO_4 + NaBr + 2NaOH + 5H_2O.$$

У тяжелых аналогов хрома "перепад" значений ОВП для разных валентных состояний существенно меньше, их химия в этом отношении является "вялой" в отличие от химии хрома, который в своих соединениях может быть и сильным окислителем, и сильным восстановителем.

Уран(III) термодинамически менее устойчив, чем уран(IV), который легко переходит в уран(VI). Но все же соединения урана(III) могут быть получены и даже используются при переработке ядерного горючего.

Родоначальник ряда соединений хрома(III) — **оксид Cr_2O_3** — представляет собой самое стабильное соединение хрома. Несмотря на химическую инертность, оксид хрома(III) используют при синтезе соединений хрома в других степенях окисления. Оксид Cr_2O_3 применяют и как красящее вещество (темно-зеленого цвета) при изготовлении масляных и акварельных красок.

Оксид Cr_2O_3 — тугоплавкое соединение ($T_{пл}$ = 2275°C, давл.) со структурой корунда (α-Al_2O_3): ионы кислорода образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку, в которой ионы хрома занимают 2/3 октаэдрических пустот. Координационное число Cr^{3+} равно 6, при этом образование октаэдрических структурных фрагментов CrO_6 достигается путем обобщения вершин соседних октаэдров. Координационное число ионов O^{2-} в такой структуре равно 4, причем координация близка к правильной тетраэдрической.

Cr_2O_3 — инертное вещество, нерастворимое в воде и кислотах. Переведение содержащегося в нем хрома(III) в растворимые соединения требует особых мер. Обычно используют окислительное сплавление Cr_2O_3 с нитратами в присутствии карбонатов или гидроксидов ЩЭ:

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2,$$
$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O.$$

При кипячении водной суспензии Cr_2O_3 со щелочным раствором брома также наблюдается его "растворение" в результате окисления до хрома(VI):

$$Cr_2O_3 + NaBrO_3 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + NaBr + 2H_2O.$$

Сплавление с пиросульфатами или гидросульфатами ЩЭ не изменяет степени окисления хрома:

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = 3K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3,$$
$$Cr_2O_3 + 6KHSO_4 = 3K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Сплавление Cr_2O_3 с карбонатами или гидроксидами ЩЭ приводит к образованию **хроматов(III)**, или **хромитов**, (ЩЭ)CrO_2:

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow,$$
$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow.$$

При растворении в воде они переходят в гидроксокомплексы $(ЩЭ)_n[Cr(OH)_{3+n}]$ (если отсутствует избыток щелочного реагента при сплавлении, хромиты в воде гидролизуются нацело — до гидроксида хрома).

Оксид Cr_2O_3 синтезируют путем окисления мелко раздробленного металлического хрома при нагревании на воздухе:

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3.$$

В лабораторных условиях оксид хрома(III) получают восстановлением соединений хрома(VI), например:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

(внутримолекулярное восстановление-окисление),

$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{t^\circ} K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

(сульфат калия растворяется в воде, поэтому легко отделяется от Cr_2O_3).

Можно для синтеза Cr_2O_3 применить используемый в промышленности (см. разд. 6.5) прием:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO.$$

Оксид хрома(III) образуется также при термолизе некоторых соединений хрома(VI):

$$4Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow{>400^\circ C} 4Na_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

(при более высокой температуре идет такая же реакция с $K_2Cr_2O_7$),

$$4CrO_3 \xrightarrow{>450^\circ C} 2Cr_2O_3 + 3O_2.$$

Гидроксид хрома(III) $Cr(OH)_3$ получают не гидратацией Cr_2O_3, а косвенным путем — добавляют к растворам солей Cr^{III} рассчитанное количество водного раствора аммиака или щелочи. Выпадающему в осадок веществу серо-зеленого цвета обычно приписывают формулу $Cr(OH)_3$, хотя оно имеет переменный гидратный состав $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. Это многоядерный сложный полимер, в котором роль лигандов играют OH^- и H_2O, а роль мостиковых групп — оловые и оксоловые группы.

Состав и структура гидроксида хрома(III) зависят от условий его получения. При стоянии и особенно при нагревании он теряет активность вследствие замены оловых групп на оксоловые (с подобным поведением мы встречались у гидроксидов бериллия, титана и др.). Свежеосажденный $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ — амфотерное, в отличие от $Cr(OH)_2$, соединение (основные свойства сильнее кислотных): растворяется в кислотах и щелочах, которые вызывают разрыв связей в гидроксополимере. Растворение гидроксида хрома(III) в щелочах объясняется образованием гидроксокомплексов:

$$Cr(OH)_3 + n\text{KOH} \rightleftarrows K_n[Cr(OH)_{3+n}].$$

Осадок $Cr(OH)_3 \cdot aq$ растворяется при добавлении уже одного моля щелочи, что свидетельствует об образовании растворимого тетрагидроксокомплекса $[Cr(OH)_4]^-$. Однако хорошо известно, что координационное число хрома(III) в водных растворах практически всегда равно 6. Поэтому состав растворимого гидроксокомплекса правильнее изображать как аквагидроксокомплекс $[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^-$ или, если учесть возможность разрыва при растворении не всех, а только части оловых мостиков в $Cr(OH)_3 \cdot aq$, как олигомер $[Cr(OH)_4(OH_2)_m]_n^{n-}$.

Оставшиеся в тетрагидроксохромате(III) внутрисферные молекулы воды, а также неразорванные оловые мостики при дальнейшем добавлении щелочи постепенно заменяются на "собственные" гидроксильные группы вплоть до образования гексагидроксокомплекса:

$$[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^- \xrightarrow[-H_2O]{+OH} [Cr(OH)_5(OH_2)]^{2-} \xrightarrow[-H_2O]{+OH} [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

Гидроксокомплексы хрома(III) окрашены в ярко-зеленый цвет. Они не отличаются высокой устойчивостью и при нагревании раствора или в отсутствие избытка щелочи разлагаются с выделением осадка гидроксида $[Cr(OH)_3]_n \cdot aq$, что связано со смещением вправо равновесия $[Cr(OH)_{3+n}]^{n-} \rightleftarrows [Cr(OH)_3] + nOH^-$ вследствие быстрого понижения растворимости из-за старения гидроксида хрома (как результат оксоляции). Таким образом, хроматы(III), образующиеся в растворах, представляют собой КС с лигандами — ионами гидроксила.

Правда, существуют и **"твердофазные" хроматы(III)**, получаемые спеканием Cr_2O_3 со щелочными реагентами.

Состав твердофазного хромата(III) иногда ошибочно приписывают хромитам-гидроксокомплексам, образующимся в растворах, хотя очевидно, что соединения типа $NaCrO_2$ в растворах существовать не могут из-за гидролиза.

Получающиеся при сплавлении хроматы(III) не содержат изолированных анионов CrO_2^-: катионы Cr^{3+} и $ЩЭ^+$ (или $ЩЭЭ^{2+}$) распределены в пустотах плотно упакованных ионов O^{2-}, поэтому такие хроматы(III) принадлежат к числу **смешанных оксидов**. В частности, это многочисленные **хромсодержащие шпинели**. Как правило, шпинели $(ЩЭЭ)Cr_2^{III}O_4$ имеют нормальное строение: ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрических пустотах, ионы $ЩЭЭ^{2+}$ — в тетраэдрических. Стабилизация октаэдрического окружения Cr(III) в шпинелях связана с большой величиной ЭСКП и объясняется выгодностью d^3-электронной конфигурации хрома(III) в слабом октаэдрическом поле плотно упакованных ионов O^{2-}. Примером такого соединения является природный минерал хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

Известны соединения, содержащие хром в двух степенях окисления. Сюда относят Cr_2O_5, Cr_3O_8, образующиеся при термическом разложении CrO_3 под давлением кислорода до 1 кбар в интервале 200—400°C, и оксид Cr_5O_{12}, образующийся при давлении O_2 до 3 кбар. Оксид Cr_5O_{12} представляет собой смешанно-валентное соединение $Cr_2^{III}(Cr^{VI}O_4)_3$, в котором атомы Cr^{III} находятся в октаэдрических, а атомы Cr^{VI} в тетраэдрических пустотах упаковки из атомов кислорода, близкой к плотнейшей кубической. Черный, похожий на металл KCr_3O_8, получающийся при нагревании $K_2Cr_2O_7$ с CrO_3 в атмосфере O_2 под давлением, также представляет собой соединение Cr^{III} и Cr^{VI}: $KCr^{III}(Cr^{VI}O_4)_2$. Красные, нерастворимые в воде кристаллы $(ЩЭ)_2Cr_3O_9$ (ЩЭ = Na, K, Rb) имеют структуру из цепей октаэдров $Cr^{IV}O_6$ типа рутила, связанных друг с другом тетраэдрами $Cr^{VI}O_4$.

Проявлением основных свойств гидроксида хрома(III) является образование при его растворении в кислотах **солей, содержащих катионы Cr^{3+}**. Некоторые из них, например, безводные хлорид, бромид, сульфат, растворяются в воде только в присутствии восстановителей (Cr^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}). Из полученных растворов можно выделить кристаллогидраты, хорошо растворимые в воде. В координационную сферу хрома(III) в его солях, растворенных в воде, и в кристаллогидратах входят координационно связанные молекулы воды и кислород кислотных остатков кислородсодержащих кислот.

Соли Cr^{III} можно получить как из производных хрома(III), например, действием кислот на гидроксид, так и из производных хрома(VI) действием различных восстановителей (см. разд. 6.3.1.1). В особых условиях можно синтезировать и некоторые безводные со-

ли. Так, известен безводный нитрат $Cr(NO_3)_3$ и соответствующие кристаллогидраты $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, сульфаты различной степени гидратации, а также роданид $Cr(NCS)_3$, ацетат $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$. Плохо растворимы в воде ортофосфаты $CrPO_4 \cdot nH_2O$, оксалат $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ и цианид $Cr(CN)_3$. Цвет солей в зависимости от окружения атома хрома изменяется от разных оттенков зеленого до фиолетового.

Соли хрома(III) сильных кислот подвергаются в водных растворах значительному гидролизу. Вследствие этого нельзя синтезировать соли, содержащие хром(III) и анионы слабых кислот, например карбонат и сульфид, действием на растворы растворимых солей хрома(III) щелочных реагентов (Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ для получения карбоната, Na_2S или $(NH_4)_2S$ для получения сульфида). Вместо солей в таких случаях образуется гидроксид хрома(III) из-за протекания "до конца" гидролиза:

$$[Cr(OH_2)_6]^{3+} \xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)(OH_2)_5]^{2+} \xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)_2(OH_2)_4]^{+} \xrightarrow{OH^-}$$
$$\xrightarrow{OH^-} [Cr(OH)_3(OH_2)_3]^0\downarrow.$$

Гидролиз солей хрома происходит по внутрисферному механизму, т. е. является результатом поляризационного воздействия маленького по размеру высокозаряженного катиона Cr^{3+} на молекулы H_2O, окружающие его в водном растворе.

Так, pK кислотной диссоциации воды, входящей в гидратную сферу акваиона хрома(III), равен примерно 4. Таким образом, вода, входя в координационную сферу Cr^{III}, становится довольно сильной кислотой (на порядок более сильной, чем уксусная). Вследствие этого водные растворы солей хрома(III), образованных сильными минеральными кислотами, являются кислыми (pH ≈ 3). Добавление щелочных реагентов в такие растворы приводит к их нейтрализации. При этом исчезает причина (высокая концентрация H^+), препятствующая протеканию гидролиза "до конца", и в результате образуется гидроксид $Cr(OH)_3$. Таким образом, было бы неправильно считать, что в водных растворах соединения Cr_2S_3 или $Cr_2(CO_3)_3$ сначала образуются и только потом подвергаются гидролизу. В действительности первым результатом взаимодействия кислых растворов солей хрома, например $CrCl_3$, и щелочных растворов Na_2S или Na_2CO_3 является быстро текущая реакция нейтрализации (HCl + NaOH), доводящая до завершения гидролиз обоих реагентов:

гидролиз $CrCl_3$: $CrCl_3 + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3HCl$ (до конца в присутствии Na_2CO_3),

гидролиз Na_2CO_3: $Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + 2NaOH$ (до конца в присутствии $CrCl_3$).

Суммарная реакция:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

6.3.1.4. Степень окисления +2

Степень окисления +2 в 6-й группе характерна только для хрома, который, сильно удерживая свои валентные электроны, может существовать в виде катиона Cr^{2+}.

Оксид CrO (черного цвета) выделить в индивидуальном состоянии трудно. Способ получения включает стадию окисления на воздухе металлического хрома, растворенного в ртути. Химически оксид хрома(II) весьма инертен, при нагревании в вакууме при 700°С диспропорционирует:

$$3CrO = Cr_2O_3 + Cr.$$

Он проявляет основные свойства (растворяется только в кислотах), в воде не растворяется.

Гидроксид $Cr(OH)_2$ желтого цвета синтезировать в индивидуальном состоянии сложно, поскольку восстановительная способность Cr^{II} в щелочной среде очень высока.

В обычных условиях при взаимодействии $CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ получается коричневый осадок гидроксида из-за примеси хрома в более высоких степенях окисления, даже если принимаются меры предосторожности против окисления кислородом воздуха (клапан Бунзена, "бензольная подушка" и т. д.). Если все растворы готовить с использованием предварительно прокипяченной ("обезгаженной") воды, щелочь добавлять по каплям из делительной воронки (чтобы не вносить примесь воздуха), все равно, полученный $Cr(OH)_2$ не будет достаточно чистым. Препаративную работу с хромом(II) следует вести в специальной аппаратуре, обеспечивающей замену обычной атмосферы на инертную, или в вакуумированных установках.

Хотя соединения, содержащие Cr^{II}, неустойчивы в окислительно-восстановительном отношении, они проявляют большую стабильность в кислотно-основных реакциях. Низкий эффективный заряд и большой радиус иона Cr^{2+} (0,82 Å по сравнению, например, с ионом Cr^{3+}, имеющим радиус 0,615 Å), обусловливают малую склонность хрома(II) к гидролизу, его основные свойства, катионную функцию и слабо выраженную комплексообразующую способность. Все эти свойства связаны друг с другом и свидетельствуют о преобладающе ионном характере химических соединений хрома(II).

Поскольку соединения Cr^{II} не проявляют амфотерности, гидроксид $Cr(OH)_2$ растворяется только в кислотах, но не в щелочах. Поэтому хром(II) образует только один ряд солей, где он выполняет роль катиона. Наиболее хорошо изучены и выделены в индивидуальном состоянии гидраты следующих солей Cr^{II}: сульфат $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, хлорид $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, оксалат $CrC_2O_4 \cdot H_2O$ (плохо растворим) и ацетат $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$. Как правило, координи-

национный полиэдр хрома(II) представляет собой слабо искаженный октаэдр. Это характерно и для твердых соединений, и для гидратированного иона хрома(II) в растворе, состав которого можно представить как $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Искажение октаэдра $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ объясняется эффектом Яна—Теллера: в случае комплексов с лигандами слабого поля (вода, галогенид-ионы) электронная конфигурация Cr^{II} $t_{2g}^3 e_g^1$ является неустойчивой, что приводит к тетрагональному искажению октаэдрической координационной сферы хрома — два аксиальных расстояния больше четырех экваториальных.

Растворы солей хрома(II) можно получить, обрабатывая металлический хром неокисляющей кислотой:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 \text{ (синий раствор)} + H_2\uparrow.$$

Другой путь состоит в восстановлении соединений хрома с более высокой степенью окисления. Например, можно перевести хром(III) в хром(II) действием цинка в кислой среде:

$$Cr_2(SO_4)_3 + Zn = 2CrSO_4 + ZnSO_4.$$

Восстановление следует проводить в условиях, исключающих окисление Cr^{II} кислородом воздуха, например, по реакции

$$4CrSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Однако и в отсутствие кислорода соли хрома(II) могут окисляться водой:

$$2CrSO_4 + 2H_2O = 2Cr(OH)SO_4 + H_2\uparrow.$$

Только в инертной атмосфере (N_2, Ar и др.) можно получить кристаллический ацетат хрома(II) красного цвета:

$$CrCl_2 + 2NaCH_3COO = Cr(CH_3COO)_2 \cdot aq\downarrow + 2NaCl.$$

Осадок ацетата хрома представляет собой димеризованный гидрат $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$, в котором, согласно данным рентгеноструктурного анализа и магнетохимии, имеется кластерная группировка Cr—Cr. Расстояние Cr—Cr составляет 2,36 Å, т. е. существенно короче, чем в металлическом хроме (2,49 Å). Однако объединение стехиометрических единиц $Cr(CH_3COO)_2$—H_2O в димер достигается не только в результате образования связи металл—металл, но и за счет бидентатных мостиковых ацетогрупп (рис. 6.3).

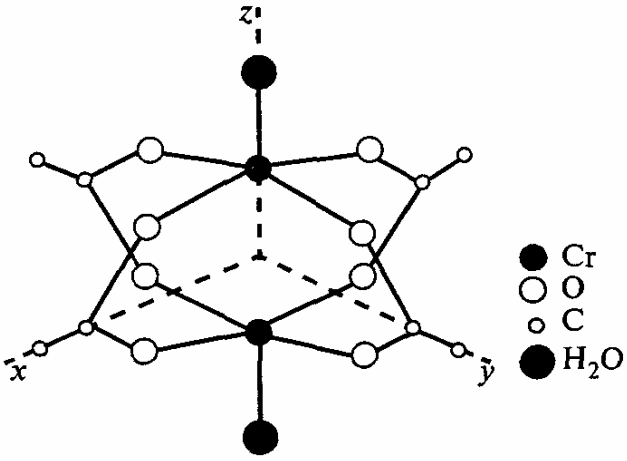


Рис. 6.3. Строение гидратированного ацетата хрома(II)

Своеобразие строения ацетата хрома(II) обусловливает диамагнетизм этого соединения и мало характерную для соединений хрома красную окраску, которая при внесении ацетата хрома(II) в атмосферу влажного воздуха быстро сменяется зеленой: происходит окисление $Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$.

К числу кислородных соединений элементов 6-й группы в низших степенях окисления относятся так называемые **субоксиды** $\mathbf{Э_3O}$, где Э = Cr, Mo, W. Их можно получить восстановлением триоксидов $ЭO_3$ (для вольфрама — при 650°C).

Кислородные соединения элементов группы хрома находят важное **практическое применение**. Оксид Cr_2O_3 применяют в качестве абразивного материала (паста ГОИ) и красителя. В состав красок входят также хроматы свинца и цинка; вольфрамовые бронзы служат пигментами лаков, молибденовые и вольфрамовые сини используют для окраски тканей.

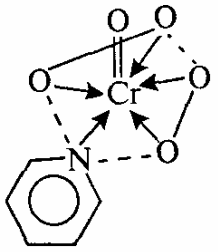
Соединения элементов 6-й группы являются катализаторами многих процессов органического и неорганического промышленного синтеза. Оксид Cr_2O_3 служит основной добавкой к Al_2O_3 при выращивании кристаллов рубина, используемого в лазерных установках, в часовой и ювелирной промышленности.

Дихромат калия используется как реагент в аналитической химии (дихроматометрия), как окислитель в неорганическом синтезе. В органической химии в качестве окислителя применяют оксид CrO_3.

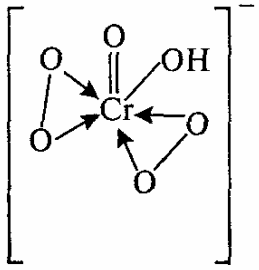
Хромокалиевые квасцы используют для дубления кожи ("хромовая кожа"), в качестве протравы при крашении.

6.3.1.5. Пероксиды

Для всех элементов 6-й группы характерно образование окрашенных пероксидных соединений различного состава. Особый интерес представляет васильково-синее производное хромовой кислоты, образующееся в растворе при действии пероксида водорода на разбавленный подкисленный раствор дихромата калия. Если к такому раствору добавить диэтилового эфира и хорошо перемешать полученную смесь, эфирный слой окрашивается в ярко-синий цвет. Полагают, что при этом образуются соли надхромовой кислоты, например $KHCrO_6$, которые рассматриваются как продукт замещения ионов кислорода O^{2-} в окружении хрома(VI) на пероксидные группировки O_2^{2-}. В результате тетраэдрическая координация Cr^{VI} сменяется пентагонально-пирамидальной. Примером такого соединения является $(C_5H_5N)CrO_5$, молекула которого (структура XXII), согласно данным структурного анализа, представляет собой пентагональную пирамиду с атомом кислорода в вершине ($КЧ_{Cr} = 6$).



XXII



XXIII

По-видимому, устойчивой формой пероксида хрома, извлекаемой в эфир, является соединение $CrO_5(C_2H_5)_2O$, строение которого аналогично комплексу с пиридином XXII:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 2CrO_5 \cdot (C_2H_5)_2O + K_2SO_4 + 5H_2O.$$

Вероятно, синяя и фиолетовая (взрывчатая) модификации пероксохроматов $KHCrO_6$ имеют строение XXIII, отвечающее формуле $K[Cr^{VI}O(O_2)_2OH]$, где $КЧ_{Cr} = 6$.

Известны, кроме того, пероксохроматы (красного цвета), например, K_3CrO_8, содержащие группировку $[Cr^V(O_2)_4]^{3-}$. Их получают действием 30%-й H_2O_2 на содержащий большой избыток KOH раствор хромата калия. Поскольку они изоструктурны аналогичным соединениям Nb^V и Ta^V, можно предположить, что степень окисления хрома в таких соединениях равна +5. Анион имеет строение додекаэдра. Значение эффективного магнитного момента K_3CrO_8 указывает на наличие одного неспаренного электрона, что подтверждает наличие хрома(V).

Пероксидные соединения хрома крайне неустойчивы в водных растворах и распадаются с выделением кислорода и образованием ионов хрома(III): в кислой среде $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, в щелочной — $[Cr(OH)_4]^-$:

$$4CrO_5 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 7O_2\uparrow + 6H_2O.$$

В твердом состоянии соли $(ЩЭ)_3[CrO_8]$ устойчивы при обычной температуре, но разлагаются со взрывом при нагревании.

Под действием H_2O_2 на $(NH_4)_2CrO_4$ в водном растворе аммиака образуются красно-коричневые кристаллы $(NH_3)_3CrO_4$. Молекулы этого соединения построены в виде пентагональной бипирамиды, в вершинах которой находятся два атома азота молекул аммиака, а четыре атома кислорода, третий атом азота и атом хрома — в экваториальной плоскости. Считают, что это вещество представляет собой надпероксидный комплекс хрома(II).

При действии пероксида водорода на растворы молибдатов и вольфраматов происходит замещение атомов кислорода (одного или нескольких в зависимости от условий) на пероксидные группировки O_2^{2-}. Так, выделены в твердом виде пероксиды $(ЩЭ)_2[Э(O_2)_4]$ красного цвета, где анион является структурным

аналогом $[Cr(O_2)_4]^{3-}$. Получены пероксидные соединения и более сложного состава. Все они неустойчивы, разлагаются с выделением кислорода (часто со взрывом).

Среди множества пероксидных соединений следует отметить **дигидрат пероксида урана(VI)**, который получают по реакции

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2H_2O = UO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HNO_3$$
$$(pH = 2{,}5 \div 3{,}5).$$

Это соединение плохо растворимо в воде, окрашено в желтый цвет, хорошо отфильтровывается. ЯМР-исследования показали, что в пероксиде урана $UO_2^{2+}(O_2^{2-}) \cdot 2H_2O$ сохраняется уранильная группировка. Это лишний раз свидетельствует о высокой прочности уранильных катионов. Осаждение пероксида $UO_4 \cdot 2H_2O$ используют для очистки урана от примесей. Прокаливанием при 400°C предварительно промытого и высушенного пероксида получают очень чистый триоксид урана:

$$2UO_4 \cdot 2H_2O = 2UO_3 + O_2 + 4H_2O.$$

6.3.2. Галогениды

6.3.2.1. Галогениды хрома

Хром в разных степенях окисления образует безводные галогениды, состав, цвет и $T_{пл}$ которых представлены в табл. 6.7.

Таблица 6.7. **Состав, цвет и температура плавления галогенидов и оксогалогенидов хрома**

Степень окисления хрома	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+2	CrF_2, серый, 1100 °C	$CrCl_2$, бесцветный, 824 °C	$CrBr_2$, бесцветный 842 °C	CrI_2, красный, 795 °C
+3	CrF_3, зеленый, 1200 °C (возг.)	$CrCl_3$, фиолетовый, 1115 °C (возг.)	$CrBr_3$, темно-зеленый	CrI_3, черный
+4	CrF_4, темно-зеленый, 200 °C	$CrCl_4$	$CrBr_4$	—
+5	CrF_5, малиновый, 30 °C	—	—	—
+6	CrF_6, лимонно-желтый, $T_{разл} > -100$ °C	—	—	—
	CrO_2F_2, красно-фиолетовый, 30 °C	CrO_2Cl_2, красный, −97 °C	CrO_2Br_2	
	$CrOF_4$, красный, 55 °C			

Ди- и **тригалогениды хрома** чаще всего представляют собой окрашенные вещества с высокой $T_{пл}$. Галогениды хрома(III), в отличие от производных хрома(II), способны возгоняться. Это указывает на меньшую прочность межмолекулярных контактов в тригалогенидах по сравнению с дигалогенидами и, очевидно, на возрастание ковалентного вклада в химическую связь хром—галоген при переходе от Cr^{II} к Cr^{III}. Безводный трихлорид хрома не растворяется в воде. Инертность $CrCl_3$ по отношению к H_2O объясняют его полимерной структурой и значительным ковалентным вкладом в связь Cr—Cl. Частичный переход $Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$ под действием восстановителей в какой-то мере нарушает кристаллическую структуру $CrCl_3$ и делает ее более уязвимой, а связь Cr—Cl становится более ионной, что ускоряет обменную реакцию ($[Cr^{III}—Cl] + H_2O \rightleftarrows [Cr^{III}—H_2O] + Cl^-$) и вызывает гидратацию хлорида с переходом его в раствор.

Из галогенидов, содержащих более 4 моль атомов галогена на 1 моль хрома, известны только фториды. Можно предположить, что атомы других галогенов имеют слишком большой объем, чтобы образовать CrX_5 или CrX_6. Обращает на себя внимание низкая $T_{пл}$ CrF_4, CrF_5 и оксогалогенидов. Очевидно, что тетра- и пентафториды хрома имеют молекулярную структуру со слабыми межмолекулярными контактами. То же относится к **оксогалогенидам хрома(VI)**. Это легкоплавкие кристаллические вещества (оксофториды) или жидкость (оксохлорид). **Оксохлорид CrO_2Cl_2** (хлорид хромила) можно получить при взаимодействии газообразного хлороводорода с дихроматом калия или хромовым ангидридом, например:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl = 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O + 2KCl,$$
$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Образующуюся при этом красно-коричневую жидкость — хлорид хромила затем отгоняют ($T_{кип}$ = 117°C) для отделения от примеси исходных реагентов.

Хлорид хромила представляет собой **галогенангидрид**: действительно, взаимодействуя с H_2O, он гидролизуется, образуя не основание и кислоту, как при гидролизе соли, а две кислоты — хромовую и соляную:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl.$$

Правильнее записывать реакцию гидролиза хлорида хромила с учетом образования дихромовой кислоты:

$$2CrO_2Cl_2 + 3H_2O = H_2Cr_2O_7 + 4HCl,$$

так как в кислой среде хромат-ионы переходят в дихроматы. Таким образом, CrO_2Cl_2 ведет себя сходно с галогенидами элементов-неметаллов (например, как PCl_5 или $POCl_3$). Это неудиви-

тельно, поскольку и в других соединениях, где хром имеет степень окисления +6, он проявляет свойства, характерные для элементов-неметаллов (анионная функция и др.).

Действием серного ангидрида на хлорид хромила в среде хлорида сульфурила SO_2Cl_2 можно получить **оксосульфат хрома(VI)**, мгновенно разлагающийся водой также с образованием хромовых кислот:

$$CrO_2Cl_2 + 3SO_3 = CrO(SO_4)_2\downarrow + SO_2Cl_2,$$
(растворы в SO_2Cl_2)

$$CrO(SO_4)_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + H_2CrO_4$$

или

$$2CrO(SO_4)_2 + 5H_2O = 4H_2SO_4 + H_2Cr_2O_7$$

Почему хром(VI) образует только оксогалогениды, а не гексагалогениды CrX_6 (X = Cl÷I), например, $CrCl_6$? Можно было бы предположить, что влияют не только стерические препятствия, но и то, что хром(VI) и галогенид-ионы несовместимы, поэтому, вступая в контакт, они претерпевают окислительно-восстановительное взаимодействие $2CrCl_6 = 2CrCl_3 + 3Cl_2$.

Однако существование (см. табл. 6.7) оксохлорида хрома(VI) доказывает возможность вхождения галогенид-ионов в координационную сферу хрома(VI). Очевидно, стабилизация хрома(VI) в присутствии ионов Cl^- в CrO_2Cl_2 объясняется ковалентным характером взаимодействия Cr^{VI}—Cl. По-видимому, в результате переноса электронной плотности с ионов Cl^- на атом хрома(VI) резко уменьшается положительный заряд на атоме хрома, в отличие от того заряда, который сохранялся бы в ионном соединении, например в гипотетическом гексахлориде хрома $[Cr^{6+}(Cl^-)_6]$. Примеры такой стабилизации за счет переноса заряда с лиганда на центральный атом рассмотрены в разд. 3.5 (гексахлороцераты).

Хотя сосуществование в одном соединении хрома(VI) и галогенид-ионов вполне возможно (CrO_2Cl_2), рассмотренная выше реакция получения хлора взаимодействием $K_2Cr_2O_7$ с соляной кислотой свидетельствует, казалось бы, об обратном. Чтобы объяснить это противоречие, нужно учитывать разные механизмы внутримолекулярного (в CrO_2Cl_2) и межмолекулярного ($K_2Cr_2O_7$ + HCl) взаимодействия в этих системах: при внутримолекулярном взаимодействии происходит ковалентный контакт Cr^{VI} с ионом Cl^-, стабилизирующий эту систему. Таким образом, главной причиной невозможности синтеза $CrCl_6$ и других гексагалогенидов хрома(VI) являются не окислительно-восстановительные процессы, а стерические затруднения, возникающие при размещении шести атомов галогенов вокруг относительно маленького атома хрома. Действительно, состав высших галогенидов тяжелых аналогов хрома — молибдена и вольфрама — отвечает формулам (например, в случае хлоридов) $MoCl_5$ и WCl_6, что указывает на преодоление стерических препятствий по мере роста размера атомов эле-

ментов в 6-й группе, правда, надо отметить, что одновременно в ряду Cr—Mo—W повышается стабильность состояния $Э^{VI}$.

При нагревании хрома до 400°С под давлением фтора (350 атм.) образуется CrF_5 и в качестве побочного продукта — CrF_6. **Пентафторид CrF_5 можно получить** также взаимодействием CrO_3 и фтора при температуре выше 250°С:

$$2CrO_3 + 5F_2 = 2CrF_5 + 3O_2.$$

Тетрафторид хрома образуется при действии фтора (400—450°С) на металл или трифторид. Взаимодействием $CrCl_3$ и Cl_2 при 700°С можно получить **$CrCl_4$**, устойчивый только в газовой фазе. Галогениды хрома в степени окисления, большей чем +3, представляют собой гигроскопичные вещества, образующие при гидролизе **оксохлориды**.

Действием галогенов на металл при нагревании получают **тригалогениды**, а действием галогеноводородов — **дигалогениды хрома**, например:

$$2Cr + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CrCl_3, \quad Cr + 2HCl \xrightarrow{t^\circ} CrCl_2 + H_2.$$

Безводный $CrCl_3$ синтезируют нагреванием оксида хрома(III) с углеродом в токе хлора:

$$Cr_2O_3 + 3Cl_2 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2CrCl_3 + 3CO.$$

6.3.2.2. Галогениды молибдена и вольфрама

Известно большое число безводных галогенидов молибдена и вольфрама. Как видно из табл. 6.8, для галогенидов молибдена

Таблица 6.8. **Галогениды молибдена и вольфрама**

Э	$ЭX_6$	$ЭX_5$	$ЭX_4$	$ЭX_3$	$ЭX_2$
Mo	MoF_6, бесцветный	$(MoF_5)_4$, желтый	MoF_4, зеленый	MoF_3, желтый	
		$(MoCl_5)_2$, черный	$MoCl_4$, коричнево-красный	$MoCl_3$, красный	$MoCl_2$, желтый
			$MoBr_4$, черный	$MoBr_3$, черно-зеленый	$MoBr_2$, оранжевый
			MoI_4, черный	MoI_3, черный	MoI_2, черный
W	WF_6, бесцветный	WF_5	WF_4, красный		
	WCl_6, черно-фиолетовый	$(WCl_5)_2$, черно-зеленый	WCl_4, серо-коричневый	WCl_3, коричневый	WCl_2, серый
	WBr_6, сине-черный	WBr_5, коричневый	WBr_4, черный	WBr_3	WBr_2, сине-черный
			WI_4, черный	WI_3	WI_2, оранжевый

и вольфрама характерно углубление окраски при переходе от фторидов к иодидам, что можно объяснить усилением поляризационных взаимодействий в ряду F—I вследствие увеличения атомных радиусов галогенов.

Высшие галогениды $ЭX_6$ у молибдена, в отличие от вольфрама, образуются только в случае фтора. По-видимому, вокруг атома Mo может разместиться не больше пяти атомов хлора, поэтому при непосредственном взаимодействии металлических Mo и W с хлором получаются хлориды разного состава: $MoCl_5$ и WCl_6. Впрочем, пентахлорид $MoCl_5$ мономерен только в парáх (рыже-коричневого цвета). При конденсации паров образуется черное кристаллическое вещество, представляющее собой димер (два октаэдра $MoCl_6$ с общим ребром). В $(MoCl_5)_2$ мостиковые связи Mo—Cl длиннее (2,53 Å), чем концевые (2,25 Å), а также экваториальные (2,24 Å) и аксиальная (2,35 Å) связи в тетрагонально-пирамидальном мономере $MoCl_5$, что делает возможным размещение вокруг атома Mo шести атомов Cl, т. е. в $(MoCl_5)_2$ для молибдена реализуется КЧ = 6.

Низшие безводные галогениды Mo и W синтезируют из высших, действуя на них в тех или иных условиях водородом, металлом или другими восстановителями. Например, WCl_4 получают, восстанавливая WCl_6 алюминием:

$$WCl_6 \xrightarrow{Al,\ 225—475°C} WCl_4 \xrightarrow{500°C\ (диспропорционирование)} 1/3WCl_{2,\ тв} + 2/3WCl_5.$$

Дигалогениды $MoCl_2$ и WCl_2 имеют кластерное строение: содержащиеся в них шестиядерные кластеры $[Э_6Cl_8]^{4+}$ соединены друг с другом четырьмя экваториальными мостиковыми атомами хлора с образованием слоистой структуры $[Э_6Cl_8]Cl_4$. Строение фрагмента $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ представлено на рис. 6.4.

Расстояния Mo—Mo в структурном фрагменте $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ равны 2,61 Å, а Mo—Cl составляют 2,38—2,50 Å. Таким образом, расстояние Mo—Mo в шестиядерном кластере очень короткое, но еще короче оно в димерном кластере $[Mo_2Cl_8]^{4+}$ — всего 2,24 Å (атомы хлора находятся в углах почти правильного куба). Согласно методу МО, такое короткое расстояние Mo—Mo обусловлено четверной связью ($\sigma\pi^2\delta$). Напомним, что атомный радиус молибдена составляет 1,40 Å (см. табл. 6.1).

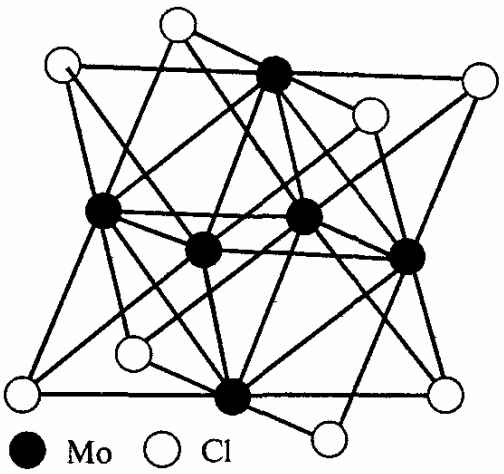


Рис. 6.4. Строение фрагмента $[Mo_6Cl_8]^{4+}$, входящего в состав $[Mo_6Cl_8(OH_4)(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$

Большинство **безводных галогенидов Mo и W** на влажном воздухе неустойчивы из-за гидролиза, они превращаются в оксогалогениды различного состава, например:

$$[MoCl_5]_2 + 2H_2O = 2MoOCl_3 + 4HCl.$$

Многие оксогалогениды способны сублимироваться при нагревании. *В водных растворах даже оксогалогениды типа MoO_2Cl_2 (галогениды молибденила)* можно получить *только в сильнокислых средах*:

$$H_2MoO_4 + 2HCl_{конц} = MoO_2Cl_2 + 2H_2O.$$

В случае H_2WO_4 реакция с $HCl_{конц}$ не идет из-за нерастворимости в воде вольфрамовой кислоты. Однако аналогичное молибденилхлориду соединение вольфрама все же можно получить действием газообразного HCl на WO_3:

$$WO_3 + 2HCl_{газ} = WO_2Cl_2 + H_2O.$$

Низшие галогениды Mo и W в водных средах неустойчивы, так как окисляются водой, например:

$$WCl_2 + 4H_2O = H_2WO_4 + 2H_2\uparrow + 2HCl.$$

6.3.2.3. Галогениды урана

Среди высших галогенидов урана — гексагалогенидов UF_6 и UCl_6, а также пентагалогенидов UF_5 и UCl_5 — наибольший интерес представляет **гексафторид UF_6**. Из летучих соединений урана оно наиболее доступно; давление пара UF_6 уже при 28°C составляет 115 мм рт. ст. Его бесцветные кристаллы плавятся при 641°C. Получают гексафторид урана действием молекулярного фтора или других фторокислителей на низшие фториды: $UF_4 + F_2 = UF_6$.

Гексафторид урана можно использовать как рабочее вещество при обогащении смеси изотопов урана изотопом $^{235}_{92}U$ методом термодиффузии. Кроме того, UF_6 проявляет свойства сильного фторокислителя и сильного фторирующего агента. Однако водой UF_6 быстро гидролизуется.

Известны все 4 **тетрагалогенида UX_4** и все 4 **тригалогенида UX_3**. Эти соединения не летучи, поскольку в отличие от высших галогенидов с молекулярной структурой имеют полимерное строение — содержат бесконечные цепочки —U—X—U—X—U—. Плохо растворимый гидратированный $UF_4 \cdot aq$ можно выделить осаждением из растворов:

$$UCl_4 + 4HF + nH_2O = UF_4 \cdot nH_2O\downarrow + 4HCl.$$

Безводный UF_4 (зеленого цвета) получают фторированием UO_2 каким-либо фторирующим агентом при 500—600°С. В воде безводный тетрафторид урана растворяется только в присутствии окислителей, переходя при этом в соединения уранила.

Трифторид UF_3 получают восстановлением при 900°С тетрафторида:

$$UF_4 + Al = UF_3 + AlF$$

или действием безводного фтороводорода на гидрид урана UH_3:

$$UH_3 + 3HF = UF_3 + 3H_2\uparrow.$$

Кристаллографические характеристики три- и тетрагалогенидов урана сопоставимы с таковыми для галогенидов лантана и лантанидов в соответствующих степенях окисления. В водных растворах галогениды урана гидролизуются, но в расплавах и в твердой фазе, а иногда и в растворах, если они содержат избыток ионов X^-, происходит образование вполне устойчивых к гидролизу галогенидных комплексов. Комплексы UF_5^-, UF_6^{2-}, UF_7^{3-}, UF_8^{4-} интересны тем, что доказывают возможность переменного состава координационной сферы урана(IV).

Стабилизация комплексообразованием позволяет работать с соединениями урана в мало для него характерной степени окисления +5. Так, темно-голубые растворы UF_5 в 48%-й HF лишь медленно окисляются на воздухе, изменяя окраску, поскольку происходит стабилизация U^V во фторидном КС состава UF_6^-.

Галогениды урана — обязательная составляющая набора соединений, используемых в технологии ядерного горючего (см. разд. 3.15).

6.3.3. Другие бинарные соединения

6.3.3.1. Гидриды

Хром, молибден и вольфрам не образуют водородных соединений из-за высокой прочности кристаллической структуры металлов и связей Э—Э, а не из-за слабости связей Э—Н. Впрочем, установлено, что электролитически очищенный хром поглощает водород в объемном отношении 10 : 1, однако вакуумирование приводит к полной потере водорода.

В отличие от легких аналогов по группе, металлический уран активно взаимодействует с водородом:

$$2U + 3H_2 = 2UH_3.$$

Синтез гидрида идет быстро при 250—300°С, а при более высокой температуре происходит его распад:

$$2UH_3 \overset{>350°C}{\rightleftharpoons} 2U + 3H_2.$$

При этом образуется мелкодисперсный уран, обладающий пирофорными свойствами, и очень чистый водород. Так как синтез и термолиз UH_3 протекают быстро и при умеренных температурах, эти реакции предложено использовать для очистки водорода.

6.3.3.2. Сульфиды

Сульфиды хрома CrS и Cr_2S_3 — черные, достаточно термически устойчивые соединения (обладающие полупроводниковыми свойствами), которые можно получить нагреванием при 1000°C стехиометрических количеств хрома и серы в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах:

$$Cr + S = CrS, \qquad 2Cr + 3S = Cr_2S_3.$$

Сульфид CrS можно также осадить из растворов солей хрома(II) действием сульфида аммония в условиях, исключающих окисление Cr^{II}:

$$CrCl_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4Cl + CrS\downarrow.$$

Сульфид Cr_2S_3 из водных растворов солей хрома(III) нельзя получить вследствие гидролиза (см. разд. 6.3.1.3). Его синтезируют действием осушенного сероводорода на безводный хлорид хрома(III) при 600—650°C:

$$2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl.$$

Сульфиды хрома другого состава (Cr_7S_8, Cr_5S_4) мало изучены.

Сульфиды молибдена и вольфрама $ЭS_2$ и $ЭS_3$ наиболее типичны, но описаны и Mo_2S_5, Mo_6S_8, Mo_9S_{11}, $Mo_{12}S_{14}$.

Дисульфиды $ЭS_2$ получают нагреванием стехиометрических количеств простых веществ в инертной атмосфере ($Э + 2S + ЭS_2$) или сплавлением $ЭO_3$ с избытком серы в присутствии поташа:

$$2ЭO_3 + 7S = 2ЭS_2 + 3SO_2.$$

Из сульфидов молибдена дисульфид MoS_2 наиболее термически устойчив; сульфиды другого состава переходят в MoS_2 при нагревании в вакууме. Неудивительно поэтому, что в природе молибден встречается преимущественно именно в виде минерала молибденита MoS_2. По-видимому, превращение $MoS_3 \rightarrow MoS_2$ можно рассматривать как результат переноса электронов с серы на молибден.

Дисульфид MoS_2 химически инертен и растворяется только при нагревании в кислотах, обладающих свойствами сильных окислителей (царская водка, $H_2SO_{4,\ конц}$). Сгорая в кислороде и хлоре, он превращается соответственно в MoO_3 и $MoCl_5$. Дисульфид молибдена имеет слоистую структуру: чередуются слои,

состоящие из шестичленных циклов, образованных серой и молибденом. Связь между слоями слабая, это объясняет сходство MoS_2 с графитом и свинцом, а также его "смазочные" свойства. Дисульфид молибдена используют в качестве компонента смазок в подшипниках скольжения, благодаря очень низкому коэффициенту трения.

Трисульфиды MoS_3 и WS_3 получают обычно в гидратированном состоянии, подкисляя растворы тиомолибдатов и тиовольфраматов $(ЩЭ)_2ЭS_4$, которые синтезируют действием сульфида калия или аммония на растворы соответственно молибдатов или вольфраматов $(ЩЭ)_2ЭO_4$. При этом происходит постепенное замещение атомов кислорода на атомы серы с появлением сначала желтой, а затем ярко-красной окраски растворов:

$$ЭO_4^{2-} \rightarrow ЭO_3S^{2-} \rightarrow ЭO_2S_2^{2-} \rightarrow ЭOS_3^{2-} \rightarrow ЭS_4^{2-}.$$

В ходе такого замещения среда должна поддерживаться щелочной. В кислой среде образуются коричневые осадки $ЭS_3$ и выделяется сероводород:

$$(ЩЭ)_2ЭS_4 + 2HCl = H_2S\uparrow + ЭS_3\downarrow + 2(ЩЭ)Cl.$$

Свежеосажденные трисульфиды $MoS_3 \cdot aq$ и $WS_3 \cdot aq$ легко растворяются в избытке $(NH_4)_2S$ с образованием тиосолей:

$$ЭS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2ЭS_4.$$

Интересно, что тиосоли Mo^{VI} образуются при добавлении к $ЭS_3$ меньшего количества $(NH_4)_2S$, чем тиосоли W^{VI}. Наоборот, осаждение $ЭS_3$ при подкислении растворов тиосолей происходит при более низкой кислотности в случае MoS_3. Это объясняют большей растворимостью WS_3, чем MoS_3. Разницу в условиях растворения и осаждения гидратированных трисульфидов Mo и W можно использовать для разделения смесей соединений молибдена и вольфрама.

6.3.3.3. Нитриды и карбиды

Нитриды ($Э_2N$ и ЭN) и карбиды ($C_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2, Mo_2C, W_2C и ЭС), как правило, получают взаимодействием простых веществ при высокой температуре в атмосфере инертного газа или водорода. Состав образующейся фазы определяется соотношением реагентов и температурой реакции. Нитриды можно синтезировать также нагреванием металла в аммиаке. Эти соединения (особенно Mo и W) тугоплавки и химически инертны. Так, температура плавления $Cr_{23}C_6 \approx 1900°C$ (с разложением), $MoC \approx 2700°C$, а $W_2C \approx 2800$ °C. Нитриды и карбиды элементов группы хрома

представляют собой фазы внедрения (атомы C и N занимают пустоты в структуре металлов), причем, нитриды и карбиды молибдена одинакового состава структурно близки. Твердость карбида вольфрама близка к твердости алмаза, поэтому его используют для изготовления режущей части резцов и буров.

6.3.3.4. Интерметаллиды

Элементы 6-й группы образуют интерметаллиды различного состава. Особо ценными являются продукты взаимодействия хрома, молибдена и вольфрама с железом с образованием феррохрома (содержание Cr 60—83%), ферромолибдена (содержание Mo $\geqslant$ 55%), ферровольфрама (содержание W 60—85%), используемые в черной металлургии для получения специальных сталей. В системах Fe—Э существуют "твердые растворы вычитания" и интерметаллиды (FeCr, Mo_6Fe_7, Mo_2Fe_7, W_6Fe_7 и WFe_2).

6.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 6-й группы

Элементы 6-й группы в различных степенях окисления образуют многочисленные КС. **Хром(II)** из-за относительно малого заряда и большого размера иона Cr^{2+} является относительно слабым комплексообразователем. Однако он образует как катионные, так и анионные КС. Примером **катионных комплексов** являются высокоспиновый $[Cr(dipy)_2(H_2O)_2]Cl_2$ и низкоспиновый (2 неспаренных электрона) $[Cr(dipy)_3]Br_2 \cdot 4H_2O$, **анионных** — высокоспиновые (ЩЭ)$[CrX_3]$, где анионы представляют собой цепи октаэдров с общими гранями, и низкоспиновый $K_4[Cr(CN)_6] \cdot 2H_2O$. Комплексообразование хрома(II) осложняется процессами окисления с переходом хрома(II) в хром(III), поскольку КС хрома(III) более устойчивы.

Хром(III) *относится к числу наиболее сильных (из известных) комплексообразователей.* Этому способствуют малый размер и высокий эффективный заряд иона Cr^{3+}, что обеспечивает большую электростатическую составляющую связи Cr^{III}—лиганд. Играет роль также удачная электронная конфигурация (с позиций ТКП — в октаэдрическом поле — $t_{2g}^3 e_g^0$), обеспечивающая высокую ЭСКП и способствующая (с позиций МВС) образованию хромом(III) прочных внутриорбитальных комплексов с гибридизованными d^2sp^3-орбиталями.

Хром способен образовывать КС практически со всеми известными лигандами. Однако прочность и соответственно значения констант устойчивости таких КС изменяются в широких пределах в зависимости от донорно-акцепторной силы лигандов, их геометрии, "мягкости" (т. е. поляризуемости), гибкости, дентатности.

Интересным является **триоксалатохромат(III) калия** $\mathbf{K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O}$, который можно получить взаимодействием дихромата калия с оксалатом калия и щавелевой кислотой:

$$K_2Cr_2O_7 + 2K_2C_2O_4 + 7H_2C_2O_4 = 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 7H_2O + 6CO_2.$$

Для кристаллического $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ характерен **плеохроизм** (от красного до сине-зеленого) — свойство анизотропных кристаллов проявлять различную окраску при рассмотрении их в белом свете в различных направлениях (например, в проходящем и отраженном свете).

Обычно КЧ хрома(III) в КС равно 6, координационный полиэдр — октаэдр или соединенные между собой октаэдры: $Cs_3[CrF_6]$, $Rb_2[CrF_5]$, $Cs_3[Cr_2Cl_9]$. В ионе $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ октаэдры $CrCl_6$ соединены общей гранью, т. е. три атома хлора являются мостиковыми. Значение эффективного магнитного момента (3,77 м.Б.) свидетельствует о наличии трех неспаренных электронов (сравнение этого иона с КС молибдена и вольфрама см. ниже).

Используемые на практике **хромокалиевые квасцы** $\mathbf{KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O}$, хотя и причисляются к КС, фактически представляют собой двойные соли, существующие только в твердой фазе и полностью диссоциирующие в растворе.

В водном растворе квасцов координация ионом Cr^{3+} анионов сульфата не обнаруживается. В старых учебниках предполагалось, что ионы SO_4^{2-} все же координируются хромом(III), по крайней мере в концентрированных растворах и в конденсированной фазе. В связи с этим квасцы относили к двойным солям, которые существуют как ассоциаты катиона с анионом только в твердой фазе. Позже, однако, стали рассматривать двойные соли, в том числе квасцы, как очень слабые комплексы, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах.

Окончательно было установлено, что квасцы — не сульфатные КС, когда методом рентгеноструктурного анализа было показано, что и в твердой фазе ионы Cr^{3+} не имеют непосредственного контакта с анионами SO_4^{2-}. Так, в узлах кристаллической структуры $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и изоморфных алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ находятся гидратированные ионы $[K(OH_2)_6]^+$, $[(Cr, Al)(OH_2)_6]^{3+}$, а также "свободные" анионы SO_4^{2-}. Таким образом, роль лиганда, составляющего координационную сферу, выполняет гидратная вода: $[K(OH_2)_6][Cr(OH_2)_6](SO_4)_2$.

В то же время не исключено, что структура квасцов возникает только в процессе создания кристаллов, а в концентрированных растворах непосредственный контакт $Cr^{3+}(Al^{3+})—SO_4^{2-}$ все же имеет место. В пользу этого предположения говорит тот факт, что ион SO_4^{2-} входит в состав основных солей $[Э^{III}(SO_4)_x(OH)_y(OH_2)_z]^{3-2x-y}$, образующихся при нейтрализации щелочью растворов сульфатов Al^{III} и Cr^{III}: это возможно лишь в том случае, если ион SO_4^{2-} находится в координационной сфере $Э^{III}$.

Хромокалиевые квасцы в лаборатории обычно **получают** восстановлением дихромата калия сернистым газом или спиртом в присутствии избытка серной кислоты:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 + 11H_2O = 2KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 + 17H_2O = 2KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow + 3C_2H_4O.$$

При этом надо поддерживать температуру раствора ниже 40°С. Выше 40°С раствор вместо фиолетового становится зеленым (изменяется состав внутренней сферы Cr^{3+}), и кристаллы квасцов не образуются.

Отмеченное здесь сходство Cr^{III} и Al^{III}, приводящее, в частности, к изоморфизму квасцов, проявляется в одинаковом строении и свойствах многих соединений Cr^{III} и Al^{III}. Поэтому, зная химию Cr^{III}, можно прогнозировать поведение Al^{III}. Сходство Cr^{III} и Al^{III} объясняется близкими размерами ионов (0,615 и 0,57 Å соответственно) и одинаковой плотностью положительного заряда у этих ионов.

Процессы гидролиза и комплексообразования в растворах по своей сути являются сопряженными, поскольку гидролитическому расщеплению H_2O под действием того или иного сильного поляризатора (в нашем случае иона Cr^{3+}) предшествует координация молекул воды, в нашем случае — образование гексаакваиона $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

Фиолетовая окраска соединений, содержащих октаэдрический гексаакваион $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, характерна для кристаллических квасцов, например $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, кристаллогидрата нитрата хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, сульфата $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, одной из модификаций $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. В то же время среди гидратированных солей хрома(III), как кристаллических, так и растворенных, много соединений, окрашенных в *зеленый цвет*. В частности, легко можно получить две разные по структуре зеленые модификации гексагидрата хлорного хрома. Если **фиолетовая модификация $CrCl_3 \cdot 6H_2O$** содержит октаэдрический внутрисферный гексаакваион $\mathbf{[Cr(OH_2)_6]^{3+}}$, и ионы Cl^- располагаются на внешней сфере, то **светло-зеленая модификация** имеет состав $\mathbf{[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O}$, а **темно-зеленые** кристаллы — $\mathbf{[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O}$, т. е. внутренняя координационная сфера хрома(III) в зеленых модификациях гексагидрата хлорного хрома построена иначе, чем в фиолетовой модификации. Такое явление называют *гидратной изомерией*: действительно, суммарный состав всех трех модификаций гексагидрата хлорного хрома одинаков, а строение различно. Естественно, что условия синтеза разных модификаций $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ неодинаковы.

В литературе описан и четвертый гидратный изомер, содержащий все три иона Cl^- во внутренней координационной сфере; он имеет **красную окраску** и строение, отвечающее формуле $\mathbf{[Cr(OH_2)_3Cl_3] \cdot 3H_2O}$. Получить этот изомер удалось методом ионообменной хроматографии, но изучен он в значительно меньшей степени, чем остальные три изомера.

Явление гидратной изомерии свидетельствует о кинетической заторможенности обмена лигандов в координационной сфере хрома(III). Если бы связи лигандов с Cr^{III} были лабильными, то происходило бы "усреднение" в распределении ионов Cl^- и H_2O между внутренней и внешней координационной сферой в $CrCl_3 \cdot 3H_2O$ и всегда получался бы один и тот же продукт. Если принять, что сила конкурирующих за вхождение в координационную сферу Cr^{3+} лигандов (H_2O и Cl^-) сопоставима, то наиболее вероятным было бы вхождение во внутреннюю координационную сферу одинакового числа молекул H_2O и ионов Cl^-. Возможность закрепления различного числа конкурирующих лигандов во внутренней сфере комплекса свидетельствует об инертности к обмену связей $Cr^{III}—OH_2$ и $Cr^{III}—Cl^-$. Именно **кинетическая инертность**, характерная для соединений со значительным ковалентным вкладом в химическую связь, делает возможной гидратную и другие виды изомерии (см. разд. 8—10.10.2).

В случае хрома(III) за изомеризацией в растворе легко проследить, в отличие, например, от систем с алюминием(III), поскольку соединения хрома(III) всегда окрашены, а цвет гидратных изомеров неодинаков. Так, если растворить в воде фиолетовый изомер гексагидрата хлорного хрома, то в первый момент раствор будет иметь фиолетовую окраску. Однако со временем, и быстрее при нагревании, он становится зелено-фиолетовым, поскольку устанавливается равновесие между фиолетовой и зеленой формами. Такое же равновесное состояние, определяемое соотношением констант устойчивости комплексов $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$ и $[Cr(OH_2)_3Cl_3]^0$, имеет раствор, полученный растворением зеленых гидратных изомеров хлорного хрома, — он тоже со временем приобретает зелено-фиолетовую окраску, т. е. в нем появляется примесь фиолетового $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

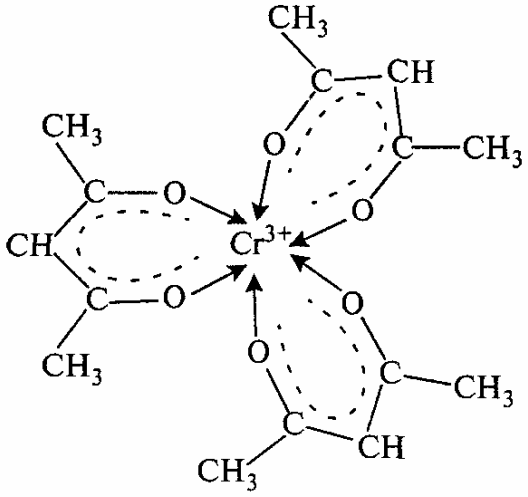
Строго говоря, если рассматривать гидратные изомеры хлорного хрома как КС, эти (взятые в квадратные скобки) формы не являются изомерами: состав их внутренней координационной сферы различен. Однако если обсуждать суммарный состав кристаллогидратов хлорного хрома, учитывать и внутреннюю и внешнюю сферу, то их отнесение к изомерам правомерно.

Как уже упоминалось, хром(III) образует КС практически со всеми известными лигандами. Например, причиной неполного осаждения $Cr(OH)_3 \cdot aq$ из водного раствора солей хрома аммиаком является образование побочных продуктов — **аммиакатов хрома** (раствор малинового цвета) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ или разнолигандных гидроксоаммиачных комплексов переменного состава (в зависимости от мольных соотношений реагентов) $[Cr(OH)_{6-x}(NH_3)_x]^{3-6+x}$.

Комплексом является и **оксоацетат хрома(III)** $\mathbf{[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]CH_3COO \cdot \mathit{n}H_2O}$. В его катионе вдоль каждой стороны треугольника $[OCr_3]$ расположены по две мостиковые ацетатные группы, а каждая молекула воды координируется

атомом хрома. Таким образом, из центрального атома кислорода, четырех атомов кислорода четырех CH_3COO^--групп и атома кислорода молекулы воды образуется октаэдрическое окружение каждого атома хрома(III).

Среди комплексных соединений хрома(III) практический интерес представляет сублимирующийся при нагревании до ~200°C трисацетилацетонат $Cr(AcAc)_3$ XXIV, содержащий три шестичленных хелатных цикла. Вокруг иона Cr^{3+} образуется координационный полиэдр, представляющий собой малоискаженный кислородный октаэдр.



XXIV

Хотя химические связи хрома(III) имеют существенно ковалентный характер (наряду с ионным вкладом), летучесть его β-дикетонатов, в частности трисацетилацетоната, определяется не ковалентным характером связи хрома(III) с лигандом, а слабым межмолекулярным взаимодействием в этом соединении, поскольку ионная составляющая молекулы сосредоточена в ее центре, а наружная часть молекулы является углеводородной, что и обусловливает слабость межмолекулярных контактов. Летучесть ацетилацетоната и других β-дикетонатов хрома(III) позволяет использовать эти соединения для газовой хроматографии, фракционной сублимации и газофазного нанесения оксидных и металлических хромовых покрытий.

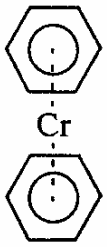
КС **хрома в более высоких степенях окисления** гораздо менее устойчивы и не так разнообразны, как для хрома(III). Известны фторидные комплексы $Cs[Cr^{IV}F_5]$, $Cs_2[Cr^{IV}F_6]$ и $Cs[Cr^{V}F_6]$, последний очень гигроскопичен. Комплексообразованию хрома(VI) мешают не только его сильные окислительные свойства (многие лиганды окисляются), но и то обстоятельство, что атом хрома(VI) обычно экранирован ковалентно связанными с ним атомами кислорода, например, в хромат-ионе CrO_4^{2-}. Лигандам трудно преодолеть конкуренцию кислорода, являющегося по сути одним из самых "мощных" лигандов, и вытеснить его из координационной сферы хрома.

Хром в нулевой степени окисления содержится в карбониле $Cr(CO)_6$. Однако метод рентгеноэлектронной спектроскопии ре-

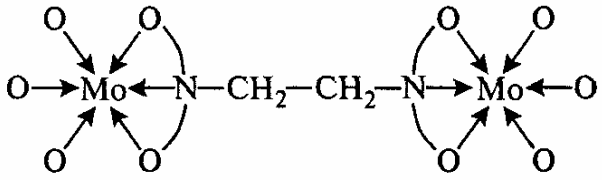
гистрирует на атоме хрома в этом соединении значительный положительный заряд, который даже выше, чем на атоме хрома в Cr_2O_3, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ и в трисацетилацетонате хрома(III). Таким образом, химическая связь Cr—CO в $Cr(CO)_6$ содержит одновременно ионный и ковалентный вклад, причем преобладает перенос электронной плотности с хрома на оксид углерода (π-дативное взаимодействие).

Другое интересное соединение хрома — **дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$**. Здесь также степень окисления хрома равна нулю. Дибензолхром относится к числу *металлоорганических соединений (имеется связь металл—углерод)*. Впервые это соединение было получено полвека назад взаимодействием $CrCl_3$ с реактивом Гриньяра C_6H_5MgBr. После кислотного гидролиза продукта получался бензольный раствор желтого цвета, из которого были выделены темно-коричневые кристаллы $Cr(C_6H_6)_2$. Другой способ синтеза дибензолхрома — реакция безводного $CrCl_3$ с бензолом в присутствии алюминиевой пудры, которая играет роль восстановителя хрома(III) и акцептора атомов хлора из $CrCl_3$. В эту же систему вводят безводный $AlCl_3$ в качестве катализатора.

Дибензолхром имеет строение сандвича XXV.



XXV



XXVI

Все расстояния Cr—C в дибензолхроме одинаковы. Каждый атом углерода бензола имеет p_z-орбиталь, перпендикулярную плоскости бензольного кольца. Из этих орбиталей в каждом бензольном кольце образуются 3 связывающих и 3 разрыхляющих МО, имеющих π-симметрию. Связь металл—лиганд осуществляется за счет перекрывания заполненных МО бензола с незаполненными АО хрома; одновременно заполненные АО хрома взаимодействуют с вакантными орбиталями бензола. Способ образования химической связи здесь тот же, что и в ферроцене (см. разд. 8—10.5). Однако, несмотря на изоэлектронность бензола и циклопентадиенильного радикала $\cdot C_5H_5$, химическая связь в ферроцене $Fe(C_5H_5)_2$ все же прочнее, чем в дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$.

Карбонил хрома и дибензолхром представляют не только теоретический, но и практический интерес. Такие соединения подобны органическим: они хорошо растворяются в некоторых органических растворителях и, имея молекулярную структуру, обладают при невысоких температурах значительным давлением пара. Последнее обусловливает их использование при химическом осаждении из пара металлоорганических соединений (метод *MOCVD*) для получения металлических покрытий. Газофазное

покрытие металлических изделий тонкими пленками хрома принципиально улучшает их качество. Особенно эффективен метод *MOCVD* для металлизации изделий со сложной поверхностью, а также для хромирования внутренней поверхности изделий, например труб различного диаметра.

Структурным аналогом ферроцена является **хромоцен** $\mathbf{Cr(C_5H_5)_2}$ — красные кристаллы, окисляющиеся на воздухе. Известны зеленое кристаллическое вещество $[Cr(C_5H_5)_2]^+X^-$ и неустойчивые оранжевые кристаллы $K_3[Cr(C_2H)_6]$, также являющиеся металлоорганическими соединениями.

Кроме простейшего карбонила $Cr(CO)_6$, получены анионные комплексы хрома, содержащие CO в качестве лиганда ($Na_2[Cr(CO)_5]$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$), а также смешанно-лигандные комплексы, например $Cr(CO)_3(C_6H_6)$, $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$.

Синтезированы и изучены комплексы **Mo и W во всех степенях окисления (от 0 до +6)**. В этих соединениях Mo^{VI} и W^{VI} содержатся, как правило, в виде оксогрупп (Mo, W)O_n^{6-2n}. Такие группы есть в π-комплексах, например, $(\pi\text{-}C_5H_5)MoO_2Cl_2$, а также в комплексонатах типа $Na_4[(MoO_3)_2ЭДТА] \cdot 8H_2O$; строение последнего передает формула XXVI.

Оксогруппы часто бывают объединены в димер оксомостиком. Группировка $MoO_2—O—MoO_2$ присутствует, например, в оксалате $K_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$.

Таким образом, связь Mo и W с кислородом, характерную для молибдатов и вольфраматов, не удается разрушить даже самыми мощными полидентатными лигандами типа комплексонов. Специфика комплексообразования Mo^{VI} и W^{VI} состоит в том, что в состав комплексов входят не ионы Mo^{6+} или W^{6+}, а оксокатионы MoO_2^{2+} (WO_2^{2+}) или даже ангидриды MoO_3 (WO_3). Естественно, что КС, в которых кислород оксогрупп в значительной мере "гасит" акцепторные возможности Mo^{VI} или W^{VI}, являются неустойчивыми.

По мере уменьшения числа кислородных атомов, окружающих атомы Mo и W в оксокатионах (или оксоанионах), комплексообразующая способность молибдена и вольфрама возрастает, что возможно только при уменьшении степени окисления Mo и W, так как при этом одновременно растет эффективный положительный заряд на атомах Mo и W, а также ионная составляющая связи (Mo, W)—лиганд. Поэтому можно априори ожидать, что наиболее прочными будут комплексы Mo^{III} и W^{III}.

Действительно, как мы уже видели на примере ванадия и хрома, именно катионы $Э^{3+}$ являются самыми сильными комплексообразователями. Однако состояние Mo^{III} и W^{III} (и другие состояния Mo и W со степенями окисления меньше, чем +6), нестабильно в окислительно-восстановительном отношении. Кроме того, растет склонность КС к гидролизу. Все это затрудняет про-

ведение исследований, а также применение таких соединений Mo и W. Небольшое число "низковалентных" комплексов Mo и W все же получено, но комплексообразование этих элементов нельзя сравнить по многообразию и практической значимости с таковым у хрома, меди (см. разд. 11.4), железа (см. разд. 8—10.4).

Синтезировано большое число галогенидных комплексов молибдена и вольфрама, в которых КЧ металла равно или больше КЧ хрома. Так, описаны $Rb[Э^{VI}F_7]$, $K_2[Э^{VI}F_8]$, $Na[Э^{V}F_6]$, $K_3[Э^{V}F_8]$, $K_2[Э^{IV}Cl_6]$, $K_3[Mo^{III}F_6]$, $K_3[Э_2^{III}Cl_9]$ и др.

Интересно, что в отличие от $[Cr_2^{III}Cl_9]^{3-}$ аналогичные по составу КС молибдена(III) и вольфрама(III) являются диамагнитными кластерными образованиями. Наличие связи металл—металл стабилизирует их валентное состояние и приводит к заметному уменьшению расстояния Э—Э, несмотря на то что размеры атомов Mo и W больше, чем у хрома. В случае $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ длина связи Cr—Cr равна 3,10 Å, в $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ длина связи Mo—Mo составляет 2,65 Å, а в $[W_2Cl_9]^{3-}$ расстояние W—W равно 2,40 Å, что гораздо меньше, чем такое же расстояние в металлическом вольфраме (2,80 Å). Это обусловлено тем, что более удаленные от атомного ядра и более рыхлые $4d$- или $5d$-орбитали соседних атомов Mo или W соответственно, содержащие по одному электрону, перекрываются, образуя тройную ковалентную связь. Именно поэтому эти комплексы диамагнитны.

Синтез комплексных соединений Mo^{III} проводят обычно путем восстановления (часто электрохимического) молибдатов. Если восстановление Mo^{VI} вести в солянокислой среде, образуется комплекс $[MoCl_6]^{3-}$, придающий раствору красный цвет. При введении бидентатных азотдонорных лигандов, например *орто*-фенантролина (phen) и α, α′-дипиридила (dipy), получают комплексы $[Mo(phen)_3]Cl_3$ и $[Mo(dipy)_3]Cl_3$, более устойчивые к окислению, чем исходный хлоридный комплекс. Стабилизирующее действие phen и dipy на катионы элементов-металлов в низких степенях окисления *объясняется акцепторной способностью этих лигандов.*

Аналогичный эффект возникает и при синтезе комплексов с еще более низкими степенями окисления Mo и W, равными 0, +1, +2, если используются лиганды, обладающие π-акцепторными свойствами, к числу которых относятся CO, CN^-, NO^+ и др. Так, получены комплексы $K_4[Mo^{I}(CN)_5(NO)]$ и $[Mo^0(NO^+)_2(Cl^-)_2L_2^0]$.

Комплексные соединения Mo^{II} и W^{II}, например такие, как $(\pi\text{-}C_5H_5)(Mo, W)(CO)_3R$, где R = Cl, H, CH_3 и т. д., синтезируют из гексакарбонилов $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$. Последние сами по себе можно рассматривать как вещества, в которых комплексообразованием стабилизируются атомы элементов в нулевой степени окисления.

Другой способ стабилизации Mo и W в низших степенях окисления — это получение соединений кластерного типа со связями

Mo—Mo или W—W. К их числу относится **ацетат молибдена** $\mathbf{Mo^{II}(CH_3COO)_2}$, который, как и производные других карбоновых кислот, получают действием соответствующих кислот на $Mo(CO)_6$. Соли карбоновых кислот — карбоксилаты Mo^{II} — очень устойчивы, несмотря на нехарактерную для молибдена низкую степень окисления +2. Так, $Mo(CH_3COO)_2$ сублимируется без разложения при 300°С, что указывает на его термическую стабильность. Установлено димерное строение $[Mo(CH_3COO)_2]_2$. Все карбоксильные группы являются бидентатными мостиковыми, а расстояние Mo—Mo в димере короткое, что позволяет говорить о кластерной связи Mo—Mo в этом соединении, которая и стабилизирует Mo^{II}.

Молибден и вольфрам образуют и **π-комплексы с бензолом**, аналогичные дибензолхрому, а также МОС — производные углеводородов типа циклопентадиена.

Все сказанное подтверждает, что **Mo** и **W** *не являются типичными комплексообразователями*: их комплексы нестабильны термодинамически из-за конкурирующих реакций образования кислородных соединений типа $ЭO_4^{2-}$ (для высоких степеней окисления) или процессов окисления (для низких степеней окисления). Хром, в отличие от Mo и W, является одним из самых сильных комплексообразователей, поскольку он в окислительно-восстановительном отношении наиболее стабилен именно в степени окисления +3, для которой характерны прочные комплексы с ионно-ковалентным типом связи металл—лиганд.

В КС в значительной степени стабилизируются **Mo и W в степенях окисления +4 и +5**. Так, существуют октацианиды $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ и $[Mo^{V}(CN)_8]^{3-}$. Устойчивы также соответствующие фторидные комплексы. Для Mo^V и W^V их получают из гексакарбонилов по следующей реакции:

$$(W, Mo)(CO)_6 + (ЩЭ)I + IF_5 \rightarrow (ЩЭ)(W, Mo)F_6 + 6CO + НП,$$

где НП — неидентифицированные продукты.

Получены также комплексонаты Mo^V, например оранжево-красный комплекс с H_4ЭДТА.

Исходя из самых общих соображений, можно предположить, что уран будет проявлять наиболее сильное комплексообразующее действие, находясь в форме катионов U^{4+} и U^{3+}, а катион уранила UO_2^{2+} в КС с ионным типом связи будет более слабым комплексообразователем. Такой прогноз, однако, не согласуется со способностью соответствующих соединений урана к гидролизу, хотя гидролиз и комплексообразование — связанные процессы: гидролизуется сильнее всего U^{4+}, затем следует UO_2^{2+} и затем U^{3+}. Однако константы устойчивости сходных по составу КС урана в разных степенях окисления различаются не слишком сильно. Так, координация хлорид-иона катионами U^{4+} и UO_2^{2+} характе-

ризуется $K_{уст}$, равными 1,21 и 0,88 соответственно. Взаимодействию тех же катионов с сульфат-ионами отвечают константы, различающиеся только на порядок: $7{,}4 \cdot 10^3$ и $7{,}1 \cdot 10^2$ соответственно.

Несмотря на низкую устойчивость КС урана, образованных монодентатными лигандами, эти соединения играют важную роль в технологии, например, используются уранилсульфаты и уранилнитраты при концентрировании растворов урана (см. разд. 6.5). При отделении урана от тория уран(IV) переводят в карбонатный комплекс:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[UO_2(CO_3)_2] + 2NH_4NO_3.$$

Он мало устойчив, но его образование позволяет сохранить уран в щелочном растворе, тогда как торий в тех же условиях выпадает в осадок в виде плохо растворимого гидроксида $Th(OH)_4$, и это решает задачу отделения его от урана.

Судя по устойчивости КС урана с монодентатными лигандами, они существуют за счет только ионного взаимодействия металл—лиганд: ковалентный вклад существенно увеличил бы их прочность. Для повышения устойчивости КС надо монодентатные лиганды заменить на полидентатные, чтобы комплексы имели хелатное строение. Действительно, $K_{уст}$ этилендиаминтетраацетата уранила довольно велика ($\lg K_{уст} = 9{,}5$). Еще более прочными являются комплексонаты урана(IV) — в зависимости от дентатности комплексона $K_{уст}$ изменяются в интервале 10^{20}—10^{30}.

Достаточно устойчивы и летучи КС урана (в различных степенях окисления) с β-дикетонами. В частности, ацетилацетонат уранила достаточно термически устойчив, чтобы его можно было использовать для очистки препаратов урана от примесей в режиме вакуумной сублимации. Летучестью обладают и МОС урана, в частности, производные циклопентадиена.

Обычно КС уранила окрашены в желтый цвет, характерный для солей урана(VI). Это говорит о сохранении в КС электронного состояния урана, стабилизированного в уранильном ионе. Для КС урана(IV) характерно зеленое окрашивание, свойственное большинству его бинарных соединений. Все это указывает на ионный характер КС урана. Однако в π-комплексах урана, например, в ураноцене, судя по его красной окраске, иной тип связи, существенно отклоняющийся от чисто ионного.

6.5. Промышленное получение металлических хрома, молибдена, вольфрама и урана

Металлический хром получают из природного хромистого железняка. Так как для легирования сталей применяют не высоко-

чистый хром, а более дешевый феррохром (сплав Cr и Fe), большую часть добываемого хромита восстанавливают углеродом:

$$FeCr_2O_4 + 4C \xrightarrow{t^\circ} Fe + 2Cr + 4CO.$$

Чистый хром (в индивидуальном состоянии) получают по следующей схеме:

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \xrightarrow{t^\circ} 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2,$$
$$2Na_2CrO_4 + 2H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHSO_4 + H_2O,$$
$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO.$$

Первая стадия этого варианта технологического передела хромистого железняка представляет собой окислительное плавление хромита в щелочной среде. При этом железо переходит в водонерастворимую форму (Fe_2O_3), а хромит — в хромат, хорошо растворимый в воде. Растворение полученного спёка в кислой среде (вторая стадия схемы) переводит хромат в дихромат, железо в форме частично гидратированного оксида остается в осадке. Целесообразность операции $Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7$ обусловлена тем, что дихроматы, как правило, кристаллизуются лучше, чем хроматы.

Иногда на этой стадии в реакционную смесь добавляют KCl с тем, чтобы получить в виде кристаллов не $Na_2Cr_2O_7$, а $K_2Cr_2O_7$, поскольку дихромат калия менее растворим и дает хорошо образованные, быстро отфильтровывающиеся кристаллы, что позволяет провести дополнительную очистку препаратов хрома Возникает вопрос нельзя ли уже на первой стадии вводить в систему не карбонат натрия, а соединения калия, например, поташ? Оказывается, это экономически не целесообразно, так как K_2CO_3 намного дороже, чем сода и KCl· такая замена сильно удорожила бы производство хрома

Далее следует стадия восстановления хрома(VI) до хрома(III), чаще всего — до Cr_2O_3 (см. разд. 6.3.1.3).

Металлический хром получают электролизом растворов солей Cr^{III} или алюмотермическим восстановлением оксида хрома(III):

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr.$$

Этот способ дает все еще "технически чистый" хром, т. е. содержащий много примесей, поэтому его дополнительно очищают перегонкой в вакууме или электролитическим путем.

Для производства металлических Mo и W промышленное значение имеют минералы молибденит MoS_2 и шеелит $CaWO_4$. Поскольку содержащие их руды очень бедны Mo и W, проводится обогащение руд, чаще всего флотацией.

Для получения молибдена обогащенную молибденовую руду (до 70% MoS_2) обжигают:

$$2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{600-700^\circ C} 2MoO_3 + 4SO_2.$$

Затем MoO_3 очищают возгонкой (900—1100 °С) и для дальнейшей очистки растворяют в водном растворе аммиака (образуется парамолибдат аммония):

$$7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}.$$

Раствор парамолибдата (гептамолибдата) аммония подкисляют и выделяют осадок молибденовой кислоты:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HCl + 4H_2O = 7H_2MoO_4\downarrow + 6NH_4Cl.$$

Термолизом парамолибдата аммония или молибденовой кислоты в присутствии кислорода получают молибденовый ангидрид MoO_3 высокой чистоты, пригодный для производства металлического молибдена:

$$2(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 9O_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 14MoO_3 + 6N_2 + 24H_2O,$$

$$H_2MoO_4 \xrightleftharpoons{t^\circ} MoO_3 + H_2O$$

(в отсутствие кислорода образуются соединения Mo в более низкой степени окисления).

Для **получения металлического вольфрама** используют сходную процедуру применительно к шеелиту, но на первой стадии руду вскрывают спеканием с содой:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \xrightleftharpoons{t^\circ} Na_2WO_4 + CO_2 + CaO.$$

Образовавшийся вольфрамат натрия выщелачивают водой и затем осаждают вольфрамовую кислоту:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Дальнейшая переработка сводится к очистке путем переосаждения в виде паравольфрамата аммония:

$$12H_2WO_4 + 10NH_3 + 4H_2O = (NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O.$$

Последующий термолиз при 600—800°С приводит к образованию вольфрамового ангидрида (достаточно высокой чистоты):

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O$$

или

$$(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O = 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2O$$

(как и в случае молибдена, необходимо присутствие O_2).

Завершающая стадия **получения металлических Mo и W** состоит в восстановлении водородом MoO_3 и WO_3. Другие восстановители (C, Si, Al и др.) менее эффективны, поскольку загрязняют металл примесями карбидов, силицидов, интерметаллических соединений.

При восстановлении водородом Mo и W получаются в виде порошка. Поскольку температура плавления Mo и W очень высока, процедуру сплавления заменяют специальными приемами **порошковой металлургии**. Компактные образцы металла, пригодные, в частности, для вытягивания из них проволоки, изготовляют, прессуя порошок Mo и W в виде "штабиков" — стержней, которые затем нагревают в атмосфере водорода электрическим током. В результате происходит спекание порошка, и теперь металл можно ковать и протягивать через фильеры для производства проволоки. Особочистые Mo и W получают восстановлением водородом гексафторидов $ЭF_6$. Если необходимы крупнокристаллические образцы Mo и W, то порошкообразный металл плавят в вакууме, воздействуя на него электронным лучом.

Чтобы **получить металлический уран**, предварительно обогащенную урановую руду, в частности, урановую смоляную руду (см. табл. 6.3), обрабатывают минеральными кислотами для перевеления урана в раствор. Чтобы окислить присутствующий в "смолке" уран(IV) в присутствии H_2SO_4, в систему вводят в качестве окислителя MnO_2:

$$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O,$$
$$UO_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = UO_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O.$$

В результате весь уран оказывается в растворе в виде уранилсульфата. Так как при переработке руды используют, как правило, избыток серной кислоты, в растворе образуются сульфатные комплексы состава $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Концентрирование и очистку соединений урана из растворов, полученных при вскрытии руды, проводят *методами жидкостной экстракции* или *ионного обмена*. При этом применяют противоточные колонны (подвижная фаза — экстрагент или водная суспензия ионита) с тем, чтобы была возможна обработка экстрагентом или ионитом "неосветвленной пульпы" — взвеси, получаемой при выщелачивании продуктов вскрытия руды.

В качестве ионообменных материалов обычно используют анионообменные смолы, которые поглощают сульфатные анионные комплексы уранила из разбавленного раствора, содержащегося в пульпе. Примесные катионы, например, РЗЭ(III), не сорбируются и уходят из системы. Анионит, поглотивший уранилсульфатные анионные комплексы, подвергают действию десорбирующего раствора, например, серной кислоты. В результате на выходе из ионообменной колонны получают раствор уранилсульфата, на несколько порядков более концентрированный по содержанию урана, чем исходная пульпа.

Если для концентрирования используют метод экстракции, то в качестве экстрагента чаще всего применяют керосиновый раствор трибутилфосфата (см. разд. 3.8.4), а уран вводят в экстрактор в виде раствора уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$. Для полу-

чения такого раствора урановую руду обрабатывают азотной кислотой. Варьируя условия экстракции, можно не только сконцентрировать уран в растворе, но и освободить его от многих примесей. В частности, для получения ядерного горючего необходимо отделение урана от РЗЭ, имеющих большое сечение захвата нейтронов, что делает их примесь несовместимой с цепной реакцией распада урана.

Из очищенных растворов солей уранила тем или иным способом получают оксиды урана. Например, при термолизе уранилнитрата образуется смесь оксидов U_3O_8 и UO_2. Ее обрабатывают водородом и получают индивидуальный диоксид урана UO_2, который используют для изготовления ТВЭЛов или перерабатывают в металлический уран или в карбид урана, также применяемые для заполнения ТВЭЛов.

Переработку в металлический уран ведут путем металлотермического восстановления предварительно получаемого тетрафторида урана:

$$UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O,$$

$$UF_4 + 2Mg = 2MgF_2 + U \quad \text{или} \quad UF_4 + 2Ca = 2CaF_2 + U.$$

Магний как восстановитель менее эффективен, чем кальций, но примесь магния легче удалить из металлического урана путем вакуумной отгонки, так как магний более летуч, чем кальций. Иногда для получения металлического урана используют электролиз расплава фторидных комплексов урана, например $K[UF_5]$.

6.6. Биологическая роль элементов 6-й группы

Содержание хрома, молибдена, вольфрама и урана в природе невелико (см. табл. 6.3). Хром является примесным микроэлементом, постоянно содержащимся в организме, молибден относится к жизненно необходимым незаменимым элементам, а вольфрам — примесный микроэлемент, в крайне малых количествах обнаруженный в организме человека и животных. Уран — радиоактивный элемент, попадание которого в живые организмы весьма опасно.

В растениях и животных хром и молибден содержатся практически в одинаковых количествах: хрома — 10^{-4}—10^{-3}%, молибдена — 10^{-5}—10^{-4}%. В организме человека содержание хрома колеблется в пределах 10^{-6}—10^{-3}%, молибдена — в пределах 10^{-7}—10^{-4}%.

Хром. Содержание хрома в организме взрослого человека достигает 6 мг. Если хрома в организме больше, то он становится опасным. Однако хром полезен пожилым людям, организм которых плохо усваивает углеводы: хром усиливает процессы обмена углеводов. Кроме того, при дефиците хрома в организме повышается уровень холестерина и сахара. Беременным женщинам, кормящим матерям, больным диабетом и людям старше 45 лет, а также выздоравливающим после переломов рекомендуется дополнить диету хромом — употреблять пивные дрожжи и печень, содержащие много хрома, хотя бы раз в неделю или ежедневно есть картофель, сваренный в кожуре, свежие овощи.

Повышенное содержание хрома в воздухе промышленных районов (если на предприятиях отсутствует хорошая пылеулавливающая система) приводит к заболеванию людей астмой и раком легких.

Молибден. Хотя молибден относится к тяжелым элементам-металлам, он входит в число десяти жизненно необходимых, незаменимых микроэлементов. Из тяжелых металлов природа выбрала только молибден для осуществления важнейших жизненных процессов. Среди причин, обусловливающих такой выбор, можно назвать способность молибдена принимать участие в биохимических процессах в различных степенях окисления, а также большое сродство к кислороду с образованием устойчивых оксокомплексов. Эти свойства молибдена важны, поскольку большинство реакций, катализируемых молибденсодержащими ферментами, включают перенос атома кислорода.

В биологических системах молибден в основном образует связи с карбоксильными группами или гидроксильными группами остатков тирозина и серина.

Известно семь молибденсодержащих ферментов: ксантиноксидаза, ксантиндегидрогеназа, альдегидоксидаза, сульфитоксидаза, нитрогеназа, нитратредуктаза, нитритредуктаза. Ксантиноксидаза катализирует окисление ксантина в мочевую кислоту. Альдегидоксидаза ускоряет окисление кислородом альдегидов. Сульфитоксидаза катализирует окисление сульфита до сульфата. В ходе ферментативных реакций молибден(VI) восстанавливается сначала до степени окисления +5, потом до +4. Обычно молибден способствует отщеплению электронов и протонов от субстрата HR, например ксантина. При этом образуется связь Mo с атомами азота и кислорода субстрата.

В растениях молибденсодержащие ферменты (нитрогеназа) катализируют превращение молекулярного азота в аммиак и другие азотсодержащие продукты. Особенно положительно влияет молибден на урожай бобовых (клубеньковые бактерии) и зерновых культур.

Вольфрам. В ничтожных количествах вольфрам присутствует в организмах человека и животных, но его биологическая роль еще не установлена.

Уран и продукты его распада являются радиоактивными, что требует особых мер предосторожности при работе с ними.

ГЛАВА 7

7-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА МАРГАНЦА

7.1. Общая характеристика

7.1.1. Положение в Периодической системе

В 7-ю группу ПС входят марганец $_{25}$Mn, технеций $_{43}$Tc, рений $_{75}$Re и борий $_{107}$Bh. В табл. 7.1 представлены важнейшие характеристики марганца, технеция и рения (борий практически не изучен). Эти элементы относятся к числу переходных, поскольку их валентные электроны расположены на $(n-1)d$- и ns-подуровнях.

Из табл. 7.1 видно, что радиус атомов и ионов сильно возрастает при переходе от Mn к Tc, а затем его рост резко замедляется при переходе к Re (эффект лантанидного сжатия). Поэтому соединения Tc и Re проявляют больше сходства, чем соединения Mn и Tc. Однако проблемы разделения соединений Tc и Re (как в 4-й и 5-й группах для Zr—Hf и Nb—Ta соответственно) не возникает: технеций в природе практически отсутствует и является первым искусственно полученным химическим элементом.

7.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Семь валентных электронов элементов 7-й группы расположены на двух оболочках: $(n-1)d$ и ns. Поскольку на первой электронной $(n-1)d$-оболочке нейтрального атома находятся 5 электронов, т. е. она наполовину заполнена, этот подуровень очень устойчив. Казалось бы, основное валентное состояние элементов седьмой группы должно соответствовать степени окисления +2. Однако такая степень окисления, соответствующая потере нейтральным атомом только двух ns-электронов и переходу $Э^0$ в состояние $Э^{2+}$, характерна лишь для марганца. Его тяжелые аналоги в своих гетероатомных соединениях проявляют более высокую степень окисления, прежде всего +7. Соединения марганца(VII), как показывает диаграмма Латимера (pH = 0), также существуют, но в отличие от таких же произ-

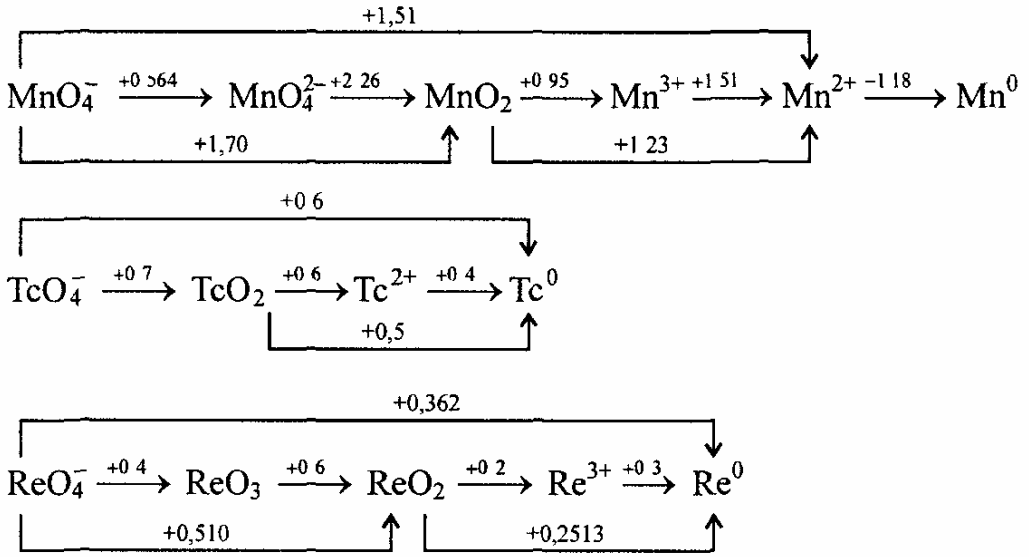
Таблица 7.1. **Важнейшие характеристики элементов 7-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å			Потенциалы ионизации, ЭВ							Электроотрицательность	Степень окисления
			$Э^0$	$Э^{4+}$ (КЧ = 6)	$Э^{7+}$ (КЧ = 4)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$	$ПИ_6$	$ПИ_7$		
$_{25}Mn$	54,93805	$3s^23p^63d^54s^2$	1,30	0,54	0,26	7,44	15,64	23,3	51,2	72,4	95	119	1,60	0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7
$_{43}Tc$	97,9072**	$4s^24p^64d^5s^2$	1,36	0,64	0,37	7,28	15,26	29,3	43,5	59,2	76	94	1,36	0, (+3), +4, (+5), +6, +7
$_{75}Re$	186,207	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^56s^2$	1,37	0,63	0,40	7,88	16,7	26,0	37,7	50,6	65	79	1,46	0, +2, (+3), +4, (+5), +6, +7

* См. примечания к табл. 1.1 и 5.1.

** Атомная масса наиболее долгоживущего изотопа.

водных технеция и рения проявляют свойства сильного окислителя.



Так, в ряду Mn—Re при переходе от степени окисления +7 к +4 в кислых средах стандартный ОВП убывает и равен для Mn, Tc и Re соответственно 1,70; 0,7; 0,51 В.

Стабилизация соединений в высоких степенях окисления при переходе от легких аналогов к тяжелым, как мы видели в 4—6-й группах, типична для переходных элементов. Эта зависимость может трактоваться как результат уменьшения в группе сверху вниз прочности связи валентных $(n-1)d$-электронов по мере роста радиуса атома, что затрудняет образование у марганца высоковалентного анионного состояния, характерного для его тяжелых аналогов Tc и Re. Последние более склонны передавать свои $(n-1)d$-электроны в совместное пользование с гетероатомом — партнером для образования ковалентной связи, что делает ковалентную связь Э—О в анионах $ЭO_4^-$ более стабильной для Tc и Re, нежели для марганца.

В водных средах только марганец стремится перейти из металлического в окисленное (Mn^{2+}) состояние. Для Tc и Re, напротив, наиболее стабильной равновесной низковалентной формой является именно металл ($Э^0$). Этот факт хорошо согласуется со склонностью Tc и Re образовывать анионные формы $ЭO_4^-$, которые можно рассматривать как сочетание нейтрального атома $Э^0$ с четырьмя нейтральными атомами O^0 плюс один электрон, пришедший извне. По-видимому, ns- и $(n-1)d$-электроны в атомах Tc^0 и Re^0 энергетически мало различаются, что делает возможной стабилизацию их электронного состояния в системе ковалентных связей $ЭO_4^-$. Таким образом, марганец, предпочитающий катионное состояние $Э^{2+}$ в своих гетероатомных соединениях и проявляющий свойства активного металла в гомоатомных соединениях ($Э^0$), в большей мере является элементом-металлом, чем тех-

Таблица 7.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 7-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Mn—Re	Химическая активность падает от Mn к Re, $T_{пл}$ и $T_{кип}$ растут от Mn к Re
Оксиды	$Э_2O_7$	Mn-Re	Устойчивость растет от Mn к Re
	$ЭO_2$	Mn—Re	Устойчивые соединения
Гидраты оксидов	$НЭO_4$	Mn—Re	Кислотные свойства растут от Re к Mn
	$ЭO_2 \cdot xH_2O$	Mn—Re	Амфотерные соединения
Гидроксиды.	$Э(OH)_2 \cdot xH_2O$ $Э(OH)_3 \cdot yH_2O$	Mn	Быстро окисляются на воздухе и стареют, образуя $MnO_2 \cdot nH_2O$
Соли (содержат $Э^{VII}$ и $Э^{VI}$ в оксоанионе)	$M^IЭO_4$	Mn—Re	Устойчивость растет от Mn к Re
	$M^I_2ЭO_4$	Mn	В воде диспропорционируют
Соли (содержат катионы $Э^{2+}$, $Э^{3+}$)	$ЭSO_4 \cdot xH_2O$	Mn	Устойчивы к гидролизу и окислению
	$Э(NO_3)_3 \cdot yH_2O$	Mn	Гидролизуются, восстанавливаются
Карбонилы	$Э_2(CO)_{10}$	Mn—Re	Кластеры, растворимы в органических растворителях
КС	$M_n[ЭX_6]$	Mn—Re	При переходе от Mn к Re растет степень окисления, стабилизируемая комплексообразованием

неций и рений, существующие в кислородных соединениях в анионном состоянии и малоактивные в форме простого вещества.

В табл. 7.2 представлены важнейшие типы химических соединений элементов 7-й группы.

7.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Распространенность Mn, Tc и Re сильно различается (табл. 7.3): марганец входит в число 26 наиболее распространенных элементов и давно известен человечеству. Рений очень редок и к тому же рассеян. Стабильных изотопов у технеция нет. Наибольший период полураспада $T_{1/2} = 4{,}2 \cdot 10^6$ лет присущ изотопу $^{98}_{43}Tc$. Сравнение $T_{1/2}$ с возрастом Земли ($\sim 10^9$ лет) показывает, что, если бы при ядерном синтезе элементов, слагающих Землю, образовался изотоп ^{98}Tc, он уже полностью распался бы много тысячелетий тому назад. Все же в ничтожных количествах технеций присутствует в урановых рудах как продукт спонтанного деления ядер урана.

Таблица 7.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 7-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Изотопы, тип ядра по массе (% в плеяде)	
Mn	0,085	15	1	^{55}Mn, тип $4n + 3$ (100 %)	$MnO_2 \cdot nH_2O$ (пиролюзит), Mn_2O_3 (браунит), $MnO(OH)$ (манганит), Mn_3O_4 (гаусманит), $MnCO_3$ (родохрозит)
Tc	—	Не обнаружен	Только радионуклиды	^{98}Tc, тип $4n + 2$, $T_{1/2} = 4{,}2 \cdot 10^6$ лет	—
Re	10^{-7}	81	2*	^{185}Re, тип $4n + 1$, (37,40 %) ^{187}Re, тип $4n + 3$, (62,60 %)	$CaReS_4$ (джезказганит), примесь сульфида к молибдениту MoS_2

* Изотоп ^{187}Re условно принимают за стабильный, так как его $T_{1/2} = 4 \cdot 10^{12}$ лет.

Для нечетных элементов характерно малое число стабильных изотопов, причем их массовое число должно быть нечетным. Действительно, единственный стабильный изотоп Mn имеет тип ядра по массе $4n + 3$. Рений, как и положено нечетным элементам, также содержит в природной плеяде лишь небольшое (только 2) число стабильных изотопов. При этом один из них (^{187}Re) может считаться стабильным лишь условно, поскольку радиоактивен, хотя и имеет очень большой период полураспада ($4 \cdot 10^{12}$ лет):

$$^{187}_{75}Re = {}^{187}_{76}Os + \beta^-.$$

Среди трех наиболее долгоживущих ($T_{1/2} > 10^5$ лет) радиоактивных изотопов технеция два имеют нечетное массовое число: ^{97}Tc ($T_{1/2} = 2{,}6 \cdot 10^6$ лет) и ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2{,}11 \cdot 10^5$ лет), причем в заметных количествах удалось получить лишь ^{99}Tc.

Марганец — типичный литофильный элемент: имея маленькие размеры атома и жесткую электронную оболочку 8-электронного типа, он тяготеет к кислороду — в земной коре для марганца наиболее характерны кислородные соединения. К их числу относятся минералы пиролюзит, браунит, манганит, гаусманит (см. табл. 7.1). Соединения марганца входят и в состав сидеросферы Земли, а значит, марганец не только литофилен, но и сидерофилен.

На дне Тихого, Атлантического и Индийского океанов обнаружены огромные запасы соединений металлов, в том числе марганца — железо-марганцевые кон-

крецни (камнеподобные образования — продукты коагуляции коллоидов, содержащие оксиды железа, марганца и др.) Запасы конкреций оцениваются в 1,5 триллиона тонн, в том числе более 300 млрд. тонн Mn, 200 млрд. тонн Fe, значительные количества Al, Mg, Ni, Sn, Cu. Разработка этих месторождений в будущем — важный источник марганца.

Богатое месторождение минерала родонита $MnSiO_3$, найденное на Среднем Урале, разрабатывается с середины XVIII века. Он имеет цвет от вишнево-красного до малинового и розового. Колонны станции метро "Маяковская" в Москве облицованы нержавеющей сталью и родонитом малинового цвета.

Рений встречается в природе в форме соединений, примесных к некоторым сульфидным рудам. В частности, его извлекают из пыли отходящих газов, образующихся при обжиге молибденита MoS_2. Это естественный, "попутный" способ концентрирования рения, практически не имеющего собственных минералов вследствие своей рассеянности. Недавно в Казахстане обнаружен собственный минерал рения джезказганит $CuReS_4$. Хотя сродство природных соединений рения к молибдениту и другим сульфидам, из которых извлекают рений, позволяет причислить его к халькофильным элементам, в действительности он сопутствует и кислородсодержащим минералам, поэтому его можно отнести и к литофильным элементам.

Технеций в природе отсутствует, но по своим химическим характеристикам он ближе к рению, чем к марганцу, поэтому может быть причислен прежде всего к халькофильным, а потом уже к литофильным элементам.

7.1.4. Краткие исторические сведения

Минералы **марганца** известны с давних времен: пиролюзит, в частности, использовался для устранения зеленой окраски стекла, вызываемой примесью FeO. Но лишь в 1774 г. шведским ученым К. Шееле и Ш. Гану удалось получить металлический марганец восстановлением пиролюзита углем. Название "марганец", вероятно, произошло от искаженного слова "манганес" (мангановым камнем *Lapis manganensis* ремесленники-стеклодувы называли пиролюзит, используемый ими для обесцвечивания стекла).

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал среди не открытых еще элементов аналоги марганца с атомным весом около 100 — экамарганец и около 190 — двимарганец. Поиски экамарганца долгое время были безуспешными, хотя недостатка в сообщениях о его открытии не ощущалось. В 1925 г. немецкие ученые В. Ноддак и И. Такке (впоследствии И. Ноддак) сообщили о том, что в результате анализа рентгеновских спектров продуктов переработки молибденита они нашли два новых элемента: № 43 ("мазурий") и № 75 ("рений"). Название "мазурий" было дано по имени Мазурской провинции — родины В. Ноддака, "рений" — по имени Рейнской провинции — родины И. Такке. Существование мазурия не было подтверждено тогда сколько-нибудь убедительно, а вот открытие **рения** стало общепризнанным.

В 1936 г. Э. О. Лоуренс (США) послал итальянскому физику Э. Сегрэ образец молибдена, подвергнутого длительному (несколько месяцев) облучению в циклотроне жесткими дейтронами. Сегрэ совместно с К. Перрье установили, что радиоактивность этого образца относится не только к содержащимся в нем Mo, Zr и Nb, но и к рению и марганцу. Активная часть материала, близкая по химиче-

ским свойствам к рению, была выделена в количестве около 10^{-10} г и оказалась изотопом элемента № 43, т. е. в циклотроне шла реакция

$$^{98}_{42}Mo + ^{2}_{1}D = ^{99}_{43}Tc + ^{1}_{0}n.$$

Вскоре эти же ученые выделили еще пять изотопов элемента № 43, а затем было доказано существование нескольких изотопов нового элемента в продуктах распада урана. Среди позже полученных изотопов оказались два вполне устойчивых. Так как элемент № 43 практически отсутствует в природе, Сегрэ и Перрье предложили назвать его **"технецием"** (от греческого "технетос" — "искусственный", т. е. приготовленный руками человека).

7.2. Простые вещества

Простые вещества, образованные элементами 7-й группы, представляют собой металлы серебристо-белого цвета (табл. 7.4). В отличие от технеция и рения, не имеющих полиморфных модификаций и представляющих собой кристаллы с гексагональной плотноупакованной структурой, марганец образует 4 различные модификации: до 727°С — α-Mn (ОЦК), от 727 до 1079°С — β-Mn (КПУ), от 1079 до 1143°С — γ-Mn (тетрагональная — искаженная КПУ), выше 1143°С — δ-Mn (ОЦК).

Плотность и параметры элементарной ячейки уменьшаются при переходе от α- к δ-форме: 7,43 и 6,28 г/см^3, 8,91 и 3,08 Å, соответственно.

Все металлы 7-й группы имеют высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$. Рений — один из самых тугоплавких (уступает лишь вольфраму), высококипящих (уступает только гафнию) и тяжелых металлов, уступая по плотности лишь платине, иридию и осмию (см. разд. 8—10.8).

Химическая активность простых веществ при переходе от Mn к Re падает (см. табл. 7.4). В ряду напряжений марганец располагается между Mg и Zn, технеций и рений — правее водорода и меди.

Будучи активным металлом **марганец** легко растворяется в разбавленных "неокисляющих" кислотах (HCl, H_2SO_4) с образованием производных Mn^{II}, например:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Таблица 7.4. **Важнейшие свойства металлов группы марганца**

Элемент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура металла	Плотность, г/см^3	$E^0(Э^{2+}/Э)$, В	$R_{мет}$, Å
Mn	1245	2080	(См. текст)	7,43 (α-Mn)	−1,18	1,30
Tc	2200	4600	ГПУ	11,49	+0,4	1,36
Re	3180	5900	ГПУ	21,03	+0,3 (Re^{3+}/Re)	1,37

Однако *холодная* HNO_3 (даже не концентрированная) *пассивирует* марганец. В мелкораздробленном состоянии марганец вытесняет H_2 из воды:

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Особенно активно этот процесс идет в присутствии солей аммония, поскольку в их концентрированных растворах образующийся гидроксид марганца растворяется (аналогия с $Mg(OH)_2$, см. раздел. 2.3.1.2):

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

Со щелочами марганец не реагирует. Компактный металл на воздухе устойчив, так как покрывается оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению.

С неметаллами марганец активно взаимодействует при повышенной температуре, что, собственно, и определяет его роль в металлургии как раскислителя. Марганец реагирует с серой и фосфором, горит в атмосфере хлора, образуя $MnCl_2$, со фтором в тех же условиях — дифторид MnF_2 и трифторид MnF_3, с азотом при температуре >1200°С — нитрид Mn_3N_2, а в кислороде сгорает до Mn_3O_4. Однако с молекулярным водородом марганец не взаимодействует ("гидридный пробел"), хотя водород хорошо растворяется в марганце.

Известно большое число интерметаллических соединений марганца, например, $MnAl_4$, Mn_2Al_3, Mn_3Cr, Mn_4Sn и др. Многие из них, присутствуя в марганецсодержащих сталях и сплавах, придают им ценные свойства, в частности, высокую твердость.

Технеций и **рений** не растворяются в разбавленных HCl и H_2SO_4, но реагируют с кислотами-окислителями, образуя производные $Э^{VII}$:

$$3Э + 7HNO_3 = 3HЭO_4 + 7NO\uparrow + 2H_2O$$
$$\text{или} \quad Э + 7HNO_3 = HЭO_4 + 7NO_2\uparrow + 3H_2O.$$

Растворяют рений также горячая концентрированная серная кислота и пероксид водорода (30%-й раствор, при охлаждении):

$$2Re + 7H_2SO_4 = 2HReO_4 + 7SO_2\uparrow + 6H_2O,$$
$$2Re + 7H_2O_2 = 2HReO_4 + 6H_2O.$$

На рений в присутствии окислителей действуют и расплавленные щелочи:

$$4Re + 4KOH + 7O_2 = 4KReO_4 + 2H_2O.$$

Технеций с неметаллами реагирует только при нагревании, например, он сгорает в кислороде (>400°С), образуя летучий выс-

ший оксид Tc_2O_7. Технеций исключительно стоек к коррозии. Даже в морской воде он не изменяется и, к тому же, не обрастает водорослями и моллюсками, что могло бы сделать его (если бы не малая доступность) идеальным материалом для изготовления корпусов морских судов. Металлические технеций и рений индифферентны по отношению к водороду, что позволяет использовать водород в качестве восстановителя при получении этих металлов.

Рений устойчив до 300°С по отношению к O_2, N_2, но Cl_2 с ним реагирует даже при таком слабом нагревании. Взаимодействие рения с S, Se, P происходит при более высокой температуре. В атмосфере кислорода рений, как и технеций, сгорает, образуя Re_2O_7, который, будучи летучим, не защищает металл от дальнейшего окисления.

Получение металлических Mn, Tc и Re рассмотрено в разд. 7.6.

Главная область **применения марганца** — черная и цветная металлургия (легирующий металл и раскислитель). В наиболее технически важных марганцевых сплавах его содержание довольно велико: ферромарганец 30—80% Mn, "зеркальный" чугун 5—20% Mn, марганцевая сталь 7—20% Mn, манганин* 11—13,5% Mn. Присутствие Mn в сталях и других сплавах придает им твердость.

Марганцовистые стали обладают большой износоустойчивостью, их применяют как пружинные, рессорные, инструментальные стали (малолегированные) и для изготовления трущихся деталей (высоколегированные). В цветной металлургии широко используют марганцовистые бронзы, а также сплавы с Mg и Al. Манганин обладает высоким электросопротивлением и применяется для изготовления точных элементов сопротивления в электроизмерительных приборах.

Технеций относится к числу наиболее эффективных поглотителей тепловых нейтронов. Его используют и как компонент катализаторов. Изотоп ^{99}Tc (β-излучатель) применяют в радиационной диагностике.

Практическая значимость металлического **рения** обусловлена его тугоплавкостью (3180°С), высокой $T_{кип}$ (5900°С), механической прочностью и химической инертностью по отношению к некоторым газам. Все это делает Re ценным материалом электроники и электротехники.

Мелкодисперсный Re используют в качестве катализатора гидрирования этилена и нефти, стабильно работающего даже в присутствии серы.

Многие сплавы Re (с Pt, Pd, Rh, Ir, Mo, Ta, W, Co и др.) отличаются жаропрочностью, кислотоустойчивостью и применяются, в частности, для изготовления высокотемпературных термопар (до 2000°С).

---

* Манганин: Cu — основа, Mn 11—13,5 %, Ni 2,5—3,5 %.

7.3. Сложные соединения элементов 7-й группы

В 7-й группе, как и в других, включающих переходные элементы, свойства соединений 3*d*-элементов резко отличаются от таковых 4*d*- и 5*d*-элементов. Особенно это касается низших степеней окисления. Так, Mn^{II} образует большое число устойчивых соединений, что не характерно для Tc и Re. В то же время степень окисления +7 характерна для всех элементов 7-й группы, хотя Tc и Re в высшей степени окисления гораздо более устойчивы, чем марганец. Поэтому в первую очередь целесообразно рассмотреть кислородные соединения $Э^{VII}$ всех элементов 7-й группы, а затем свойства соединений этих элементов в других степенях окисления.

7.3.1. Кислородные соединения

7.3.1.1. Степень окисления + 7

Родоначальниками всех кислородных соединений $Э^{VII}$ являются **оксиды $Э_2O_7$** (табл. 7.5). Они проявляют кислотный характер и поэтому носят название ангидридов — марганцевого, технециевого, рениевого.

Оксиды $Э_2O_7$ различаются по устойчивости и агрегатному состоянию (при комнатной температуре). **Марганцевый ангидрид Mn_2O_7** — маслообразное вещество, при охлаждении — темно-зеленые кристаллы, он очень неустойчив и при 55°C разлагается с выделением O_2 и образованием MnO_2 (как примесь выделяется O_3):

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2\uparrow.$$

При 95°C марганцевый ангидрид взрывается:

$$Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2.$$

Он устойчив лишь при низкой температуре (−10°C) и без доступа влаги. Марганцевый ангидрид имеет, по-видимому, во всех агрегатных состояниях молекулярную структуру.

Технециевый ангидрид [оксид технеция(VII)] Tc_2O_7 и рениевый ангидрид [оксид рения(VII)] Re_2O_7 — летучие кристаллические вещества, плавящиеся без разложения. Технециевый ангидрид име-

Таблица 7.5 **Свойства высших оксидов элементов 7-й группы**

$Э_2O_7$	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Окраска
Mn_2O_7	6	Разлагается при 55 °C	Темно-зеленый в отраженном свете), темно-красный (в проходящем)
Tc_2O_7	120	311	Желтый
Re_2O_7	301	362	Желтый

ет молекулярную структуру и в парообразном, и в кристаллическом состоянии. В центросимметричной молекуле Tc_2O_7 фрагмент Tc—O—Tc линеен, мостиковые связи Tc—O длиннее концевых. Пары рениевого ангидрида состоят из молекул такого же типа, а в кристаллическом состоянии Re_2O_7 имеет слоистую структуру, в которой половина атомов металла находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а остальные — в октаэдрическом. В каждом фрагменте ReO_6 три связи Re—O заметно длиннее, чем три других.

Окислительная способность оксидов $Э^{VII}$ убывает от марганца к технецию и рению (общая закономерность для групп переходных элементов). Так, Mn_2O_7, в отличие от ангидридов технеция и рения(VII), является очень сильным окислителем.

Окислительная способность Mn_2O_7 может быть продемонстрирована следующим образом. В фарфоровой ступке растирают немного $KMnO_4$, добавляют $H_2SO_{4\,конц}$ и тщательно перемешивают стеклянной палочкой, при этом получается Mn_2O_7. Каплю образовавшейся кашицы переносят в фарфоровую чашку, в которую налит диэтиловый эфир. Происходит мгновенное воспламенение эфира:

$$2Mn_2O_7 + 2C_4H_{10}O + 9O_2 = 4MnO_2 + 8CO_2 + 10H_2O$$

или

$$4Mn_2O_7 + C_4H_{10}O = 8MnO_2 + 4CO_2 + 5H_2O.$$

Проводить этот опыт нужно с большой осторожностью, так как, если эфир попадет в ступку с Mn_2O_7, произойдет сильнейший взрыв.

Иногда на практических занятиях по неорганической химии невнимательные студенты при получении хлора путем взаимодействия соляной кислоты с перманганатом калия вместо $HCl_{конц}$ наливают в капельную воронку $H_2SO_{4\,конц}$. При смешении $KMnO_4$ и $H_2SO_{4\,конц}$ происходит образование Mn_2O_7, реакционная смесь разогревается и взрывается; особенно опасно попадание в систему восстановителей, которые ведут себя аналогично эфиру в только что рассмотренном примере.

Можно эффектно продемонстрировать окислительную активность Mn_2O_7, внося небольшие кусочки фильтровальной бумаги (целлюлоза играет роль восстановителя), в ступку с кашицей $KMnO_4 + H_2SO_{4\,конц}$. При соприкосновении с образовавшимся Mn_2O_7 бумага вспыхивает и разлетается в разные стороны.

Есть и другой способ демонстрации окислительных свойств Mn_2O_7: в цилиндр с $H_2SO_{4\,конц}$ (одна треть объема цилиндра) осторожно, стараясь не перемешать с серной кислотой, наливают такой же объем этилового спирта и затем бросают в цилиндр кристаллик $KMnO_4$ Попадая из слоя спирта в слой серной кислоты, $KMnO_4$ образует марганцевый ангидрид, который и окисляет спирт. На границе спирт—серная кислота происходит красивая вспышка вследствие реакции

$$2Mn_2O_7 + C_2H_5OH = 4MnO_2 + 2CO_2 + 3H_2O.$$

Такой эффектный эксперимент можно повторить несколько раз; если соблюдать меры предосторожности, опасности он не представляет.

Оксиды технеция(VII) и **рения(VII)** не окисляют эфир и спирт, но при нагревании могут реагировать с сильными восстановителями, например:

$$Tc_2O_7 + 7CCl_4 = 2TcCl_4 + 7COCl_2\uparrow + 3Cl_2\uparrow.$$

Действием водорода при 300°C Re_2O_7 может быть восстановлен до ReO_2:

$$Re_2O_7 + 3H_2 = 2ReO_2 + 3H_2O.$$

При более сильном нагревании водород переводит Tc_2O_7 и Re_2O_7 в металл:

$$Э_2O_7 + 7H_2 = 2Э + 7H_2O.$$

Mn_2O_7 получают осторожным добавлением кристаллического $KMnO_4$ (небольшими порциями, при перемешивании) к концентрированной серной кислоте:

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = Mn_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O.$$

Интересно, что взаимодействие $KMnO_4$ с большим избытком $H_2SO_{4\,конц}$ приводит к образованию вместо Mn_2O_7 темно-зеленого прозрачного неустойчивого раствора, криоскопическое исследование которого показало присутствие в нем оксокатиона MnO_3^+:

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 = MnO_3^+ + K^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-.$$

Катион MnO_3^+, согласно данным спектрального анализа, имеет форму плоского треугольника Образование MnO_3^+ указывает на проявление оксидом Mn^{VII} амфотерных свойств, подобно тому, как образование в кислых средах катионных форм VO_2^+, MoO_2^{2+} и WO_2^{2+} (см. разд. 5.3.1.1, 6.3.1.1) указывает на амфотерность кислородных соединений ванадия, молибдена и вольфрама в высших степенях окисления.

Конечно, проявление амфотерности оксидом марганца(VII) только в предельно кислых средах свидетельствует об очень слабо выраженных основных свойствах марганца(VII), но в то же время реально доказывает возможность отрыва части атомов кислорода от Mn_2O_7 или MnO_4^- под действием протонов.

Фрагмент MnO_3^+ формально можно выделить в **оксофториде марганца(VII)** состава MnO_3F, который образуется, например, по реакции

$$KMnO_4 + IF_5 = KF + IOF_3 + MnO_3F.$$

Однако наличие ионной пары $(MnO_3^+)(F^-)$ в этом соединении не доказано. Правильнее рассматривать его как фторированный аналог Mn_2O_7, т. е. как вещество с преимущественно ковалентными связями. Тетраэдрическое строение этого соединения с атомом Mn в центре и низкая температура его плавления согласуются с молекулярной структурой и отсутствием в нем иона MnO_3^+.

Tc_2O_7 и Re_2O_7 синтезируют путем взаимодействия порошкообразных технеция или рения с тщательно осушенным кислородом при нагревании:

$$4Э + 7O_2 = 2Э_2O_7.$$

Оксиды $Э_2O_7$ — чрезвычайно гигроскопичные вещества. Взаимодействуя с водой, они образуют **гидраты $НЭO_4$**, проявляющие кислотные свойства:

$$Э_2O_7 + H_2O = 2НЭO_4.$$

Марганцевая кислота $HMnO_4$ из гидратов оксидов $Э^{VII}$ термически наименее устойчива. Она существует в растворах с концен-

трацией не более 20%. При большей концентрации $HMnO_4$ разлагается:

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 3O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Однако ниже 1°С марганцевая кислота может быть выделена в виде твердого вещества фиолетового цвета.

Технециевая $HTcO_4$ и рениевая $HReO_4$ кислоты термически гораздо устойчивее марганцевого аналога. При концентрировании красно-малинового раствора $HTcO_4$ выделяются красные кристаллы $HTcO_4$. Упаривание бесцветного раствора $HReO_4$ приводит к дегидратации рениевой кислоты — при 160°С $HReO_4$ превращается в Re_2O_7. Первичный продукт гидратации оксида рения(VII) имеет состав $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$. В нем сохраняются основные фрагменты структуры Re_2O_7: тетраэдр ReO_4 соединен вершиной с октаэдром ReO_6, в двух вершинах которого расположены атомы кислорода молекул воды.

Марганцевая кислота, хотя и уступает по силе хлорной кислоте $HClO_4$, но близка в этом отношении к соляной. Технециевая и рениевая кислоты слабее марганцевой (общая закономерность, характерная для гидратов оксидов элементов в высшей степени окисления для каждой конкретной группы переходных элементов).

С проявлением кислотной функции $HЭO_4$ связано образование солей, называемых соответственно **перманганатами**, **пертехнетатами** и **перренатами**.

Перманганаты — кристаллические вещества фиолетового цвета, содержащие тетраэдрический анион MnO_4^-. Растворимость солей падает в ряду от Li к Cs (например, у $KMnO_4$ она составляет 60 г/л, а у $RbMnO_4$ и $CsMnO_4$ — около 10 и 2 г/л, соответственно). Известны также плохо растворимые $AgMnO_4$ и $Ba(MnO_4)_2$. При нагревании перманганаты разлагаются с выделением кислорода и образованием соединений марганца в более низкой степени окисления. Так, около 250°С $KMnO_4$ разлагается главным образом по следующим схемам:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$
$$5KMnO_4 = K_2MnO_4 + K_3MnO_4 + 3MnO_2 + 3O_2\uparrow.$$

Ион MnO_4^- — ковалентное образование, в котором велико перекрывание атомных орбиталей марганца и кислорода. Правильность этого заключения подтверждается тем, что перманганаты имеют очень интенсивную окраску. Так, цвет твердого $KMnO_4$ практически черный; водные растворы интенсивно окрашиваются самыми малыми количествами растворенного $KMnO_4$ (на этом основан используемый в аналитической химии метод перманганатометрии). В то же время соединения марганца в других степенях окисления окрашены значительно слабее. Например, раство-

ры солей Mn^{II} бледно-розовые. С чем же связана интенсивная окраска $KMnO_4$?

Прежде всего, **тетраэдрическое** строение MnO_4^- снимает запрет с *d*—*d*-переходов электронов, действующий в отношении **октаэдрических** систем (например, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$). Однако крайне высокую интенсивность окраски перманганатов нельзя объяснить только этим. Главный вклад здесь вносит перенос заряда в электронной системе аниона MnO_4^- за счет участия в образовании ковалентных, в том числе π-связей, четырех электронов каждого из атомов кислорода. Именно перенос заряда освобождает переход электронов от запрета по спину и поэтому обеспечивает в тысячи раз более интенсивное окрашивание, чем *d*—*d*-переходы, запрещенные в центросимметричных октаэдрических соединениях.

Таким образом, специфика строения иона MnO_4^- сводится к наличию в MnO_4^- кратных (σ- и π-) связей Mn—O. Ион MnO_4^- — хороший пример неорганического соединения, окраска которого позволяет правильно трактовать особенности его строения.

Пертехнетаты и перренаты бесцветны, плавятся без разложения. Так, $T_{пл}$ $KTcO_4$ равна 540, а $KReO_4$ — 555°C. Разложение $KTcO_4$ начинается только при 1000°C, а $KReO_4$ при 1370°C кипит без разложения. Для технологии и анализа представляют интерес плохо растворимые в воде пертехнетаты и перренаты цезия, серебра и других крупных катионов, например, тетраалкиламмония, в виде которых проводят выделение и очистку препаратов Tc и Re. Анионы $ЭO_4^-$ в солях технециевой и рениевой кислот, как и MnO_4^-, представляют собой тетраэдры.

Рений(VII) образует соли и с октаэдрическим анионом, например, $Li_5[ReO_6]$ и $Ba_5(ReO_6)_2$. Соль бария получают спеканием при 1000°C тонкоизмельченной эквимольной смеси перрената и карбоната бария в токе хорошо высушенного кислорода:

$$Ba(ReO_4)_2 + 4BaCO_3 = Ba_5(ReO_6)_2 + 4CO_2\uparrow.$$

При 600—700°C и других соотношениях реагентов может быть синтезирован пентаоксоренат(VII) бария ("мезоперренат") $Ba_3(ReO_5)$:

$$Ba(ReO_4)_2 + 2BaCO_3 = Ba_3(ReO_5)_2 + 2CO2\uparrow.$$

На воздухе медленно, а в воде быстро эти соли разлагаются с образованием перрената, карбоната и гидроксида бария:

$$Ba_5(ReO_6)_2 + 2H_2O + 2CO_2 = Ba(ReO_4)_2 + 2Ba(OH)_2 + 2BaCO_3,$$
$$Ba_3(ReO_5)_2 + H_2O + CO_2 = Ba(ReO_4)_2 + Ba(OH)_2 + BaCO_3.$$

Перренаты $Ba_5(ReO_6)_2$ и $Ba_3(ReO_5)_2$ при прокаливании не теряют кислород до 1200°C.

Важнейшим свойством солей марганца(VII) является их способность окислять различные неорганические и органические соединения, особенно в кислых средах. Значительно бóльшая окислительная способность образующейся при этом марганцевой кислоты по сравнению с соответствующими производными технеция и рения подтверждается при сравнении реакций взаимодействия подкисленных растворов перманганата и перрената ка-

лия с сероводородом: в первом случае проходит окислительно-восстановительное взаимодействие, во втором — степень окисления рения +7 сохраняется, и образуется сульфид Re_2S_7:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = 2MnSO_4 + 5S\downarrow + K_2SO_4 + 8H_2O,$$
$$2KReO_4 + H_2SO_4 + 7H_2S = Re_2S_7\downarrow + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

В зависимости от pH среды марганец(VII) восстанавливается в разной степени. Например, в кислой среде сульфит калия восстанавливает Mn(VII) до Mn(II), при этом образуется практически бесцветный Mn^{2+}:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O.$$

В нейтральной или слабощелочной средах осаждается бурый $MnO_2 \cdot xH_2O$:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + (2x + 1)H_2O =$$
$$= 2MnO_2 \cdot xH_2O + 3K_2SO_4 + 2KOH.$$

В сильнощелочной среде малиновое окрашивание $KMnO_4$ сменяется темно-зеленым за счет образования соли MnO_4^{2-}:

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Интересно, что в щелочной среде $KMnO_4$ самопроизвольно переходит в манганат(VI) с выделением кислорода:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Поэтому щелочной раствор перманганата используют для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ.

Взаимодействуя с солями марганца(II), $KMnO_4$ образует MnO_2:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Перманганат калия окисляет различные органические вещества. Так, в щелочной среде глюкоза восстанавливает его до манганата(VI), переходя в глюконат калия:

$$2KMnO_4 + C_6H_{12}O_6 + 3KOH = 2K_2MnO_4 + C_6H_{11}O_7K + 2H_2O.$$

Этанол окисляется до уксусного альдегида:

$$2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 3C_2H_4O + 2MnO_2\downarrow + 2H_2O + 2KOH$$

(в зависимости от условий окисления могут образоваться также уксусная кислота или углекислый газ).

Механизм восстановления оксоаниона MnO_4^- досконально не изучен, но в других аналогичных системах механизм действия ионов H^+ хорошо описывается с помощью модели, предполагающей отрыв протонами атомов кислорода оксоаниона с образованием ан-

гидрида (в данном случае Mn_2O_7), проявляющего более сильные окислительные свойства, чем исходный оксоанион MnO_4^-.

Меньшая окислительная активность MnO_4^- в щелочной среде [$E^0(MnO_4^-/MnO_2) = 0{,}60$ В вместо 1,70 В для кислой среды] объясняется отсутствием такой протонизации перманганат-иона.

Из **перманганатов ЩЭ и ЩЗЭ** проще всего **синтезировать** $KMnO_4$, поскольку это соединение хорошо кристаллизуется. Иногда получают также $Ba(MnO_4)_2$: ион Ba^{2+}, как и ион K^+, — слабый поляризатор, не искажающий симметрию перманганат-иона и не уменьшающий его устойчивость. Путем обменных реакций перманганата бария с сульфатами некоторых других элементов-металлов выделяют перманганаты этих элементов.

Исходным веществом для получения $KMnO_4$ обычно служит природный минерал пиролюзит, из которого предварительно готовят твердый манганат(VI) калия K_2MnO_4 (см. ниже), потом его переводят в раствор и подвергают окислению. Раньше для этой цели использовали хлор или озон:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl,$$
$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O = 2KMnO_4 + O_2 + 2KOH.$$

Современная технология состоит в анодном окислении манганата(VI):

$$MnO_4^{2-} - e^- = MnO_4^-.$$

Суммарная реакция, протекающая при электролизе, имеет вид

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2KMnO_4 + 2KOH + H_2\uparrow.$$

Диспропорционирование $3Mn^{VI} \rightarrow 2Mn^{VII} + Mn^{IV}$, протекающее при гидролизе K_2MnO_4 (см. разд. 7.3.1.2) тоже ведет к образованию перманганата, но для практики невыгодно, поскольку треть марганца при гидролизе K_2MnO_4 превращается в MnO_2 и, таким образом, выход $KMnO_4$ не может превышать 66%.

Среди реакций, ведущих к образованию соединений Mn^{VII}, представляют интерес также реакции взаимодействия соединений марганца в низких степенях окисления с такими сильными окислителями, как PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KBiO_3$, XeF_4:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4\downarrow + 2H_2O,$$

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 7H_2SO_4 + 5(NH_4)_2SO_4,$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5KNO_3 + 7H_2O,$$

$$4MnSO_4 + 5XeF_4 + 16H_2O = 4HMnO_4 + 20HF + 5Xe + 4H_2SO_4.$$

Перманганат калия используют как сильнейший окислитель в органическом и неорганическом синтезе, как средство дезинфекции в медицине и сельском хозяйстве. Применение растворов $KMnO_4$ в качестве титрантов в аналитической химии (перманганатометрия — как частный случай оксидиметрии) сопряжено с необходимостью постоянного уточнения титра раствора $KMnO_4$, так как при стоянии происходит разложение перманганата:

$$4MnO_4^- + 4H^+ = 3O_2\uparrow + 2H_2O + 4MnO_2\downarrow.$$

Поскольку эта реакция ускоряется при действии света, титрованные растворы перманганата калия хранят в посуде из темного или покрытого черной краской стекла.

Кислородные соединения технеция и **рения(VII) используют** в технологии для получения и очистки металлических Tc и Re, а также соединений Tc и Re в низших степенях окисления. Растворы пертехнетатов — эффективные ингибиторы коррозии сталей в воде, содержащей воздух.

7.3.1.2. Степень окисления +6

Для марганца(VI) известны лишь соли, содержащие **оксоанионы MnO_4^{2-}**, называемые манганат(VI)-ионами, или просто **манганат-ионами**. Ни **оксид**, ни **гидроксид,** или **марганцовистая кислота H_2MnO_4**, для марганца(VI) не получены. Для него характерна только анионная функция: не известны соединения, где Mn^{VI} выполняет роль катиона или образует оксокатион типа ванадила или молибденила (см. раздел. 5.3.1.1, 6.3.1.1). Это еще раз доказывает, что высокие (выше, чем +4) степени окисления стабилизируются только в веществах с ковалентными связями (оксоанионы), а образования высокозарядных катионов, в данном случае Mn^{6+}, не происходит.

В индивидуальном состоянии выделены манганаты состава $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$, K_2MnO_4. Это черно-зеленые кристаллические соли. Известен также плохо растворимый $BaMnO_4$.

Как видно из диаграмм Латимера при pH = 0 (см. разд. 7.1.2) и pH = 14:

$$MnO_4^- \xrightarrow{+0,564} MnO_4^{2-} \xrightarrow{+0,60} MnO_2 \xrightarrow{+0,15} Mn(OH)_3 \xrightarrow{-0,25}$$

$$\xrightarrow{-0,25} Mn(OH)_2 \xrightarrow{-1,55} Mn,$$

манганат(VI)-ион склонен к диспропорционированию (особенно в кислой среде), а в присутствии восстановителя проявляет окислительные свойства (сильнее также в кислой среде).

Диспропорционирование манганатов $3Mn^{VI} \rightarrow Mn^{IV} + 2Mn^{VII}$ происходит при разбавлении водой концентрированных щелочных растворов. Это так называемый **гидролиз манганатов**:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-.$$

Такое же действие оказывает кислая (невосстанавливающая) среда:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O.$$

Поэтому, если разбавить водой достаточно стабильный щелочной раствор манганата (зеленого цвета) или пропустить через него ток CO_2, окраска раствора становится малиновой вследствие образования перманганата, одновременно осаждается MnO_2:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH,$$
$$3K_2MnO_4 + 4CO_2 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KHCO_3.$$

Константа равновесия реакции диспропорционирования очень велика, например, для кислой среды $K_{диспр} = 10^{58}$, поэтому можно считать, что реакции диспропорционирования — химическая "доминанта" марганца(VI).

Влияние кислотности среды на окислительно-восстановительную устойчивость MnO_4^{2-} объясняется (речь идет и о реакциях диспропорционирования тоже), как и в других случаях, протонизацией оксоанионов в присутствии катионов H^+. Даже если образующаяся при подкислении щелочных растворов гипотетическая марганцовистая кислота H_2MnO_4 является сильной, протоны все же оказывают кратковременное влияние на анион MnO_4^{2-} (аналогия — образование гидросульфат-иона в растворах сильной серной кислоты H_2SO_4). Поскольку протон в водных средах всегда гидратирован, вероятнее всего, протонизация происходит через стадию образования водородных связей. Протонированная форма оксоаниона, например $HMnO_4^-$, существует, и она менее симметрична, чем "свободный" оксоанион. Одна из связей Mn—O в $HMnO_4^-$, преимущественно "подвластная" действию протона, является более длинной (и менее прочной), чем остальные в $HMnO_4^-$ и чем все связи Mn—O в непротонированной форме MnO_4^{2-}. Поэтому протонированный оксоанион всегда более реакционноспособен, чем непротонированный.

Под действием восстановителей в сильнокислой среде MnO_4^{2-} превращается в Mn^{2+}, а в щелочной и нейтральной — в MnO_2. Примером может служить взаимодействие манганата(VI) калия и щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$, взятых в разных мольных соотношениях.

Если доля $H_2C_2O_4$ мала, то идет диспропорционирование (сдвиг равновесия гидролиза в слабокислой среде, создаваемой щавелевой кислотой):

$$3K_2MnO_4 + 2H_2C_2O_4 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2K_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

При эквимольных количествах K_2MnO_4 и $H_2C_2O_4$ происходит восстановление до MnO_2 (среда раствора близка к нейтральной):

$$K_2MnO_4 + H_2C_2O_4 = 2KHCO_3 + MnO_2\downarrow.$$

При избытке $H_2C_2O_4$ манганат(VI) восстанавливается уже до Mn^{II} (среда кислая)

$$K_2MnO_4 + 4H_2C_2O_4 = MnC_2O_4\downarrow + K_2C_2O_4 + 4CO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Как и перманганат, манганат(VI) окисляет этанол. В зависимости от условий может образовываться уксусный альдегид, уксусная кислота или углекислый газ; CH_3COOH и CO_2, взаимодействуя с выделяющейся при восстановлении щелочью, превращаются в соли:

$$K_2MnO_4 + C_2H_5OH = MnO_2\downarrow + CH_3C(O)H + 2KOH,$$
$$2K_2MnO_4 + C_2H_5OH = 2MnO_2\downarrow + KCH_3COO + 3KOH,$$
$$6K_2MnO_4 + C_2H_5OH + H_2O = 6MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3 + 8KOH.$$

Твердые манганаты при нагревании теряют часть кислорода, что приводит к образованию соединений марганца в более низкой степени окисления:

$$2K_2MnO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2K_2MnO_3 + O_2.$$

Несмотря на сильно выраженные окислительные свойства, манганаты(VI) способны окисляться, прекращаясь, как было показано выше, в манганаты(VII).

Манганаты(VI) получают сплавлением MnO_2 с окислителями в щелочной среде (щелочи или карбонаты ЩЭ), например:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Чтобы эту реакцию осуществить экспериментально, в железном тигле предварительно готовят расплав KOH, K_2CO_3, $KClO_3$ (или KNO_3), нагревая смесь реагентов в пламени газовой горелки. В расплав вносят небольшое количество MnO_2, и сразу появляется темно-зеленое окрашивание, что служит признаком присутствия манганата. Если обработать охлажденный расплав небольшим количеством воды, то манганат переходит в раствор, придавая последнему темно-зеленый цвет

K_2MnO_4 можно получить также взаимодействием перманганата калия со щелочью при нагревании:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Манганат(VI) калия **применяют** главным образом в качестве промежуточного продукта при синтезе перманганата калия.

Технеций(VI) и рений(VI) более стабильны, чем аналогичные соединения марганца, поскольку сверху вниз в группах переходных элементов, в том числе в группе марганца, растет устойчивость соединений, содержащих элемент в высокой степени окисления. Так, если оксид марганца (VI) неизвестен, **триоксиды TcO_3 и ReO_3** синтезированы и хорошо изучены.

Оксиды технеция(VI) и рения(VI) $ЭO_3$ — кристаллические вещества красного цвета, нерастворимые в воде, в неокисляющих кислотах и в разбавленных растворах щелочей. Кристаллическая

структура ReO_3 (рис. 7.1) представляет собой каркас из сочлененных вершинами октаэдров ReO_6, причем атомы кислорода занимают 3/4 позиций кубической плотнейшей упаковки, а позиции в центре куба остаются свободными. В структурном типе ReO_3 кристаллизуется большое число соединений. Размещение крупных ионов B, сравнимых по размеру с O^{2-} и F^-, в центре куба дает для соединений ABX_3 структуру перовскита (см. разд. 4.3.1.1), в которой ионы B и X совместно образуют КПУ.

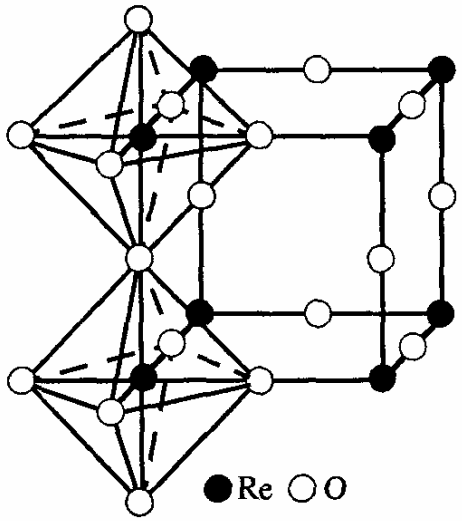


Рис. 7.1. Кристаллическая структура ReO_3

При повышенной температуре ReO_3 окисляется кислородом до Re_2O_7:

$$4ReO_3 + O_2 = 2Re_2O_7.$$

Концентрированная азотная кислота переводит ReO_3 в $HReO_4$:

$$ReO_3 + HNO_3 = HReO_4 + NO_2.$$

При температуре выше 300°C в вакууме ReO_3 диспропорционирует:

$$3ReO_3 = ReO_2 + Re_2O_7.$$

ReO_3 (и **TcO_3**) **получают** восстановлением Re_2O_7 металлическим рением (соответственно Tc_2O_7 — технецием) или монооксидом углерода, например:

$$3Re_2O_7 + Re \xrightarrow{220°C} 7ReO_3,$$

$$Re_2O_7 + CO \xrightarrow{225°C} 2ReO_3 + CO_2.$$

Кислоты $H_2ЭO_4$ для технеция и рения не выделены, но известны их соли — **технетат(VI)** бария $BaTcO_4$, **ренаты(VI)** натрия, калия и бария (малорастворим). Для лития получены соли другого состава — Li_4ReO_5 и Li_6ReO_6.

В водных растворах ренаты(VI), как и манганаты(VI), диспропорционируют:

$$3Na_2ReO_4 + 4H_2O = Re(OH)_4 + 2NaReO_4 + 4NaOH.$$

Ренаты(VI) синтезируют, сплавляя ReO_2 с окислителями в щелочной среде, например:

$$ReO_2 + NaNO_3 + 2NaOH \overset{t°}{=\!=} Na_2ReO_4 + NaNO_2 + H_2O.$$

7.3.1.3. Степень окисления +5

Кислородные соединения марганца в этой степени окисления немногочисленны. Не получены ни оксид, ни гидроксид марганца(V). Однако существование нескольких соединений Mn^{V} доказано, и некоторые из них выделены в индивидуальном состоянии. Как и следовало ожидать, исходя из общих представлений об условиях стабилизации элементов-металлов в высоких степенях окисления, производные марганца(V) наиболее устойчивы в щелочных средах, причем формой существования марганца(V) должен быть оксоанион — **манганат(V)**, или **гипоманганат-ион**.

Манганаты(V) получают по реакции диспропорционирования соединений марганца(IV), например, при растворении MnO_2 в концентрированном растворе KOH:

$$2MnO_2 + 6KOH = K_3Mn^{V}O_4 + K_3[Mn^{III}(OH)_6].$$

Образующийся при этом голубой раствор содержит эквимольные количества Mn^{V} и Mn^{III}, причем, если для Mn^{V} более характерно состояние оксоаниона $Mn^{V}O_4^{3-}$, то для Mn^{III}, кислотные свойства которого выражены намного слабее, более реально образование в щелочных средах гидроксокомплексов, например, $[Mn^{III}(OH)_6]^{3-}$.

В индивидуальном состоянии из водных щелочных растворов выделен **ортогипоманганат $Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O$**, который окрашен в синий цвет. Голубого цвета расплавы, содержащие гипоманганаты, получаются сплавлением (~800°C) MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода:

$$4MnO_2 + 12NaOH + O_2 \xrightarrow{800°C} 4Na_3MnO_4 + 6H_2O.$$

Гипоманганат Na_3MnO_4 — темно-зеленое вещество, изоструктурное Na_3VO_4.

Соединение состава $Na_3MnO_4 \cdot 0{,}25NaOH \cdot 12H_2O$ получено взаимодействием тонко растертых $KMnO_4$ и $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ с 28%-м раствором NaOH при 0°C

$$2KMnO_4 + 2Na_2SO_3 \cdot 7H_2O + 6NaOH + 8H_2O = 2Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O + 2Na_2SO_4 + 2KOH$$

Выделенное вещество небесно-голубого цвета, в отсутствие H_2O и CO_2 устойчиво при 0°C

В растворе или при нагревании манганаты(V) диспропорционируют, при этом в осадок выпадает MnO_2, а раствор окрашивается манганатом(VI) в травянисто-зеленый цвет:

$$2Na_3MnO_4 + 2H_2O = Na_2MnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NaOH.$$

Склонность к диспропорционированию манганатов(V) иллюстрирует диаграмма Латимера при pH = 14 (см. выше).

Из соединений рения в степени окисления +5 известны лишь **ренаты(V)**, или **гипоренаты**, различного состава, которые в воде неустойчивы и диспропорционируют на $Re(OH)_4$ и перренаты. Как в случае ванадия(V) (см. разд. 5.3.1.1), получены мета-, пиро- и орторенаты(V): $NaReO_3$, $Na_4Re_2O_7$ и Na_3ReO_4. Их синтезируют взаимодействием ReO_2 с перренатами в присутствии щелочи при нагревании. Соединения технеция(V) мало изучены.

7.3.1.4. Степень окисления +4

Оксид марганца(IV), или **диоксид марганца**, MnO_2 представляет собой одно из важнейших соединений этого элемента. Как правило, многие соединения марганца получают именно из MnO_2, поскольку MnO_2 составляет основу природных соединений марганца, перерабатываемых в промышленном масштабе.

Природный $MnO_2 \cdot xH_2O$ — пиролюзит имеет простую тетрагональную структуру рутила (см. разд. 4.3.1.1). Однако в лаборатории могут быть получены соединения с каркасной и слоистой структурой приблизительного состава MnO_2, считающиеся полиморфными модификациями оксида MnO_2: α-MnO_2 содержит 91,5% MnO_2, γ-MnO_2 имеет состав $MnO_{1,93}$. Разработаны методы синтеза β-модификации без примесей. Эти формы различаются пространственной компоновкой структурных фрагментов диоксида марганца — октаэдров MnO_6. Все модификации MnO_2 окрашены в черно-бурый цвет.

Различные формы MnO_2 неодинаковы по реакционной способности. Поэтому для практического применения (например, в качестве катализаторов или компонентов сухих батарей), нужные модификации MnO_2 синтезируют по специальным методикам.

Из-за очень низкой растворимости, обусловленной большой энергией кристаллической структуры MnO_2 (кулоновское взаимодействие высокозаряженных ионов Mn^{4+} и O^{2-}) оксид марганца(IV) является химически инертным при обычных условиях. Однако при нагревании он проявляет *свойства окислителя*. Так, в лабораторной практике широко используется способ получения хлора действием диоксида марганца на концентрированную соляную кислоту при нагревании:

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

При действии на диоксид марганца неокисляющих кислот нельзя получить соли Mn^{IV}. Даже серная кислота, в отличие от HCl не проявляющая свойств восстановителя, все же при взаимодействии с MnO_2 понижает степень окисления марганца:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

7.3.1.3. Степень окисления +5

Кислородные соединения марганца в этой степени окисления немногочисленны. Не получены ни оксид, ни гидроксид марганца(V). Однако существование нескольких соединений Mn^{V} доказано, и некоторые из них выделены в индивидуальном состоянии. Как и следовало ожидать, исходя из общих представлений об условиях стабилизации элементов-металлов в высоких степенях окисления, производные марганца(V) наиболее устойчивы в щелочных средах, причем формой существования марганца(V) должен быть оксоанион — **манганат(V)**, или **гипоманганат-ион**.

Манганаты(V) получают по реакции диспропорционирования соединений марганца(IV), например, при растворении MnO_2 в концентрированном растворе KOH:

$$2MnO_2 + 6KOH = K_3Mn^{V}O_4 + K_3[Mn^{III}(OH)_6].$$

Образующийся при этом голубой раствор содержит эквимольные количества Mn^{V} и Mn^{III}, причем, если для Mn^{V} более характерно состояние оксоаниона $Mn^{V}O_4^{3-}$, то для Mn^{III}, кислотные свойства которого выражены намного слабее, более реально образование в щелочных средах гидроксокомплексов, например, $[Mn^{III}(OH)_6]^{3-}$.

В индивидуальном состоянии из водных щелочных растворов выделен **ортогипоманганат $Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O$**, который окрашен в синий цвет. Голубого цвета расплавы, содержащие гипоманганаты, получаются сплавлением (~800°C) MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода:

$$4MnO_2 + 12NaOH + O_2 \xrightarrow{800°C} 4Na_3MnO_4 + 6H_2O.$$

Гипоманганат Na_3MnO_4 — темно-зеленое вещество, изоструктурное Na_3VO_4.

Соединение состава $Na_3MnO_4 \cdot 0{,}25NaOH \cdot 12H_2O$ получено взаимодействием тонко растертых $KMnO_4$ и $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ с 28%-м раствором NaOH при 0°C:

$$2KMnO_4 + 2Na_2SO_3 \cdot 7H_2O + 6NaOH + 8H_2O = 2Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O + 2Na_2SO_4 + 2KOH.$$

Выделенное вещество небесно-голубого цвета, в отсутствие H_2O и CO_2 устойчиво при 0°C.

В растворе или при нагревании манганаты(V) диспропорционируют, при этом в осадок выпадает MnO_2, а раствор окрашивается манганатом(VI) в травянисто-зеленый цвет:

$$2Na_3MnO_4 + 2H_2O = Na_2MnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NaOH.$$

Склонность к диспропорционированию манганатов(V) иллюстрирует диаграмма Латимера при pH = 14 (см. выше).

Из соединений рения в степени окисления +5 известны лишь **ренаты(V)**, или **гипоренаты**, различного состава, которые в воде неустойчивы и диспропорционируют на $Re(OH)_4$ и перренаты. Как в случае ванадия(V) (см. разд. 5.3.1.1), получены мета-, пиро- и орторенаты(V): $NaReO_3$, $Na_4Re_2O_7$ и Na_3ReO_4. Их синтезируют взаимодействием ReO_2 с перренатами в присутствии щелочи при нагревании. Соединения технеция(V) мало изучены.

7.3.1.4. Степень окисления +4

Оксид марганца(IV), или **диоксид марганца**, MnO_2 представляет собой одно из важнейших соединений этого элемента. Как правило, многие соединения марганца получают именно из MnO_2, поскольку MnO_2 составляет основу природных соединений марганца, перерабатываемых в промышленном масштабе.

Природный $MnO_2 \cdot xH_2O$ — пиролюзит имеет простую тетрагональную структуру рутила (см. разд. 4.3.1.1). Однако в лаборатории могут быть получены соединения с каркасной и слоистой структурой приблизительного состава MnO_2, считающиеся полиморфными модификациями оксида MnO_2: α-MnO_2 содержит 91,5% MnO_2, γ-MnO_2 имеет состав $MnO_{1,93}$. Разработаны методы синтеза β-модификации без примесей. Эти формы различаются пространственной компоновкой структурных фрагментов диоксида марганца — октаэдров MnO_6. Все модификации MnO_2 окрашены в черно-бурый цвет.

Различные формы MnO_2 неодинаковы по реакционной способности. Поэтому для практического применения (например, в качестве катализаторов или компонентов сухих батарей), нужные модификации MnO_2 синтезируют по специальным методикам.

Из-за очень низкой растворимости, обусловленной большой энергией кристаллической структуры MnO_2 (кулоновское взаимодействие высокозаряженных ионов Mn^{4+} и O^{2-}) оксид марганца(IV) является химически инертным при обычных условиях. Однако при нагревании он проявляет *свойства окислителя*. Так, в лабораторной практике широко используется способ получения хлора действием диоксида марганца на концентрированную соляную кислоту при нагревании:

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

При действии на диоксид марганца неокисляющих кислот нельзя получить соли Mn^{IV}. Даже серная кислота, в отличие от HCl не проявляющая свойств восстановителя, все же при взаимодействии с MnO_2 понижает степень окисления марганца:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Кроме реакций восстановления, для MnO_2 характерны **реакции диспропорционирования**. Так, при действии концентрированных растворов щелочей на MnO_2 образуется голубой раствор, содержащий соединения марганца (III и V). По отношению к более сильным окислителям в щелочной среде MnO_2 проявляет *восстановительные свойства*, превращаясь при этом в манганат(VI):

$$3MnO_2 + KClO_3 + 3K_2CO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3CO_2,$$
$$MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2,$$
$$MnO_2 + Na_2O_2 = Na_2MnO_4.$$

В отличие от оксидов марганца (V, VI, VII), диоксид марганца обладает слабо выраженными *амфотерными свойствами* и образует два ряда производных, где Mn^{IV} выполняет в одном случае катионную, в другом — анионную функцию. По этой причине гидрату $MnO_2 \cdot xH_2O$ приписывают формулы и гидроксида $Mn(OH)_4$, и кислоты H_4MnO_4.

Катионное состояние Mn^{IV} стабилизируется в твердом **фториде MnF_4** (получают фторированием металлического марганца) и в некоторых безводных солях кислородсодержащих кислот. Так, описан **безводный сульфат $Mn^{IV}(SO_4)_2$**, окрашенный в черный цвет, его можно получить окислением Mn^{II} перманганатом калия при избытке H_2SO_4 (концентрация H_2SO_4 в растворе должна быть не меньше 50%):

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 9H_2SO_4 = 5Mn(SO_4)_2\downarrow + 2KHSO_4 + 8H_2O.$$

Однако основные свойства у марганца(IV) выражены слабо: немногочисленные безводные соли марганца(IV) сильно гидролизуются. Например, при концентрации серной кислоты <50% соль $Mn(SO_4)_2$ гидролизуется нацело:

$$Mn(SO_4)_2 + (2 + x)H_2O = MnO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 2H_2SO_4.$$

Анионную функцию, доказывающую амфотерность MnO_2, марганец(IV) выполняет в **манганатах(IV)**, или **манганитах**, состава $(ЩЭ)_2MnO_3$, $(ЩЗЭ)MnO_3$, $(ЩЗЭ)_2MnO_4$, $(ЩЗЭ)Mn_2O_5$, $(ЩЗЭ)Mn_3O_7$ и др. Так, известны черного цвета метаманганит кальция, $CaMnO_3$, кирпично-красный ортоманганит Ca_2MnO_4 и др. Манганиты, например, $CaMn_2O_5$, получают по реакции

$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 = CaMn_2O_5 + 3H_2O.$$

Для доказательства анионной функции Mn^{IV} в манганитах одной констатации их состава недостаточно. Для подтверждения наличия в них оксоанионов типа MnO_4^{4-} необходим структурный анализ. Действительно, как, например, титанаты (см. разд. 4.3.1.1), манганиты могут представлять собой смешанные оксиды, в кото-

рых атомы кислорода распределяются по законам плотнейшей упаковки, а ионы M^{2+} и Mn^{4+} распределены в пустотах плотноупакованных ионов O^{2-}. Данные о Mg_6MnO_8 показывают, что это соединение имеет слегка искаженную структуру NaCl, в которой четверть катионов Mg^{2+} замещена на вдвое меньшее число ионов Mn^{4+}. Таким образом, в этой структуре нет анионов MnO_4^{4-}, т. е. это соединение представляет собой *смешанный оксид.*

Один из способов **получения диоксида марганца** — окисление соединений Mn^{II} перманганатом калия в нейтральной или слабокислой средах:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Для получения MnO_2 используют также осторожное (ниже 500°С) прокаливание на воздухе нитрата марганца(II):

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

и действие на растворы $KMnO_4$ различных восстановителей в нейтральной или слабокислой среде.

Пиролюзит и искусственно получаемые модификации **MnO_2 используют** для получения Mn, в производстве стекла (осветлитель), гальванических элементов (деполяризатор), олиф (сиккатив — ускоритель высыхания), красок.

Оксиды технеция(IV) и рения(IV) $ЭO_2$ — кристаллические вещества черного цвета, нерастворимые в воде, возгоняющиеся без разложения (>900°С). При более высокой температуре или в вакууме они диспропорционируют, при этом образуются соответствующий металл и $Э_2O_7$.

Под действием окислителей типа HNO_3 или H_2O_2 оксиды $ЭO_2$ переходят в $HЭO_4$, что для MnO_2 не характерно:

$$ЭO_2 + HNO_3 = HЭO_4 + NO\uparrow, \quad 2ЭO_2 + 3H_2O_2 = 2HЭO_4 + 2H_2O.$$

Таким образом, диоксиды технеция и рения окисляются легче, чем MnO_2.

Диоксиды технеция и рения получают термическим разложением пертехнетатов и перренатов аммония:

$$2NH_4ЭO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2ЭO_2 + N_2 + 4H_2O.$$

Известны **гидраты оксидов технеция и рения $Э(OH)_4$**, а для рения и соли — **ренаты(IV)**, или **рениты**, Na_2ReO_3, Ca_2ReO_4, Ca_3ReO_5, которые получают сплавлением ReO_2 со щелочами в отсутствие воздуха.

Таким образом, Tc^{IV} и Re^{IV} легче окисляются до $Э^{VII}$, чем марганец(IV), а основные и кислотные свойства $ЭO_2$ выражены у них так же слабо, как и у MnO_2.

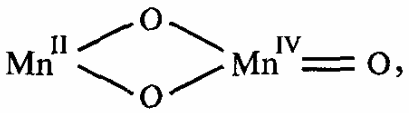
7.3.1.5. Степень окисления +3

Соединения элементов группы марганца в степени окисления +3 *неустойчивы в окислительно-восстановительном отношении* (см. диаграммы Латимера), но, как и следовало ожидать, проявляют *основные свойства*, отличаясь этим от соединений тех же элементов в высших степенях окисления.

Оксид марганца(III), или **полуторный оксид (сесквиоксид)**, Mn_2O_3 — кристаллическое вещество черного цвета, существующее в двух модификациях.

В структуре α-Mn_2O_3 каждый ион Mn^{3+} имеет КЧ = 6 и окружен ближайшими ионами кислорода (на расстоянии ~1,96 Å) и двумя более удаленными (с расстояниями 2,06 и 2,25 Å для двух типов ионов Mn^{3+}). Эта разница в расстояниях — проявление эффекта Яна—Теллера для иона Mn^{3+}. В структуре γ-Mn_2O_3 $21\,^1/_3$ ионов Mn^{3+} статистически распределены по восьми тетраэдрическим и 16-ти октаэдрическим позициям в элементарной ячейке типа шпинели (см. разд. 2.3.1.2), содержащей 32 иона O^{2-}, расположенных по мотиву кубической плотнейшей упаковки. Следовательно, γ-Mn_2O_3 имеет структуру дефектной шпинели с высокой концентрацией катионных вакансий.

Валентное состояние атомов марганца в оксиде марганца(III) сомнений не вызывает — оно характеризуется степенью окисления +3; упрощенно строение Mn_2O_3 может быть изображено так: O=Mn—O—Mn=O. Ранее считавшаяся правильной структура



в которой предполагалось разновалентное состояние атомов марганца ($Mn^{II}O \cdot Mn^{IV}O_2$), как показали современные исследования, неверна.

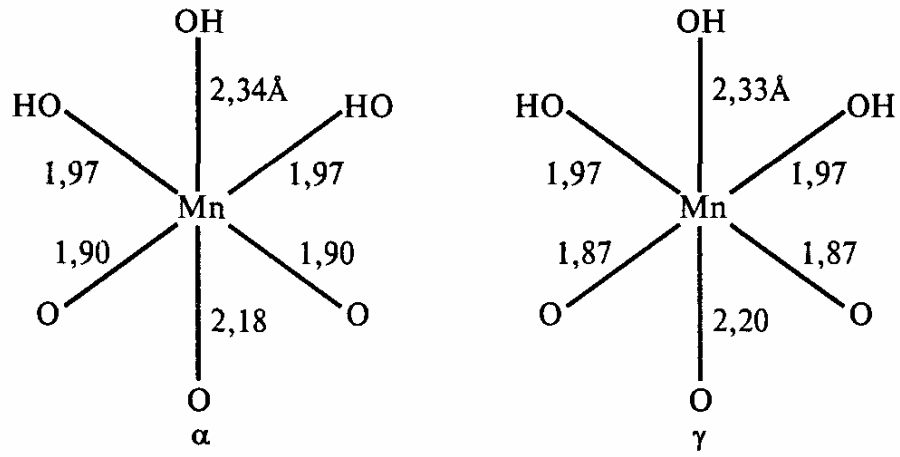
Оксид Mn_2O_3 может быть **получен** прокаливанием MnO_2 при 530°C ($4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$) или Mn_3O_4 выше 500°C ($Mn_3O_4 + O_2 = 6Mn_2O_3$), а также осторожным обезвоживанием MnO(OH) в вакууме при 250°C.

Гидроксид марганца(III) $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$, или $Mn(OH)_3$, — бурое вещество, представляет собой продукт окисления $Mn(OH)_2$, при слабом нагревании (100°C) переходящий вследствие оксоляции в MnO(OH). Формулу последнего соединения часто используют, когда говорят о гидроксиде марганца(III).

MnO(OH) имеет две модификации: α — грутит и γ — манганит. В их структурах октаэдры MnO_6 соединяются в трехмерные каркасные структуры (α-модификация) или в гофрированные слои (γ-модификация). При этом в структуре α-MnO(OH) каждая группа OH^- образует водородную связь с атомом кислорода. В γ-модификации наблюдается образование водородных связей только между OH-группами, каждая из которых образует две водородные связи.

Для Mn^{3+} (электронная конфигурация d^4) должно проявляться ян-теллеровское искажение октаэдра в поле лигандов слабого поля. Действительно, два аксиальных расстояния Mn—O значительно отличаются от экваториальных для обеих

модификаций (это основное искажение накладывается на небольшие различия в длинах связей Mn—O и Mn—OH):



Модификация γ-MnO(OH) может быть получена взаимодействием раствора тетрагидрата сульфата марганца(II) с избытком 3%-го раствора пероксида водорода и раствором аммиака:

$$2MnSO_4 + H_2O_2 + 4NH_3 + 2H_2O = 2MnO(OH)\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4.$$

Гидроксид марганца(III) проявляет основные свойства, но более слабые, чем $Mn(OH)_2$ (см. разд. 7.3.1.6).

Соли содержат $\mathbf{Mn^{III}}$ в катионной форме — Mn^{3+}. В присутствии воды происходит сильный гидролиз, так как маленький ион Mn^{3+} имеет высокую плотность положительного заряда и поляризует гидратирующую его воду, придавая ей свойства довольно сильной кислоты:

$$[Mn(OH_2)_n]^{3+} = [Mn(OH)(OH_2)_{n-1}]^{2+} + H^+.$$

Гидролиз можно подавить добавлением сильной кислоты. Так, **сульфат марганца(III)** $\mathbf{Mn_2(SO_4)_3}$ сохраняется в негидролизованном виде лишь в растворе H_2SO_4 с концентрацией >75 %.

Дигидрат $\mathbf{Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O}$ **и безводный ацетат марганца** $\mathbf{Mn(CH_3COO)_3}$, чтобы избежать гидролиза, синтезируют действием на соединения Mn безводной ("ледяной") уксусной кислоты или уксусного ангидрида:

$$4Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O + KMnO_4 + 8CH_3COOH =$$
$$= 5Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O + KCH_3COO + 10H_2O,$$
$$4Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 30(CH_3CO)_2O = 4Mn(CH_3COO)_3 + 8NO_2 +$$
$$+ O_2 + 48CH_3COOH,$$
$$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O + (CH_3CO)_2O =$$
$$= Mn(CH_3COO)_3 + 2CH_3COOH + H_2O.$$

Акваионы $\mathbf{[Mn(OH_2)_6]^{3+}}$ в водных растворах **диспропорционируют**:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Mn^{2+} + MnO_2\downarrow + 4H^+.$$

Константа равновесия этой реакции (~10^9) достаточно велика, что указывает на *низкую окислительно-восстановительную устойчивость акваионов* Mn^{III}.

Для Mn^{III} известна и анионная форма — **манганаты(III)** различного состава: $Ca_3[Mn(OH)_6]_2$, $Na_5[MnO_4]$, $K_6[Mn_2O_6]$ и др. Анионы первых двух соединений представляют собой октаэдр и тетраэдр, соответственно. В $K_6[Mn_2O_6]$ обнаружена группировка $[Mn_2O_6]$, структурно подобная молекуле Al_2Cl_6 (см. раздел 13.3.2.2). Существование гидроксокомплекса $[Mn(OH)_6]^{3-}$ указывает на амфотерные свойства оксида марганца(III).

В кислой среде соединения Mn^{III} проявляют *свойства сильного окислителя*:

$$2Mn(CH_3COO)_3 + 2HCl_{конц} = 2Mn(CH_3COO)_2 + \\ + Cl_2\uparrow + 2CH_3COOH,$$

$$2Mn(CH_3COO)_3 + 2KI = 2Mn(CH_3COO)_2 + I_2 + 2KCH_3COO.$$

В последние годы большой технический и научный интерес вызывают **сложные оксиды со структурой перовскита**, содержащие Mn^{III}, — $(РЗЭ)_{1-x}(ЩЗЭ)_xMnO_3$. При $x = 0{,}2 \div 0{,}5$ они проявляют высокую электрическую проводимость металлического типа, а также ферромагнитные свойства. Более того, для них характерно очень сильное (на несколько порядков) уменьшение электрического сопротивления во внешнем магнитном поле (*эффект гигантского магнитного сопротивления*). Это уникальное для оксидов свойство очень важно для развития технологии записи и считывания информации высокой плотности на магнитных носителях (жестких дисках персональных компьютеров).

Соединения Tc^{III} и **Re^{III}** немногочисленны, так как технеций и рений в этой степени окисления являются сильными восстановителями и мгновенно окисляются, переходя в устойчивое состояние $Э^{VII}$. Однако существует **гидрат оксида рения(III) $Re_2O_3 \cdot xH_2O$** (черного цвета), образующийся при нейтрализации раствора $ReCl_3$ щелочью в отсутствие O_2 воздуха. Осадок этот растворим в горячей концентрированной HCl, а на воздухе легко окисляется до $HReO_4$.

7.3.1.6. Степень окисления +2

Оксид марганца(II) MnO — вещество серо-зеленого цвета ($T_{пл}$ = 1780°C), имеющее идеальную структуру типа NaCl только при повышенной температуре. При охлаждении MnO переходит в ромбоэдрическую модификацию. Он имеет широкую область гомогенности и сохраняет однофазность вплоть до состава $MnO_{1,13}$.

Оксид марганца(II) проявляет *основные свойства*, растворяясь лишь в кислотах с образованием акваиона Mn^{2+}, например:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O.$$

Для **получения MnO** используют, например, термолиз карбоната или оксалата марганца(II) в атмосфере водорода или азота:

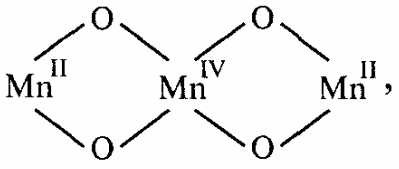
$$MnCO_3 = MnO + CO_2, \quad MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2,$$

а также восстановление Mn_3O_4 водородом при $t \leqslant 1200°C$:

$$Mn_3O_4 + H_2 = 3MnO + H_2O.$$

Для марганца известны и **смешанно-валентные оксиды**, содержащие Mn^{II}: **Mn_3O_4** и **Mn_5O_8**.

В природе **оксид Mn_3O_4** встречается в виде минерала гаусманита. Это тугоплавкое ($T_{пл}$ = 1705°C) черно-коричневое вещество, которое при обычной температуре имеет искаженную структуру нормальной шпинели $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$, где ионы Mn^{2+} располагаются в тетраэдрических, а ионы Mn^{3+} — в октаэдрических пустотах. Такое строение объясняется тем, что для ионов Mn^{2+} (электронная конфигурация d^5) значение ЭСКП как для октаэдрического, так и для тетраэдрического окружения в слабом поле равняется нулю, т. е. ионы Mn^{2+} могут равновероятно занимать октаэдрические и тетраэдрические пустоты. В то же время ионы Mn^{3+} (электронная конфигурация d^4) отдают предпочтение октаэдрическому окружению ($|ЭСКП_{окт}| - |ЭСКП_{тетр}| \approx 2/5\Delta_{окт}$). Таким образом, строение оксида Mn_3O_4 не соответствует ранее предполагавшейся схеме XXVII



XXVII

т. е. $2Mn^{II}O \cdot Mn^{IV}O_2$, поскольку Mn^{IV} в этом соединении не обнаружен. Реальное строение Mn_3O_4 иллюстрирует формула $Mn^{II}O \cdot Mn^{III}_2O_3$: где последовательность связей между атомами обозначена на схеме $O—Mn^{III}—O—Mn^{II}—O—Mn^{III}—O$.

Mn_3O_4 получают нагреванием Mn_2O_3 или MnO_2:

$$6Mn_2O_3 \xrightarrow{>900°C} 4Mn_3O_4 + O_2.$$

Оксиду марганца Mn_5O_8 соответствует формула $Mn^{II}_2Mn^{IV}_3O_8$. Его структуру можно представить в виде слоев типа CdI_2, из которых удалена 1/4 атомов марганца ($Mn^{IV}_3O_8$), а атомы Mn^{II} связывают слои в трехмерный каркас. Координационный полиэдр Mn^{IV} — искаженный октаэдр, а ионов Mn^{II} — искаженная тригональная призма.

Так как оксид MnO не растворяется в воде, **гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$** можно **получить** только косвенным методом, на-

пример, действием на соли Mn^{II} щелочи в восстановительной атмосфере:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

На воздухе белый $Mn(OH)_2$ быстро окисляется, становится бурым из-за перехода сначала в гидроксид Mn^{III}, а затем (медленно) — в гидрат оксида Mn^{IV}:

$$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnO(OH) + 2H_2O,$$
$$4MnO(OH) + O_2 = 4MnO_2 \cdot xH_2O + (2 - 4x)H_2O.$$

Под действием более сильных окислителей (например, бромной воды) $Mn(OH)_2$ сразу переходит в $MnO_2 \cdot xH_2O$:

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = MnO_2 \cdot xH_2O + (2 - x)H_2O + 2NaBr.$$

Основные свойства гидроксида Mn^{II} объясняются относительно большим ионным радиусом Mn^{2+} (0,82 Å при КЧ = 6), слабым поляризующим действием и, как следствие, ионным типом связи с атомами-партнерами в гетероатомных соединениях. Это приводит к тому, что Mn^{II} практически всегда выполняет только *катионную функцию*. Из-за слабо выраженных комплексообразующих свойств соединения Mn^{II} в растворах не проявляют амфотерности — анионные гидроксокомплексы образуются лишь в очень концентрированных растворах щелочей:

$$Mn(OH)_2 + KOH = K[Mn(OH)_3].$$

В обычных же условиях $Mn(OH)_2$ в избытке щелочи нерастворим. Константа равновесия реакции взаимодействия гидроксида Mn^{II} со щелочью равна 10^{-5}, что указывает на сильную диссоциацию образующегося гидроксокомплекса и на слабо выраженные кислотные свойства Mn^{II}.

Константы диссоциации гидроксида Mn^{II} по основному и по кислотному типу имеют сильно различающиеся значения ($K_b^{II} \approx 10^{-4}$; $K_a^{I} \approx 10^{-19}$), что подтверждает его основные свойства.

Отсутствие сколько-нибудь заметной амфотерности $Mn(OH)_2$ можно показать, подействовав на свежеполученную суспензию гидроксида растворами HCl и KOH. Под действием HCl происходит мгновенное растворение $Mn(OH)_2$ с образованием $MnCl_2$, а щелочь заметного воздействия на $Mn(OH)_2$ не оказывает. Аналогичный эффект наблюдается у $Mg(OH)_2$ (см. разд. 2.3.1.2). Сходство $Mn(OH)_2$ с $Mg(OH)_2$ проявляется также в его способности растворяться в концентрированных растворах солей аммония, поэтому гидроксид марганца не удается полностью осадить аммиаком.

Хотя гидроксокомплексы Mn^{II} имеют низкую устойчивость, все же из концентрированных щелочных растворов выделены в кристаллическом виде $Na_2[Mn(OH)_4]$, $Na_4[Mn(OH)_6]$ и др.

В солях кислородсодержащих кислот Mn^{II} образует связь с атомами кислорода кислотного остатка или молекул гидратной воды. Самыми обычными для лабораторной практики и промышленности являются водорастворимые соли марганца(II): $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и др. Кристаллы их слабо окрашены в розовый цвет, а растворы почти бесцветны. Это связано с большой устойчивостью электронного $3d^5$-состояния и с запретом электронного перехода по спину и по симметрии у Mn^{2+} в октаэдрическом окружении.

Несмотря на слабую связь Mn^{2+}—кислород воды, акваионы $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ все же существуют и, более того, являются основной химической формой марганца(II) в этих системах. Слабое поляризующее действие иона Mn^{2+} на молекулы H_2O в акваионе $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ имеет следствием слабо выраженный гидролиз солей марганца(II) [аналогия с солями Mg(II)].

К числу **плохорастворимых солей Mn^{II}** принадлежат **карбонат**, **фосфат** и **сульфид**, которые можно использовать для анализа и очистки соединений марганца. Если низкая растворимость фосфата марганца(II) связана с его цепочечным строением в силу полидентатности фосфатной группы, то низкая растворимость карбоната, вероятнее всего, обусловлена гидролизом, протекающим в условиях осаждения и приводящим к "оловой" полимеризации.

Действительно, осаждение карбоната Mn^{II} в обычных условиях не может не сопровождаться гидролизом, поскольку осадитель — карбонат ЩЭ — создает щелочную среду.

Сода осаждает из водных растворов **основной карбонат марганца**, в котором мольное соотношение $MnCO_3$: $Mn(OH)_2$ изменяется в зависимости от концентрации растворов исходной соли и осадителя, а также температуры, порядка и скорости смешения реагентов:

$$2MnCl_2 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O = MnCO_3 \cdot Mn(OH)_2\downarrow + 2NaHCO_3 + 4NaCl.$$

Средний карбонат марганца(II) можно получить, если в качестве осадителя использовать гидрокарбонат $NaHCO_3$, создающий менее щелочную среду, чем средний карбонат Na_2CO_3 в предыдущей реакции:

$$MnCl_2 + 2NaHCO_3 = MnCO_3\downarrow + 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Образование основного и среднего карбонатов свидетельствует об умеренной гидролизуемости солей марганца(II), сходной с таковой у солей магния (см. разд. 2.3.2). Это сходство обусловлено

очень близкими значениями ионных радиусов (0,78 Å у Mg^{2+} и 0,82 Å у Mn^{2+}) и сходными поляризационными свойствами: одинаковы заряд, размер и 8-ми электронная оболочка ионов. Если бы гидролиз протекал более глубоко (например, как в случае Cr^{3+}), то для марганца(II) невозможно было бы получение в водной среде солей слабых кислот (карбоната, сульфида).

Из-за относительно малой гидролизуемости солей Mn^{II} многие его **безводные соли** достаточно просто получают обезвоживанием соответствующих кристаллогидратов. Например, при нагревании гидрата $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ образуется безводный **сульфат $MnSO_4$**, пригодный для использования в качестве весовой формы в гравиметрическом анализе соединений марганца.

Из кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ можно получить **безводный хлорид**, если, постепенно поднимая температуру, нагревать до постоянной массы гидратированный хлорид в токе безводного HCl. Хлороводород смещает влево равновесие гидролиза:

$$MnCl_2 \cdot H_2O \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} HCl + Mn(OH)Cl,$$

что способствует образованию негидролизованной формы $MnCl_2$. Если не вводить в систему пары HCl, на первой стадии термолиза $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ отщепляются 3 моль воды, а последующее нагревание моногидрата приводит к гидролизу хлорида.

Среди плохо растворимых солей марганца(II) следует отметить **оксалат MnC_2O_4**, который используют для получения MnO. Кристаллогидрат $MnC_2O_4 \cdot aq$ осаждается при взаимодействии растворов оксалата натрия и хлорида марганца ($Na_2C_2O_4 + MnCl_2 = MnC_2O_4\downarrow + 2NaCl$) или перманганата калия со щавелевой кислотой в кислой среде:

$$2KMnO_4 + 8H_2C_2O_4 = 2MnC_2O_4\downarrow + K_2C_2O_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

или

$$2KMnO_4 + 7H_2C_2O_4 + 2CH_3COOH = 2MnC_2O_4\downarrow + 2KCH_3COO + 10CO_2\uparrow + 8H_2O.$$

Как свидетельствует диаграмма Латимера (см. разд. 7.1.2), в кислой среде термодинамически наиболее устойчивы соединения марганца(II). Тем не менее действием сильных окислителей из соединений Mn^{II} можно получить производные марганца в более высокой степени окисления.

Марганец(II) легче проявляет восстановительные свойства в щелочной среде, что подтверждает уменьшение стандартного окислительно-восстановительного потенциала (см. диаграммы Латимера).

Оксид, нитрат и сульфат марганца(II) **применяют** в качестве компонентов микроудобрений.

Кислородные соединения Tc^{II} и Re^{II} неизвестны.

7.3.1.7. Пероксидные соединения

Пероксиды получены лишь **для марганца(IV)**: при действии пероксида водорода в щелочной среде на перманганат калия или сульфат марганца(IV) образуется кристаллическое коричнево-черное вещество состава $K_2H_2[Mn(O_2)_3O]$, переходящее в сильнощелочной среде в $K_3H[Mn(O_2)_3O]$. Оба соединения очень неустойчивы. Для технеция и рения пероксиды не получены.

7.3.1.8. Сравнение свойств кислородных соединений в различных степенях окисления

Подводя итог рассмотрению свойств кислородных соединений элементов группы марганца в разных степенях окисления (от +2 до +7), можно сделать следующие выводы.

Все перечисленные степени окисления характерны только для марганца. При переходе от низшей к высшей степени окисления ослабляются основные и усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов. Так, $Mn(OH)_2$ — основание средней силы, $Mn(OH)_3$ — слабое основание, $Mn(OH)_4$ — амфотерное соединение. Сильная гидролизуемость производных марганца(V) и (VI) свидетельствует о слабых кислотных свойствах еще не полученных кислот H_3MnO_4 и H_2MnO_4. Марганцевая же кислота $HMnO_4$ — сильная. Такое изменение кислотно-основных свойств объясняется уменьшением ионной и увеличением ковалентной составляющей связи Mn—OH при повышении степени окисления марганца.

При переходе от низшей степени окисления к высшей ослабляются восстановительные свойства и усиливаются окислительные. Так, соединения Mn^{II} проявляют, в основном восстановительные свойства, Mn^{IV} и Mn^{VI} — окислительные и восстановительные свойства, а соединения Mn^{VII} — только окислительные свойства.

Технеций и рений больше, чем марганец, склонны образовывать ковалентные связи с кислородом, что объясняется более "мягкой" электронной оболочкой Tc и Re. Поскольку в ковалентных оксидах и оксоанионах, образуемых технецием и рением, велика прочность связи Э—О, эти соединения не проявляют сильных окислительных и восстановительных свойств. Сила кислот $HЭO_4$ уменьшается при переходе от марганца к рению вследствие увеличения размера атомов Э.

7.3.2. Галогениды

Из табл. 7.6 следует, что описанные в литературе бинарные галогениды марганца отвечают только низшим степеням окисления, причем с уменьшением окислительной активности галогенов

Таблица 7.6. **Галогениды элементов 7-й группы**

Галогениды	Степень окисления					
	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Фториды	MnF_2, розовый, $T_{пл}$ = 930 °C	MnF_3, красный	MnF_4, голубой	—	—	—
	—	—	TcF_4, красный	TcF_5, $T_{пл}$ = 50 °C	TcF_6, желтый, $T_{пл}$ = 930°C	—
	—	—	ReF_4, голубой, $T_{пл}$ = 125 °C	ReF_5, желто-зеленый, $T_{пл}$ = 43 °C	ReF_6, бледно-желтый, $T_{пл}$ = 19 °C	ReF_7, бледно-желтый, $T_{пл}$ = 48 °C
Хлориды	$MnCl_2$, розовый, $T_{пл}$ = 650 °C	$MnCl_3$, коричневый	[$MnCl_4$], существует в эфирном растворе	—		—
	—	—	—	—	$TcCl_6$, зеленый	—
	—	$ReCl_3$, темно-фиолетовый, $T_{пл}$ = 257 °C	$ReCl_4$, черный	$ReCl_5$, темно-красно-коричневый	$ReCl_6$, зелено-коричневый, $T_{пл}$ = 22 °C	—
Бромиды	$MnBr_2$, розовый, $T_{пл}$ = 698 °C	—	—	—	—	—
	—	$ReBr_3$, красно-коричневый	$ReBr_4$, темно-красный	$ReBr_5$, зелено-голубой	—	—
Иодиды	MnI_2, розовый, $T_{пл}$ = 638 °C	—	—	—	—	—
	ReI_2, черный	ReI_3, черный	ReI_4, черный	—	—	—

по ряду F—I наблюдается понижение степени окисления марганца в высших галогенидах (со фтором образуется MnF_4, а с иодом — MnI_2). Для технеция и рения в соответствии с их большей устойчивостью в высших степенях окисления и бóльшими размерами удается получить галогениды с бóльшим мольным содержанием галогенов: максимально насыщенный фторид рения имеет состав ReF_7, хлорид — $ReCl_6$, бромид — $ReBr_5$ и иодид — ReI_4.

Известны также оксогалогениды, в основном технеция и рения. Существуют и комплексные галогениды элементов 7-й группы, которые будут рассмотрены в разд. 7.4.

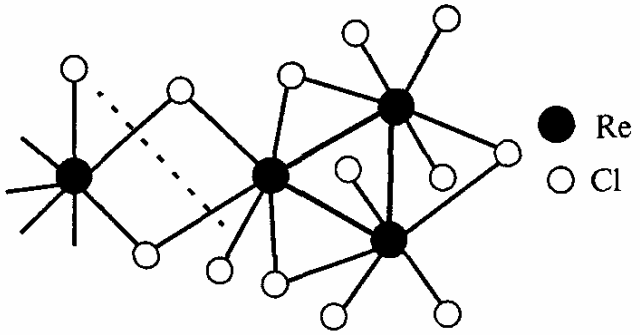
Температура плавления и термическая устойчивость галогенидов, определяются их составом и строением. Низшие галогениды марганца MnX_2 — тугоплавкие солеобразные соединения с преимущественно ионным типом связи. Немонотонное изменение температуры) плавления в ряду F—I связано с тем, что они относятся к разным структурным типам: MnF_2 — тип рутила, $MnCl_2$ — тип $CdCl_2$, а $MnBr_2$ и MnI_2 — тип CdI_2.

Следует отметить высокую реакционную способность MnF_4, который при повышенной температуре является сильным фторокислителем:

$$MnF_4 = MnF_3 + F \text{ (атомный)}.$$

Другой тетрагалогенид — $MnCl_4$ (промежуточный продукт взаимодействия MnO_2 с $HCl_{конц}$ при получении хлора) столь неустойчив, что в момент образования в водных растворах сразу распадается на $MnCl_2$ и Cl_2, но может быть извлечен эфиром. Трифторид MnF_3 начинает разлагаться на MnF_2 и F_2 лишь выше 600°C.

Практически все галогениды рения, в отличие от солеобразных галогенидов марганца, легкоплавки, что свидетельствует о молекулярном типе их кристаллической структуры. Галогениды рения(III) имеют кластерное строение. Так, трихлорид $ReCl_3$ в твердом состоянии и в парáх содержит трехъядерный кластер $[Re_3Cl_9]$, где атомы Re образуют равносторонний треугольник с расстояниями Re—Re (2,48 Å), меньшими, чем в металле (2,76 Å). Эта связь очень прочна: кластеры Re_3Cl_9 сохраняются в парáх до 600°C. Порядок связи Re—Re, согласно расчетам, близок к двум. Кроме связей Re—Re, кластер Re_3Cl_9 стабилизируется мостиковыми атомами хлора, которые объединяют молекулы Re_3Cl_9 в слои. Как видно из строения Re_3Cl_9 (XXVIII), каждый атом Re образует связь с несколькими концевыми и мостиковыми атомами хлора.



XXVIII

В кристалле XXVIII кластеры не являются независимыми, а объединены в единую систему мостиковыми атомами хлора. Однако при наличии в системе избытка молекул или ионов с донорными свойствами мостиковые связи между кластерами разрываются (показано пунктиром). При этом образуются комплексные соединения с островной структурой, например: $(ЩЭ)_3[Re_3X_{11}]$, $(ЩЭ)_2[Re_3X_{12}]$, где сохраняется трехъядерный кластер Re_3Cl_9, а дополнительные галогенид-ионы насыщают координационную сферу атомов Re, тем самым делая излишним образование мостиков между соседними кластерами.

$ReBr_3$ в парáх также является кластером — Re_3Br_9. В ReI_3 молекулы Re_3I_9 имеют такое же строение, как и молекулы хлорида, но объединены не в слои, а в цепи.

MnF_3 получают действием на MnF_2 фтора при 250°C или дифторида ксенона. При фторировании MnF_2 при 500°C образуется летучий MnF_4, который можно синтезировать также с использованием дифторида криптона:

$$MnF_2 + KrF_2 = MnF_4 + Kr.$$

Безводный хлорид $MnCl_2$ получают обезвоживанием кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot aq$ в атмосфере HCl, а также хлорированием металлического марганца при нагревании или действием хлороводорода на металл в среде абсолютного спирта.

Действием фтора на **рений** получают **гексафторид**, из которого с помощью восстановителей можно выделить **ReF_5** и **ReF_4**. Нагреванием ReF_6 со фтором под давлением синтезируют **гептафторид ReF_7**. Основным продуктом взаимодействия хлора с рением при нагревании является **$ReCl_5$**.

7.3.3. Другие бинарные соединения

В 7-й группе ПС проявляется тенденция Tc и Re к образованию высших **сульфидов** (в противоположность марганцу). Поскольку марганец в высших степенях окисления — сильный окислитель, а сульфидная сера — сильный восстановитель, для мар-

ганца характерны только низшие сульфиды — MnS и MnS_2. У технеция и рения, напротив, устойчивы сульфиды $Э^{VII}$.

Моносульфид марганца MnS кристаллизуется в структурном типе NaCl, что свидетельствует о существенном ионном вкладе в химическую связь Mn—S. Его можно получить прямым синтезом или по обменным реакциям в растворах:

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS\downarrow + 2NH_4Cl.$$

В последнем случае в осадок выпадает аморфное вещество розово-желтого ("телесного") цвета $MnS \cdot xH_2O$, которое в отсутствие воздуха при продолжительном стоянии или при нагревании переходит в кристаллический безводный MnS зеленого цвета (существуют и метастабильные красного цвета модификации MnS, также выделяющиеся из растворов и переходящие в стабильную зеленую форму при нагревании). На воздухе $MnS \cdot xH_2O$ окисляется:

$$MnS \cdot xH_2O + O_2 + 2H_2O = MnO_2 \cdot (x + 2)H_2O + S$$

или

$$MnS + O_2 + 2H_2O = Mn(OH)_4 + S.$$

Так как произведение растворимости сульфида марганца величина не слишком малая ($\sim 10^{-10}$ для $MnS \cdot xH_2O$, $\sim 10^{-13}$ для зеленой модификации MnS), то он осаждается лишь в щелочной среде (сульфид аммония), а не сероводородом, и легко растворяется даже в разбавленной соляной кислоте.

Дисульфид MnS_2 (черного цвета) кристаллизуется в структурном типе пирита FeS_2, в котором роль аниона выполняет "гантель" S_2^{2-}. Таким образом, в MnS_2 степень окисления марганца равна +2, а не +4, как можно было предполагать, исходя из формулы.

Сульфиды технеция и **рения $Э_2S_7$** — черные вещества, осаждающиеся при действии сероводорода на растворы $HЭO_4$ и растворимые в кислотах-окислителях с образованием $HЭO_4$. Сульфид Re_2S_7 в отсутствие воздуха не растворяется в соляной кислоте и сульфидах ЩЭ; медленно окисляется кислородом воздуха. Сульфиды $Э_2S_7$ разлагаются при нагревании с отщеплением серы:

$$Э_2S_7 \xrightarrow{t^\circ} 2ЭS_2 + 3S.$$

Дисульфид ReS_2 (черного цвета) можно все же получить взаимодействием простых веществ при высокой температуре. Он устойчив к действию соляной кислоты и сульфидов ЩЭ, а азотной кислотой окисляется до $HReO_4$. При повышенных температурах ReS_2 и Re_2S_7 восстанавливаются водородом до металла.

Марганец образует с азотом и фосфором **нитриды** и **фосфиды** различного состава: Mn_4N, Mn_2N, Mn_3N_2, Mn_2P, MnP. Для рения

известно несколько фосфидов — Re_3P, ReP, ReP_2, ReP_3, из которых последние два обладают полупроводниковыми свойствами.

С **углеродом** элементы 7-й группы образуют в основном фазы внедрения. Соединения с **водородом** для элементов 7-й группы нехарактерны.

7.4. Комплексные соединения элементов 7-й группы

Известны КС, образованные элементами 7-й группы в различных степенях окисления. При этом часто комплексообразование стабилизирует неустойчивое валентное состояние.

Комплексы Mn^{II} с лигандами слабого поля имеют, как правило, низкую устойчивость, что обусловлено нулевым значением ЭСКП, относительно большим радиусом иона Mn^{2+} и очень малым ковалентным вкладом в связь Mn^{II}—лиганд. Однако число комплексных соединений Mn^{II} очень велико, и они играют важную роль в химии марганца. Так, практически во всех водосодержащих системах марганец находится в форме **гексааквакомплекса $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$**. Этот ион присутствует в водных растворах и входит в состав большинства кристаллогидратов, например: $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Большинство комплексов **Mn^{II} с монодентатными лигандами** имеет низкую устойчивость. Например, константа присоединения первого иона Cl^-, т. е. константа образования самого прочного из хлоридных комплексов — $[MnCl]^+$ составляет всего 3,8. Тем не менее **галогенидные комплексы Mn^{II}** $K_4[MnCl_6]$, Cs_3MnBr_5, $M^I_2MnCl_4$, $NaMnCl_3$, $M^I_2[MnF_4]$, $KMnF_3$ и др. выделены в твердом состоянии.

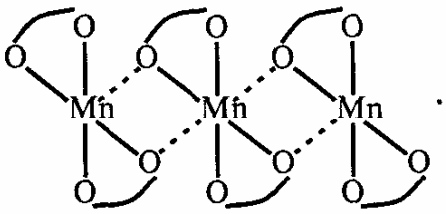
Естественно, что **КС с полидентатными лигандами**, среди которых лучше всего изучены комплексонаты и β-дикетонаты, более стабильны по сравнению с КС с монодентатными лигандами.

Вследствие хелатного эффекта устойчивость комплекса Mn^{II} с H_4ЭДТА довольно высока ($\lg K_{уст} = 13{,}87$). Интересно, что, несмотря на относительно высокую устойчивость, в комплексонатах, как правило, сохраняется высокоспиновое состояние центрального иона, и тип связи с лигандом по этой причине носит в основном ионный характер.

Одним из признаков ионного характера связи металл—лиганд является изменение КЧ центрального иона в зависимости от геометрии лиганда. Так, в **этилендиаминтетраацетате Mn^{II}** имеет КЧ = 7 вместо обычного КЧ = 6. Оно реализуется за счет четырех атомов кислорода и двух атомов азота $ЭДТА^{4-}$, а также одного атома кислорода внутрисферной гидратной воды: $[Mn(ЭДТА)(OH_2)]^{2-}$. "Нестандартное" значение КЧ = 7 означает понижение симметрии комплекса по сравнению с октаэдрической — идеальной для лиганда $ЭДТА^{4-}$, имеющего дентатность, равную 6. Понижения

симметрии не наблюдается, если связь центрального иона с лигандом носит в значительной степени ковалентный характер. Это характерно, например, для низкоспиновых комплексов железа(III), кобальта(III) и др. (см. разд. 8—10.4.2).

Низкосимметричное координационное окружение имеет Mn^{II} и в β-дикетонатах, в частности, **безводный бисацетилацетонат марганца(II)** представляет собой тример. Тримеризация достигается, как и в других олигомерных β-дикетонатах многих элементов-металлов, за счет атомов кислорода ацетилацетонат-иона, образующих, наряду с концевыми связями (бидентатный кислород), и мостиковые связи (тридентатный кислород). Возможна следующая схема строения тримера:



На этой упрощенной схеме в хелатных ацетилацетонатных циклах указаны только атомы кислорода.

Соединения Mn^{II} с КЧ, меньшим, чем 6, также существуют. Например, в комплексах с тридентатными полиаминами марганец(II) имеет КЧ = 5. Комплексы Mn^{II} с КЧ = 4 и тетраэдрической симметрией координационного полиэдра устойчивы только в твердом состоянии или в растворах, образованных неполярными растворителями. По-видимому, вследствие склонности Mn^{II} к преимущественно ионному взаимодействию в присутствии воды и других полярных растворителей тетраэдрическая координационная сфера комплексов, попавших в водную среду, разрушается и возникает окружение с более высоким КЧ, которое зависит от соотношения геометрических параметров Mn^{II} и лигандов.

Примером **тетраэдрических (высокоспиновых) комплексов Mn^{II}** являются **тетрагалогеноманганаты(II)** типа $[MnCl_4]^{2-}$, которые стабилизируются внешнесферными катионами большого размера и малого заряда (т. е. низкого поляризующего действия), такими, как тетрабутиламмоний $[Bu_4N]^+$ и др.

Из **низкоспиновых комплексов Mn^{II}** наиболее известны **гексацианоманганат(II)** $[Mn(CN)_6]^{4-}$, а также продукты замещения части лигандов в этом ионе на другие лиганды сильного поля, например на NO. Стабилизация низкоспинового состояния Mn^{II} только лигандами сильного поля объясняется необходимостью затраты большой энергии (285 кДж/моль) для спаривания электронов в очень устойчивой, наполовину заполненной электронной $3d^5$-оболочке иона Mn^{2+}.

В отличие от *октаэдрических* комплексов Mn^{II}, лишь слабо окрашенных в розовый цвет (из-за запрета электронного перехода по спину и по симметрии), *тетраэдрические комплексы* имеют интенсивную желто-зеленую окраску — снимается запрет на *d—d* переход электронов благодаря нецентросимметричной тетраэдрической конфигурации координационного полиэдра.

Марганец(III) *является более сильным комплексообразователем, чем* Mn^{II}. Среди комплексных соединений Mn^{III} наиболее хорошо изучены **ацетат**, **оксалат**, **ацетилацетонат**, **этилендиаминтетраацетат**, **пирофосфат**. Как правило, синтез комплексов Mn^{III} сводится к окислению Mn^{II} перманганатом калия в присутствии соответствующего лиганда. Так, при синтезе **триоксалатоманганата(III) калия** сначала восстанавливают перманганат калия щавелевой кислотой до Mn^{II}, а затем после добавления карбоната калия окисляют Mn^{II} до Mn^{III} постепенным добавлением твердого $KMnO_4$:

$$KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 10H_2O + K_2CO_3 =$$
$$= K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O\downarrow + 5CO_2\uparrow + 12H_2O.$$

Темные красно-фиолетовые кристаллы комплекса $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ устойчивы продолжительное время в темноте при 20°С. В очень разбавленных растворах красно-фиолетовый цвет комплекса переходит в желтовато-коричневый вследствие практически мгновенной замены одного оксалатного лиганда на две молекулы воды, что является свидетельством лабильности (кинетической неустойчивости) комплекса:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + 2H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} + C_2O_4^{2-}.$$

Комплексные соединения Mn^{III} в растворе и в кристаллическом состоянии интенсивно окрашены чаще всего в вишнево-красный цвет. Обычно они являются высокоспиновыми. Поэтому эти комплексы, как правило, октаэдрические, однако структура их искажена за счет эффекта Яна—Теллера для электронной конфигурации $Mn^{III}\, t_{2g}^3\, e_g^1$.

Тем не менее известны и **низкоспиновые КС**. Примером такого комплекса является $K_3[Mn(CN)_6]$ с октаэдрическим **гексацианоманганат(III)**-анионом. Комплексообразование только с таким мощным лигандом, как ион CN^-, может компенсировать затраты энергии на спаривание валентных $3d$-электронов Mn^{III}: $t_{2g}^3\, e_g^1 \rightarrow t_{2g}^4\, e_g^0$ (энергия спаривания электронов для d^4-конфигурации составляет 301,2 кДж/моль). Это соединение можно получить окислением кислородом воздуха $K_4[Mn(CN)_6]$ или действием H_2O_2 на смесь $MnCO_3$ и KCN.

Стабилизация неустойчивой для марганца в кислых средах степени окисления +3 достигается не только в MnF_3 (см. разд. 7.3.2),

но и во **фторидных комплексах** $(ЩЭ)MnF_4$, $(ЩЭ)_2MnF_5$, $(ЩЭ)_3[MnF_6]$. Получены и **комплексные хлориды** $(ЩЭ)_2[MnCl_5]$ и $(ЩЭ)_3[MnCl_6]$. Такой же стехиометрии комплексные бромиды и иодиды не существуют: крупные ионы I^- и Br^- несовместимы с ионом Mn^{3+}, проявляющим сильное поляризующее действие.

Объяснение бóльшей стабильности комплексных фторидов и хлоридов по сравнению с бинарными аналогично приведенному для системы Ce^{IV}—X^- (см. разд. 3.6): островная структура комплексного аниона, например, $[MnCl_5]^{2-}$, обеспечивает достаточно высокую прочность связи концевых атомов хлора с Mn^{III}, тогда как в трихлориде $MnCl_3$, где все атомы хлора выполняют мостиковую функцию (цепочечная структура), прочность связи Mn^{III}—Cl^- существенно ниже.

По-видимому, при получении хлора в лаборатории действием $HCl_{конц}$ на твердый $KMnO_4$ образуются комплексные хлориды марганца(III), что объясняет появление коричневой окраски реакционной смеси, присущей комплексу $K_3[MnCl_6]$, хотя продуктом реакции обычно считают $MnCl_2$, который является почти неокрашенным:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O.$$

Твердый $K_3[MnCl_6]$ может быть выделен из реакционной массы добавлением концентрированного раствора KCl к красно-коричневому раствору, полученному при действии твердого $KMnO_4$ на концентрированную соляную кислоту:

$$KMnO_4 + 8HCl + 2KCl = K_3[MnCl_6]\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O.$$

Марганец(III) стабилизируется и в **цезиймарганцевых квасцах $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$** — кораллово-красном кристаллическом веществе, которое плавится в кристаллизационной воде при 40°C и при добавлении воды выделяет вследствие гидролиза осадок $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$.

Насколько комплексообразование стабилизирует марганец в степени окисления +3, показывает сравнение ОВП пáры Mn^{III}—Mn^{II} в системе, где роль лиганда (монодентатного, средней силы) играет вода, и в системе с мощным полидентатным лигандом — H_4ЭДТА:

$$E^0(Mn^{3+} \cdot aq/Mn^{2+} \cdot aq) = 1{,}51\ В,$$
$$E^0([Mn(ЭДТА)]^-/[Mn(ЭДТА)]^{2-}) = 0{,}83\ В.$$

Понижение ОВП в присутствии $ЭДТА^{4-}$ свидетельствует о стабилизации Mn^{III}: комплекс $[Mn(ЭДТА)]^-$ не восстанавливается водой, не диспропорционирует и может длительное время сохраняться в растворе и в форме кристаллогидрата $K[Mn(ЭДТА)] \cdot 3H_2O$.

Весьма немногочисленны **комплексы Mn^{IV}**, хотя электронная конфигурация $3d^3$ атома марганца в этом случае предполагает высокое значение ЭСКП и значительную устойчивость ионных КС за счет сильного кулоновского взаимодействия металл—лиганд. Получены лишь фторидные, хлоридные и цианидные комплексы $KMnF_5$, $K_2[MnF_6]$, $K_2[MnCl_6]$, $K_2[Mn(CN)_6]$. Устойчивы кристал-

лические периодаты (ЩЭ)$MnIO_6$, структура которых состоит из октаэдров IO_6 и MnO_6, и комплексный иодат $K_2[Mn(IO_3)_6]$.

Для Mn^{IV} известны кристаллические **гетерополисоединения** — $H_6[MnMo_9O_{32}] \cdot nH_2O$, $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}] \cdot 8H_2O$ и $Na_{12}[MnNb_{12}O_{38}] \cdot H_2O$, где марганец выполняет роль гетероатома.

Марганец, как и другие *d*-элементы, образует **карбонильные соединения**. Поскольку Mn^0 содержит нечетное число электронов, в соответствии с "правилом благородного газа" его карбонил представляет собой **димер $[Mn(CO)_5]_2$**. Димеризация достигается за счет образования связи Mn—Mn, в результате чего соединение стабилизируется и становится диамагнитным. Стабилизации комплекса способствует также π-дативное взаимодействие *d*-электронов Mn и разрыхляющих орбиталей CO. Каждый атом марганца образует шесть октаэдрически направленных связей — с пятью группами CO и атомом Mn.

Карбонил марганца представляет собой при обычных условиях кристаллическое вещество золотистого цвета, легко возгоняющееся в вакууме. Взаимодействие с металлическим натрием в растворе тетрагидрофурана приводит к разрыву связи Mn—Mn и образованию диамагнитного **карбонилат-аниона $[Mn(CO)_5]^-$**, составляющего ионную пару с катионом Na^+. Электрон, недостающий пентакарбонилу марганца для образования электронной пары, поставляют мономерному карбонилу не только активные элементы-металлы, но и галогены. При этом образуется разнолигандный комплекс, например $Mn(CO)_5F$, имеющий мономерное строение. Поскольку электроотрицательность фтора максимальна, строение этого соединения можно рассматривать как ионную пару $[Mn(CO)_5^+][F^-]$, образованную карбонилат-катионом и фторид-ионом. Существует и разнолигандный комплекс $[HMn(CO)_5]$ — бесцветная жидкость ($T_{пл} = -25°C$), со свойствами слабой кислоты. При отщеплении протона образуется диамагнитный карбонилат-анион $[Mn(CO)_5]^-$.

Известны и **гетерометаллические биядерные карбонилы**: $(CO)_4Co—Mn(CO)_5$, $(CO)_5Mn—Re(CO)_5$ и др.

Технеций и **рений** образуют **карбонильные соединения**, аналогичные по составу и строению комплексам марганца.

Рений (КС технеция изучены в меньшей степени) образует комплексы с более широким набором степеней окисления, чем марганец. Так, **фторидные комплексы** получены для всех степеней окисления от +4 до +7: $K[Re^{VII}F_8]$, $K_2[Re^{VI}F_8]$, $K[Re^{VI}F_7]$, $K[Re^{V}F_6]$, $K_2[Re^{IV}X_6]$, где X — F, Cl, Br, I. Для технеция известны аналогичные C со степенями окисления +4 и +5. Рений образует **цианидные комплексы** $K_2[Re(CN)_8]$, $K_3[Re(CN)_8]$ и др. Кроме этого, для рения (в ряде случаев и для технеция) характерны соединения, в координационную сферу которых, наряду с галогенид-

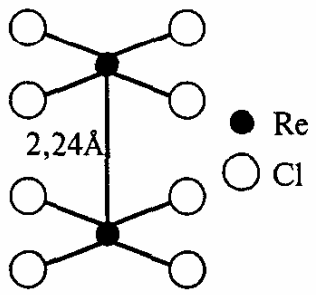
или цианид-ионами, входят оксид-ионы. Устойчивы **КС рения(III)**. Это, например, соли $(ЩЭ)_2[Re_2X_8]$, где X = Cl, Br, которые можно получить восстановлением ReO_4^- водородом или фосфорноватистой кислотой в растворе HX:

$$2KReO_4 + 8HCl + 4H_2 \xrightarrow{290°C} K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O\downarrow + 6H_2O$$

(исходное давление H_2 = 50 бар),

$$2KReO_4 + 4H_3PO_2 + 8HBr + 2CsBr \xrightarrow{t°} Cs_2[Re_2Br_8]\downarrow + 4H_2O +$$
$$+ 2KBr + 4H_3PO_3 \text{ (возможно окисление и до } H_3PO_4).$$

Анионы $[Re_2X_8]^{2-}$ (аналогично и для Tc) представляют собой кластеры типа XXIX.



XXIX

Расстояние Re—Re является настолько коротким (2,24 Å), что для описания электронной системы кластера принимают модель, включающую четверную кратную связь Re≡R (одна σ-, две π- и одна δ-связь).

При восстановлении солей Tc^{VII} и Re^{VII} металлическим калием образуются кристаллические **гидридные комплексы $K_2[ЭH_9]$**. Анион в этих соединениях представляет собой тригональную призму с тремя атомами водорода, находящимися над центрами боковых граней.

Многие КС марганца **используют** в качестве катализаторов, например, β-дикетонаты Mn^{III} нашли применение как катализаторы процессов полимеризации.

7.5. Металлоорганические соединения элементов 7-й группы

Примером МОС элементов 7-й группы является **дициклопентадиенилмарганец $Mn(C_5H_5)_2$** — структурный аналог ферроцена (см. разд. 8—10.5). Это кристаллическое вещество ($T_{пл}$ = 173°C), окисляющееся на воздухе. В МГУ под руководством академика А. Н. Несмеянова синтезирован разнолигандный комплекс $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, который обладает свойствами антидетонатора моторного топлива и может заменить токсичный тетраэтилсвинец.

7.6. Промышленное получение марганца, технеция и рения

Главный потребитель металлического марганца — металлургия. Для многотоннажного легирования сталей используют дешевый сплав марганца с железом — так называемый **ферромарганец**, который получают по реакции

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5C = Mn + 2Fe + 5CO.$$

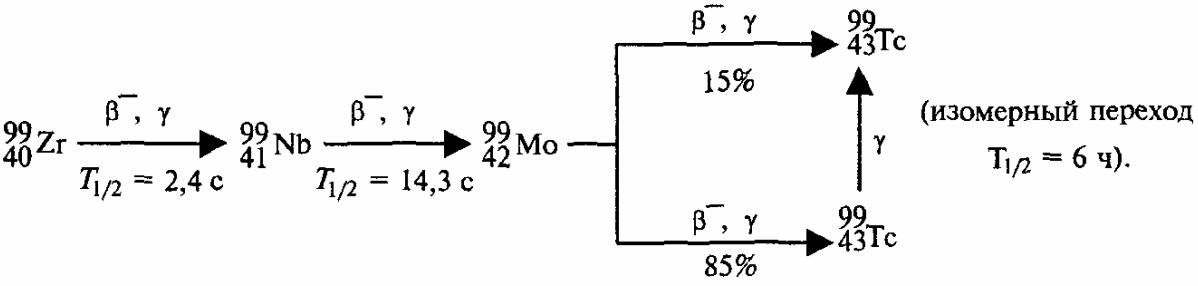
Содержание Mn в ферромарганце составляет обычно 30—80%. Этот сплав необходимо вводить в сталь в таком количестве, чтобы содержание марганца составляло 7—20%.

Значительно более дорогой **металлический марганец** без примеси железа получают методом алюмотермии. Чтобы обеспечить спокойное протекание реакции восстановления, пиролюзит предварительно прокаливают (удаляется вода и понижается содержание кислорода), а затем Mn_3O_4 восстанавливают алюминием:

$$3MnO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow{t^\circ} Mn_3O_4 + O_2 + 3xH_2O,$$
$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3.$$

Глубокую очистку марганца проводят электролизом водных растворов $MnSO_4$.

Технеций выделяют из смеси осколочных элементов, содержащихся в продуктах деления урана, которые накапливаются в ядерных реакторах. Приведем пример "цепочки", ведущей к получению технеция — осколочного элемента, образующегося с наибольшим выходом. Первоначально возникающий при делении урана радиоактивный изотоп $^{99}_{40}Zr$ претерпевает следующие превращения:



Как видно из схемы, предшественником технеция по цепочке является радиоактивный молибден, который, вследствии γ, β^--распада, превращается ($T_{1/2}$ = 66 ч) в два изомерных радиоизотопа технеция. Менее стабильный изомер ($T_{1/2}$ = 6 ч) переходит в более стабильный. Получающийся в конце представленной здесь цепочки изотоп $^{99}_{43}Tc$ ($T_{1/2} = 2{,}12 \cdot 10^5$ лет) очень медленно пре-

терпевает β^--распад, превращаясь в стабильный изотоп рутения $^{99}_{44}Ru$.

Можно синтезировать ^{99}Tc по ядерной реакции $^{98}_{42}Mo(n, \gamma)^{99}_{42}Mo$, затем $^{99}_{42}Mo \xrightarrow{\beta^-} {}^{99}_{43}Tc$, однако для получения больших количеств технеция предпочтительно извлекать его из смеси с другими продуктами деления урана.

На первой стадии процесса для отделения технеция от остальных осколочных радиоизотопов (их известно около 150) "сбросный" раствор, содержащий соединения осколочных элементов, выдерживают в отстойниках (подземные резервуары) 2—3 мес. (технология разработана в Институте физической химии АН СССР В. И. Спицыным, А. Ф. Кузиной и др.). За это время суммарная радиоактивность уменьшается примерно в 10 раз, через год — в 40 раз за счет распада короткоживущих изотопов. Но все же остающаяся радиоактивность очень велика — эквивалентна радиоактивности 20 т радия (в расчете на 1 кг распадающегося $^{235}_{92}U$). Содержание Tc в сбросных растворах мало — доли миллиграммов на 1 $м^3$. Выделить технеций из таких растворов "труднее, чем найти иголку в стоге сена".

Для концентрирования технеция раствор пропускают через колонны, заполненные анионообменной смолой. Большинство осколочных элементов-металлов (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{144}Ce и др.) находятся в сбросном растворе в катионной форме, в отличие от Tc, который наиболее стабилен в форме пертехнетат-аниона TcO_4^-. Благодаря этому технеций задерживается на анионите, а большинство других осколков проходит через колонну, не поглощаясь. Из анионита Tc вымывают азотной кислотой, а потом экстрагируют в органический растворитель. Концентрация Tc возрастает в 10000 раз. Потом осаждают сульфид Tc_2S_7. Суммарный коэффициент обогащения на этой стадии равен 10^7. Затем Tc_2O_7 растворяют и, наконец, осаждают технеций в форме NH_4TcO_4; это увеличивает коэффициент очистки до $8 \cdot 10^8$. Отделенный от других осколков технеций в форме NH_4TcO_4 подвергают термическому разложению и получают TcO_2:

$$2NH_4TcO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2TcO_2 + 4H_2O + N_2.$$

Диоксид технеция является сырьем для получения порошка металлического технеция:

$$TcO_2 + 2H_2 = Tc + 2H_2O.$$

Порошок металла прессуют и плавят в электронном луче. Удалось получить прокат металлического Tc: это блестящие серебристые листы или тонкая фольга.

Рений извлекают из бедных руд, содержащих сотые доли процента Re. Наибольший процент Re содержит молибденит MoS_2, что можно объяснить тем, что Mo и Re в степенях окисления +4 имеют близкие размеры атомов и оба тяготеют к сере.

К сожалению, при обогащении сульфидных руд флотацией (см. разд. 8—10.6.3) теряется почти половина рения, так как сульфиды рения легко окисляются с образованием растворимых кислородных соединений. В процессе обжига сульфидов часть рения переходит в нелетучие соли рениевой кислоты, а часть улетучивается с током отходящих газов. Последние очищают на электрофильтрах или "мокрым" путем. Полученные при этом пыли и шламы служат концентратом для извлечения рения. Концентрат обрабатывают щелочью в присутствии окислителя (O_2, Cl_2

и др.). Образующийся перренат $NaReO_4$ переходит в раствор. Для выделения из раствора, очистки и концентрирования рения проводят многократное переосаждение плохо растворимого перрената калия или экстрагируют $HReO_4$ с помощью трибутилфосфата или спиртов.

Чистый **металлический рений получают** восстановлением водородом перренатов (чаще всего перрената аммония) при нагревании:

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 \xrightarrow{1000°C} 2Re + N_2 + 8H_2O.$$

Можно выделять металлический Re при электролизе $KReO_4$ в сернокислом растворе, а также путем термолиза летучего Re_3Cl_9 на вольфрамовой нити.

Порошкообразный Re, полученный восстановлением в атмосфере H_2, превращают в компактный металл, спекая порошкообразный Re под давлением H_2 при 1200°C, а затем протягивают или прессуют для формирования проволоки или слитков.

7.7. Биологическая роль элементов 7-й группы

Марганец является важным биогенным элементом, который необходим для нормального функционирования организмов как животных, так и растений. Он входит в число десяти элементов-металлов, которые называют "металлами жизни". О биологической роли рения и технеция сведений практически нет. Содержание марганца в растениях составляет $1 \cdot 10^{-3}$%, а в животных — $1 \cdot 10^{-5}$%.

Марганец необходим для правильного развития клеток биологических тканей, эффективного усвоения тиамина (витамина B_1), железа и меди. В организме взрослого человека содержится около 0,36 ммоль марганца. Потребность в марганце незначительна — всего 0,2—0,3 мг в день на 1 кг массы человека. Марганец концентрируется в основном в костной ткани, печени, почках, поджелудочной железе, особенно в митохондриях. Из растительных продуктов питания наиболее богаты марганцем чай, красная свекла, клюква, морковь, картофель, перец, из продуктов животного происхождения — печень.

Составной частью многих металлоферментов являются КС марганца с белками, нуклеиновыми кислотами (РНК и ДНК) и аминокислотами. Такие известные ферменты, как аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза, пируваткарбоксилаза и др. содержат марганец.

В природе наиболее распространены соединения марганца(II). Его восстановительные свойства в биохимических процессах не проявляются, поскольку в организме нет сильных окислителей. Марганец в биологических системах присутствует в основном в форме КС с полидентатными лигандами.

Вследствие близости ионных радиусов ионов марганца и магния, они могут замещать друг друга в биохимических процессах. Комплексные ионы $MgATФ^{2-}$, $MgADФ^{-}$ являются переносчиками и аккумуляторами химической энергии в организме. В некоторых ферментативных реакциях роль донора фосфатных групп выполняет комплекс $MnATФ^{2-}$, который в этих реакциях более активен, чем $MgATФ^{2-}$.

Марганецсодержащие ферменты аргиназа, холинэстераза и фосфоглюкомутаза выполняют важнейшие биологические функции. Аргиназа катализирует процесс расщепления α-аминокислоты (аргинина). Фермент крови холинэстераза синтезируется в печени, затем выделяется в плазму крови и участвует в процессе свертывания крови. Важную роль в углеводном обмене играет фосфоглюкомутаза.

Марганец участвует также в синтезе витаминов С и В, хлорофилла и гемоглобина. Есть сведения о важной роли КС марганца в фотосинтезе ($6H_2O + 6CO_2 = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$). Хотя механизм фотосинтеза в полной мере не изучен, установлено, что КС марганца задействованы в стадии переноса электрона, завершающейся отщеплением молекулярного кислорода.

Сильные окислители неприемлемы для организма как постоянные компоненты, поэтому соединения Mn^{VII} в биологических системах не обнаруживаются. Перманганаты для организма являются ядами. Для лечения острых отравлений перманганатом используется 3% раствор пероксида водорода в уксуснокислой среде:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 6CH_3COOH = 2Mn(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOK + 8H_2O + 5O_2.$$

Однако перманганат калия довольно часто используют в лечебных целях. Так, его раствор *применяют для окисления токсичных органических веществ*, например, морфин окисляется перманганатом до мало токсичного оксиморфина. *Окислительное и коагулирующее действие* перманганата калия на белки предопределяет его бактерицидные и прижигающие свойства. Его *противомикробное действие* проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Раствор 5% перманганата калия используют в качестве кровеостанавливающего средства.

В быту при любых желудочно-кишечных отравлениях после очищения кишечника рекомендуется принимать внутрь слабый раствор перманганата калия.

Перманганатный метод определения восстановителей (перманганатометрия) используется в клиническом и биохимическом анализе некоторых ферментов, мочевой кислоты и крови.

Соединения марганца(II) вводят в состав удобрений как добавки этого принципиально важного микроэлемента. Сульфат и хлорид марганца(II) в комплексе с другими компонентами используют для лечения анемии. При больших кровопотерях в сочетании с солями Cu^{II} и Co^{II} применяют и соединения Mn^{II}.

8-Я, 9-Я И 10-Я ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ТРИАДА ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

8—10.1. Общая характеристика

8—10.1.1. Положение в Периодической системе

Эта глава, в отличие от предыдущих, включает элементы трех групп: 8-й — железо $_{26}$Fe, рутений $_{44}$Ru, осмий $_{76}$Os, 9-й — кобальт $_{27}$Co, родий $_{45}$Rh, иридий $_{77}$Ir и 10-й — никель $_{28}$Ni, палладий $_{46}$Pd и платина $_{78}$Pt. Сюда же относятся очень мало изученные хассий $_{108}$Hs, мейтнерий $_{109}$Mt и пока не имеющий названия элемент № 110, которые мы рассматривать не будем из-за весьма скудных сведений об их свойствах. Сходство элементов этих трех групп столь велико, например, практически полностью совпадают размеры атомов и ионов элементов каждой триады (табл. 8—10.1), что Д. И. Менделеев поместил в каждую клетку VIII группы короткопериодного варианта ПС по три элемента (Fe—Co—Ni — **триада железа**, Ru—Rh—Pd — **триада палладия** и Os—Ir—Pt —**триада платины**).

Последнее время в VIII группу стали включать благородные газы (нулевую группу по Менделееву), основываясь на сходстве стехиометрии $ЭO_4$ высших оксидов осмия и ксенона. К сожалению, результат такого поверхностного сопоставления элементов-металлов VIII группы и благородных газов все больше утверждается в химической литературе, невзирая на то, что XeO_4 крайне неустойчив (см. гл. 18), а химия элементов-металлов VIII группы и химия благородных газов практически не имеют ничего общего. В целом валентные отношения элементов этих групп принципиально различны. Объединение их в одной группе — отказ не только от менделеевского решения выделить благородные газы в отдельную (0-ю) группу, но и от важнейшего принципа построения ПС — принципа химической аналогии. Очевидно, что гелий и неон не могут быть "типическими элементами" в "объединенной" VIII группе. В длиннопериодном варианте ПС проблема объединения элементов триады железа и платиновых элементов с благородными газами не возникает: благородные газы располагаются в 18-й группе, завершающей ПС, а элементы-металлы бывшей VIII группы образуют 8-ю, 9-ю и 10-ю группы.

Свойства химических элементов 8—10-й групп различаются не слишком сильно, что послужило причиной их объединения в триады. Сходство в свойствах обусловлено сохранением состава и строения наружной электронной оболочки атомов при последовательном увеличении атомного номера элемента и, соответст-

* Необычная нумерация главы объясняется желанием сохранить в последующем тексте совпадение номеров глав и групп ПС.

Таблица 8—10.1. **Важнейшие характеристики элементов 8—10-й групп**

Элемент	Атомная масса	Электронная оболочка изолированного атома*	Радиус**, Å				Потенциал ионизации, эВ						Электроотрицательность	Степень окисления***
			$Э^0$	$Э^{2+}$	$Э^{3+}$	$Э^{4+}$	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$	$ПИ_6$		
$_{26}Fe$	55,847	$3s^23p^63d^64s^2$	1,26	0,78	0,64	0,58	7,87	16,18	30,65	54,8	75,0	99,5	1,64	0, +2, +3, (+4), (+5), +6, (+8)
$_{27}Co$	58,93320	$3s^23p^63d^74s^2$	1,25	0,74	0,61	0,53	7,86	17,06	33,50	51,3	79,5	102	1,70	0, +2,+3, (+4)
$_{28}Ni$	58,34	$3s^23p^63d^84s^2$	1,24	0,69	0,56	0,48	7,64	18,17	35,17	54,9	75,4	108	1,75	0, +2, (+3), (+4)
$_{44}Ru$	101,07	$4s^24p^64d^75s^1$	1,34		0,68	0,62	7,37	16,76	28,47	47	63	81	1,42	0, (+1), (+2), +3, +4, +6, +8
$_{45}Rh$	102,90550	$4s^24p^64d^85s^1$	1,34		0,66	0,60	7,46	18,07	31,06	46	67	85	1,45	0,+3, +4, (+6)
$_{46}Pd$	106,42	$4s^24p^64d^{10}5s^0$	1,37	0,86	0,76	0,61	8,34	19,43	32,93	49	66	90	1,35	0, +2, +4
$_{76}Os$	190,23	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^66s^2$	1,35			0,63	8,7	17	25	40	54	68	1,52	0, +6, +8
$_{77}Ir$	192,22	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^76s^2$	1,35		0,68	0,62	9,1	17	27				1,55	0, +2, +3, +4, (+6)
$_{78}Pt$	195,08	$4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^96s^1$	1,38	0,80		0,62	9,0	18,6	29	41	55	75	1,44	0, +2, +4, (+6)

* См. примечание к табл. 1.1.

** Радиусы $Э^{n+}$ приведены для КЧ = 6; для КЧ = 4: $r(Pd^{2+}) = 0{,}64$Å; $r(Pt^{2+}) = 0{,}60$Å; $r(Fe^{6+}) = 0{,}25$Å; $r(Ru^{8+}) = 0{,}36$Å; $r(Os^{8+}) = 0{,}39$Å.

*** В скобках — неустойчивые степени окисления.

венно, общего числа электронов в изолированном атоме. Действительно, как видно из табл. 8—10.1, у элементов триад при неизменной структуре наружной электронной оболочки (главное квантовое число $n = 4, 5, 6$) достраивается (при росте атомного номера) соответствующий d-подуровень (электронный $n - 1$-слой), степень заполнения которого не оказывает определяющего влияния на размеры атомов и ионов, а также на свойства соединений, по крайней мере, если химическая связь в них имеет преимущественно ионный характер.

В то же время свойства соединений элементов триады железа отличаются от свойств аналогичных по составу соединений элементов триад палладия и платины (**семейство платиновых элементов**) очень существенно.

Одной из причин большего сходства между собой соединений платиновых элементов (ПЭ) по сравнению с соединениями триады железа, конечно, является влияние лантанидного сжатия. Так, атомные радиусы элементов триад палладия и платины почти одинаковы, но значительно отличаются от радиусов атомов элементов триады железа (см. табл. 8—10.1).

Вследствие этого в настоящей главе раздел 8—10.1. "Общая характеристика" дан обобщенно для всех девяти элементов 8—10-й групп, а свойства простых и сложных соединений рассмотрены отдельно — сначала для элементов триады железа (разд. 8—10.2 — 8—10.7), а потом — для платиновых элементов (разд. 8—10.8 — 8—10.13).

8—10.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы соединений

Как видно из табл. 8—10.1, валентные электроны элементов 8—10-й групп расположены на подуровнях $(n - 1)d$ и ns, что обусловливает принадлежность этих элементов к числу *переходных.*

Изменение химических свойств соединений элементов 8—10-й групп при переходе от легких к тяжелым аналогам подчиняется тем же закономерностям, что и в других группах переходных элементов. Так, *сверху вниз по группе возрастает устойчивость соединений, содержащих элемент в высшей степени окисления.* Если для железа наиболее характерными являются степени окисления +2 и +3, а состояния +6 и особенно +8 неустойчивы, то для осмия вполне стабильны соединения, содержащие элемент в наиболее высокой из возможных степеней окисления +8. Аналогичная закономерность наблюдается при переходе от Co и Ni к их тяжелым аналогам. Так, для никеля наиболее устойчивы соединения, где он имеет степень окисления +2, а для палладия и особенно для платины характерна степень окисления +4.

Другая важная закономерность состоит в том, что *в каждой триаде с ростом атомного номера элемента происходит уменьшение*

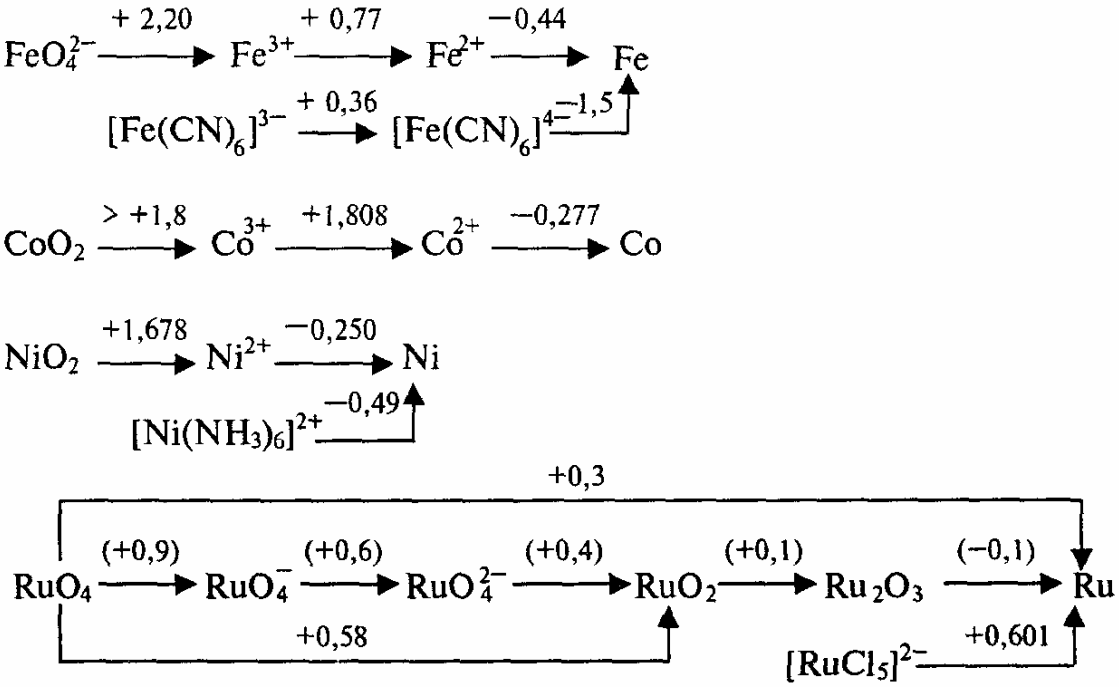
устойчивости соединений элемента в высшей степени окисления. Это обусловлено увеличением числа электронов на *d*-подуровне, повышающем его стабильность (по мере приближения подуровня к завершению). В частности, бóльшая устойчивость соединений Fe^{III} по сравнению с Co^{III} и особенно Ni^{III} обусловлена возрастанием стабильности электронного $3d$-уровня в ряду $3d^6(Fe^{2+}) \rightarrow$ $\rightarrow 3d^7(Co^{2+}) \rightarrow 3d^8(Ni^{2+})$: отрыв третьего электрона от иона $Э^{2+}$ происходит тем труднее, чем ближе уровень $(n-1)d$ к завершению:

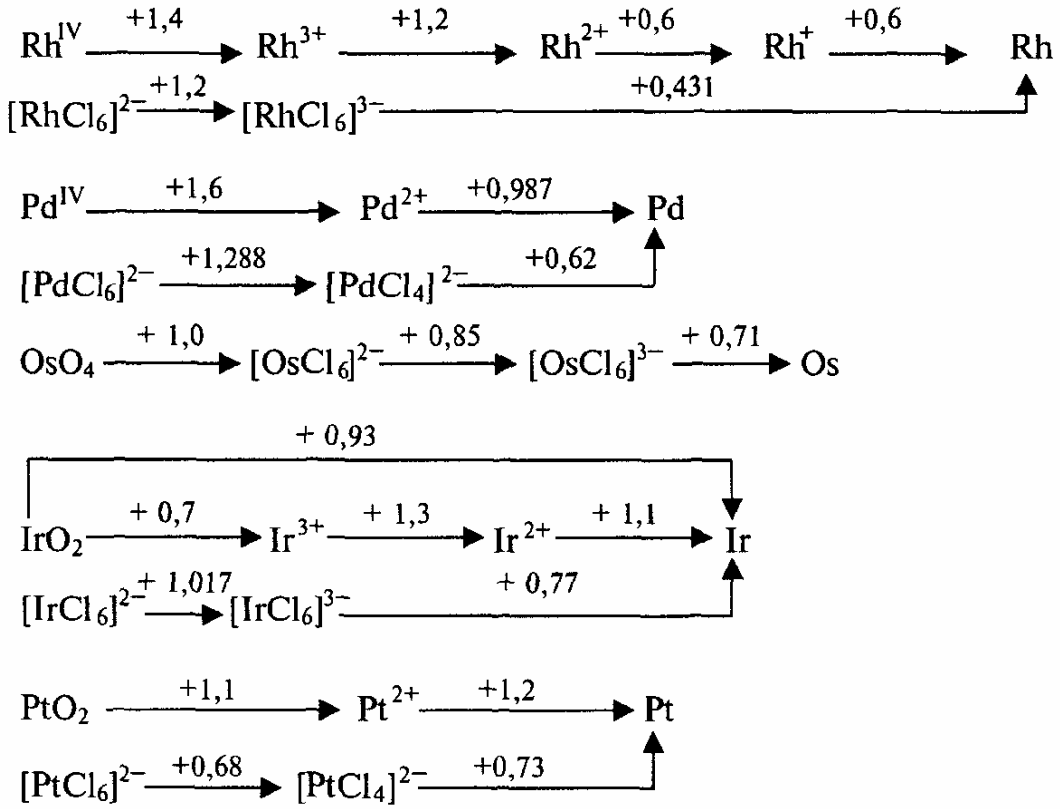
Fe	Co	Ni
+2, +3, (+6)	+2, (+3)	+2
Ru	Rh	Pd
+4	+3	+2
Os	Ir	Pt
+6, +8	+3, +4	+2, +4

Увеличение степени окисления

Уменьшение степени окисления

Возрастание энергетической затрудненности переходов $Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$ с ростом атомного номера элемента в триадах иллюстрируют значения ПИ (см. табл. 8—10.1), то же характерно и для других валентных переходов у элементов всех триад 8—10-й групп. Это подтверждают закономерности в изменении ПИ, а также диаграммы Латимера (значения ОВП даны в вольтах):





Стремление заполнить электронами $(n-1)d$-подуровень наиболее характерно для ПЭ. Как видно из табл. 8—10.1, у палладия электронная конфигурация d^{10} достигается уже в изолированных атомах, а у других ПЭ d-электронный уровень, хотя и не завершен, но на внешнем ns-электронном уровне изолированных атомов находится только один электрон (вместо двух у элементов триады железа и элементов соседней 7-й группы). "Перескок" у ПЭ электронов с ns- на $(n-1)d$-подуровень приближает d-подуровень к завершению и делает его более стабильным. Такая тенденция характерна не только для изолированных атомов ПЭ, но и для образуемых ими гомо- и гетероатомных соединений.

Важно отметить, что стремясь заполнить электронами d-подуровень, атомы ПЭ не теряют валентные электроны, переходя в катионное состояние $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^{4+}$, а образуют ковалентные соединения (со степенью окисления соответственно +2, +3, +4), в которых электронная плотность ПЭ несколько смещена в сторону партнера по связи, роль которого выполняет элемент-неметалл. При ковалентном взаимодействии перекрывание АО тем более эффективно, чем "мягче" электронные оболочки взаимодействующих атомов. В 8—10-й группах самые "мягкие" оболочки имеют элементы триады платины, самые жесткие — элементы триады железа. Соответственно образование ковалентных связей наиболее характерно для тяжелых ПЭ, а ионных связей — для элементов триады железа. Для маленьких по размеру атомов элементов триа-

ды железа потеря валентных электронов с последующей стабилизацией ионного состояния вследствие электростатического взаимодействия ионов энергетически более выгодна, чем перекрывание АО с образованием ковалентных связей, особенно если партнером по связи является жесткий атом электроотрицательного элемента, а именно, фтор или кислород.

Усиление ковалентного характера связи в гетероатомных соединениях ПЭ приводит к важным последствиям, прежде всего к термической неустойчивости этих соединений. Далеко не всегда ковалентные соединения термически неустойчивы: общеизвестна, например, уникальная термическая устойчивость алмаза и нитрида бора, существующих за счет ковалентного взаимодействия атомов. Однако в этих соединениях ковалентные связи образуют атомы элементов-неметаллов, характеризующихся высокой электроотрицательностью. У атомов таких элементов АО имеют низкую энергию, и их взаимодействие приводит к созданию энергетически устойчивых систем. Значения электроотрицательности ПЭ близки к 1,5 (см. табл. 8—10.1). Это говорит о том, что их АО находятся на высоком энергетическом уровне, поэтому перекрывание с орбиталями даже наиболее электроотрицательных элементов-неметаллов не приводит к значительному энергетическому выигрышу — МО лежат высоко на оси энергий. Следствием является термическая неустойчивость гетероатомных соединений ПЭ — ковалентная связь непрочная, а ионная составляющая связи мала из-за склонности сохранять на *d*-подуровне максимальное число электронов, поэтому стабилизация соединений кристаллическим полем либо несущественна, либо отсутствует.

Нахождение подавляющего большинства ПЭ в природе в самородном состоянии является результатом неустойчивости их гетероатомных соединений. **"Благородство"** — также следствие неустойчивости химических соединений ПЭ: их образование энергетически невыгодно. Все это обусловливает *химическую специфику ПЭ: в отличие от большинства элементов-металлов для ПЭ мало характерны кислородные соединения и значительно более стабильны соединения с "мягкими" атомами — серой, азотом, тяжелыми галогенами.*

Важнейшие типы химических соединений элементов 8—10-й групп представлены в табл. 8—10.2.

8—10.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Железо и никель являются четными элементами, поэтому они представлены в природе смесью относительно большого числа стабильных изотопов (соответственно 4 и 5), а нечетный кобальт является элементом-одиночкой (табл. 8—10.3.).

Таблица 8—10.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 8—10-й групп**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Fe, Co, Ni	Уменьшение химической активности от Fe к Ni, металлы устойчивы к действию щелочей и концентрированной азотной кислоты
		Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Металлы тугоплавки и труднолетучи, инертны к химическим взаимодействиям. Максимальная плотность у металлов триады платины
Оксиды	ЭО	Fe, Co, Ni, Pd, Pt	Основные свойства
	$Э_2O_3$	Fe, Rh, Ir	Уменьшение устойчивости к Ir
	$ЭO_2$	Ru—Pt	Рост устойчивости к Ru
	$ЭO_4$	Fe, Ru, Os	Рост устойчивости от Fe к Os
Гидраты оксидов	$Э(OH)_2$	Fe—Ni, Pd, Pt	Основные свойства
	$Э_2O_3 \cdot nH_2O$	Fe, Rh, Ir	Амфотерные свойства для Э = Fe, Rh
	$ЭO_2 \cdot nH_2O$	Ru—Pt	Амфотерные свойства
Соли	$ЭSO_4$, $Э(NO_3)_2$	Fe—Ni	Способны гидролизоваться, образуют кристаллогидраты
	$ЭX_2$	Fe—Ni, Ru—Pt	
	$ЭX_3$	Fe, Ru, Rh, Ir, Pt	Гидролиз сильнее, чем $ЭX_2$
КС с монодентатными лигандами	$M_n[ЭX_4]$	Fe—Ni, Pd, Pt	Характерны для степени окисления +2. Известны высоко- и низкоспиновые КС
	$M_n[ЭX_6]$	Fe—Ni, Ru—Pt	Характерны для степени окисления +2, +3, +4; высокая устойчивость цианидных комплексов
	$M_n[Э(CN)_6]$ $[Э(NH_3)_6]X_n$		Различная устойчивость в зависимости от природы элемента, лиганда и степени окисления. Комплексы Pd и Pt кинетически инертны
КС с полидентатными лигандами	$[Э(ЭДТА)]^{2-}$ $[Э(ЭДТА)]^-$ $[Э(β\text{-Дикет})_n)$	Fe—Ni, Pd, Pt	Различная устойчивость в зависимости от природы элемента, лиганда и степени окисления. Комплексы Pd и Pt кинетически инертны
Карбонилы	$Э(CO)_n$	Fe—Ni, Ru—Pt	Малоустойчивы для Pd и Pt

Таблица 8—10.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 8—10-й групп**

Элемент	Кларк, мас. %	Место по распространенности в земной коре	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде изотопов)	
Fe	4,2	4	4	^{56}Fe, тип $4n$ (91,72 %)	Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 (магнетит), FeS_2 (пирит), $FeCO_3$ (сидерит), α-FeOOH (гетит), γ-FeOOH (лепидокрокит), $HFeO_2 \cdot nH_2O$ (лимонит)
Co	$2 \cdot 10^{-3}$	32	1	^{59}Co, тип $4n + 3$ (100 %)	CoAsS (кобальтин), CoS (кобальтит), CoAs (смальтит)
Ni	$2 \cdot 10^{-2}$	23	5	^{58}Ni, тип $4n + 2$ (68,08 %)	$(Fe, Ni)_9S_8$ (пентландит), NiAs (никелин), NiS (купферникель)
Ru	$5 \cdot 10^{-6}$	73	7	^{102}Ru, тип $4n + 2$ (31,6 %)	(Ir, Os, Ru) (рутенистый сысерскит), (Ru, Os) (окрутин)
Rh	$1 \cdot 10^{-6}$	75	1	^{103}Rh, тип $4n + 3$ (100 %)	(Ir, Os, Rh) (родистый сысерскит)
Pd	$8 \cdot 10^{-6}$	71	6	^{106}Pd, тип $4n + 2$ (27,33 %); ^{108}Pd, тип $4n$ (26,46 %)	(Pd, Pt) (палладистая платина), (Pt, Pd, Ni)S (бреггит)
Os	$5 \cdot 10^{-6}$	74	7	^{192}Os, тип $4n$ (41,0 %)	(Os, Ir) (сысерскит), (Ir, Os, Ru) (рутенистый сысерскит), (Ir, Os, Rh) (родистый сысерскит)
Ir	$1 \cdot 10^{-6}$	76	2	^{193}Ir, тип $4n + 1$ (62,7 %)	(Os, Ir) (сысерскит), (Ir, Os, Ru) (рутенистый сысерскит), (Ir, Os, Rh) (родистый сысерскит)
Pt	$5 \cdot 10^{-6}$	72	6*	^{195}Pt, тип $4n + 3$ (33,8 %); ^{194}Pt, тип $4n + 2$ (32,9 %)	Pt (самородная), $PtAs_2$ (сперрилит), PtS (куперит), (Pd, Pt) (палладистая платина), (Pt, Pd, Ni)S (бреггит)

* Изотоп ^{190}Pt условно принимают за стабильный, так как его $T_{1/2} = 9 \cdot 10^{11}$ лет.

Главный изотоп железа $^{56}_{26}Fe$ имеет тип ядра по массе $4n$. В природной смеси изотопов он составляет 91,64%. Единственный природный изотоп кобальта $^{59}_{27}Co$ имеет тип ядра по массе $4n + 3$, а главный стабильный изотоп никеля $^{58}_{28}Ni$ — $4n + 2$. Такая смена типа ядра по массе главного изотопа плеяды объясняет *аномалию в изменении атомной массы* в ряду Fe—Co—Ni, затруднявшую размещение этих элементов в ПС. Действительно, монотонность роста атомной массы в пределах триады железа нарушается:

Атомная масса	55,847	58,9332	58,34
Элемент	Fe	Co	Ni

Поскольку критерием для размещения элементов в ПС было значение атомной массы ("атомного веса" во времена Менделеева), нужно было вместо последовательности Fe—Co—Ni принять другую: Fe—Ni—Co, т. е. никель должен был предшествовать кобальту. Однако Менделеев счел недопустимым подчинять размещение элементов в ПС формальному критерию и разместил элементы так, как этого требовала последовательность изменения химических свойств однотипных соединений в триаде железа. В частности, Менделеев учитывал бóльшую склонность Fe к проявлению степени окисления +3 и все уменьшающуюся устойчивость такого рода соединений при переходе к кобальту и никелю. Таким образом, Менделеев, основываясь на анализе химических свойств и гениальной интуиции, разместил элементы триады железа в ПС фактически в соответствии с принятыми впоследствии критериями — атомным номером и строением электронных оболочек.

Кроме стабильных изотопов, все элементы триады железа имеют искусственные радиоактивные изотопы. Изотопы ^{55}Fe ($T_{1/2}$ = 2,6 года) и ^{59}Fe ($T_{1/2}$ = 45,6 сут) используют как индикаторы при исследовании химико-технологических и биологических процессов. Радиоактивный ^{60}Co (тип ядра $4n$, "жесткое" γ-излучение с энергией 1,3 МэВ), получаемый из стабильного ^{59}Co облучением нейтронами, имеет период полураспада 5 лет, что делает удобным использование этого изотопа в медицине при радиологическом лечении злокачественных опухолей, а также при анализе металлических изделий (γ-дефектоскопия) с целью обнаружения в них дефектов (трещин, раковин и др.). Вместе с тем ^{60}Co — один из самых опасных радионуклидов (жесткое излучение, большая продолжительность жизни).

Железо по распространенности в земной коре находится на четвертом месте (на втором после алюминия среди металлов), в земном шаре — на первом месте: ядро Земли — сидеросфера — состоит в основном из железа. Распространенность нечетного кобальта (в соответствии с геохимическим правилом Гаркинса) намного ниже, чем у его четных соседей (см. табл. 8—10.3.).

Геохимия железа очень сложна. Железо входит в состав чрезвычайно большого числа первичных и вторичных минералов, горных и осадочных пород. Наиболее практически важными (для по-

лучения металлического железа) являются красный железняк, или гематит, магнитный железняк, или магнетит, пирит, бурый железняк $Fe(OH)_3$, сидерит, или болотная руда. Первые три минерала относятся к первичным, остальные — к вторичным. Однако они далеко не исчерпывают всего многообразия соединений железа, встречающихся в природе. Например, очень важен в геохимическом плане, но пока не перерабатывается на железо оливин — ортосиликат Fe^{II} и Mg^{II} состава $(Mg, Fe)_2SiO_4$, главный минерал, слагающий основную силикатную оболочку и мантию Земли. Как уже упоминалось (см. разд. 7.1.3), на дне океанов сосредоточены железо-марганцевые конкреции, содержащие более 200 млрд. тонн железа, разработка которых также дело будущего. Как правило, большинство горных и осадочных пород в том или ином количестве содержат примесь железосодержащих минералов; к ним относятся глины (алюмосиликаты), силикаты, смешанно-оксидные минералы типа ильменита (см. разд. 4.1.3) и др. При переработке практически любой руды с целью выделения в индивидуальном состоянии тех или иных элементов ПС в технологическую схему входит стадия отделения железа.

Железо образует собственные концентрированные месторождения, примером которых может быть знаменитое в прошлом месторождение магнитного железняка на горе Магнитной на Среднем Урале (сейчас гора Магнитная уже не существует — "срыта с лица Земли", вся руда истрачена на получение чугуна и стали). Кроме того, железо как примесь входит в минералы таких тоже очень распространенных элементов, как Al, Ti, Mn и др. В результате железо рассеяно вследствие изоморфного замещения, сокристаллизации в минералах других элементов. Железо присутствует в лито-, халько-, сидеро- и биосферах. Железо играет исключительно важную биологическую роль в жизни человека, животных и растений.

Кобальт присутствует обычно в минералах **никеля**, причем соблюдается соотношение [Co] : [Ni] = 1 : 10. Как правило, это серо- или мышьяксодержащие минералы, например, пентландит, купферникель. Из собственно кобальтовых минералов известны кобальтит, или кобальтовый блеск, и смальтит.

Как видно из табл. 8—10.3, все **платиновые элементы** относятся к числу малораспространенных, но различия в распространенности элементов триад палладия и платины малы. Тем не менее нечетные элементы (Rh и Ir) распространены меньше, чем соседние четные элементы (Ru, Pd, Os и Pt соответственно). Оценка запасов ПЭ при очень низком общем содержании чрезвычайно сложна и неизбежно содержит большую погрешность. В разных источниках сведения об относительной распространенности тех или иных ПЭ часто не согласуются.

Изотопный состав четных элементов, входящих в триады Pd и Pt, сложен: естественная смесь изотопов, например, платины, а также палладия, содержит шесть стабильных изотопов. Нечетные элементы имеют меньшее число стабильных изотопов, так, у иридия их два. Один из изотопов платины (^{190}Pt), считавшийся долгое время стабильным, сейчас отнесен к естественно-радиоактивным с очень большим периодом полураспада.

Изучение радиоактивных изотопов ПЭ чрезвычайно важно, поскольку они накапливаются в реакторах в результате деления ядер урана. Число радиоизотопов обычно очень велико, и свойства их сильно различаются. Например, нечетный родий, относящийся к числу элементов-одиночек (стабильный изотоп $^{103}_{45}$Rh, тип ядра $4n + 3$), имеет 13 радиоактивных изотопов, а четный рутений, у которого плеяда стабильных изотопов состоит из 7 изотопов, имеет 9 радиоизотопов. Среди последних — изотоп $^{106}_{44}$Ru с жестким излучением и с большим периодом полураспада ($T_{1/2} \approx$ 1 год).

Сложность дезактивации местности и помещений, зараженных радиоактивными изотопами ПЭ, обусловлена высокой устойчивостью и низкой реакционной способностью их комплексных соединений (см. разд. 8—10.10).

Вследствие низкой химической активности **платиновые элементы** чаще всего встречаются в природе в **самородном состоянии** — вкрапления в сульфидные руды меди и никеля сплавов между ПЭ и с другими металлами. Обычно их вместе с золотом и серебром извлекают из отходов переработки медно-никелевых арсенидно-сульфидных руд. Наиболее известны такого рода месторождения в Канаде, Южной Африке и России.

8—10.1.4. Краткие исторические сведения

Железо — один из семи металлов, известных с глубокой древности. Человек, вероятно, познакомился с железом метеоритного происхождения раньше, чем с другими металлами. Изделия из метеоритного железа найдены в захоронениях, относящихся к IV—V тыс. до н. э., в Египте и Месопотамии. Способ получения железа из руд был открыт, по-видимому, во втором тысячелетии до н. э. в западной части Азии, а вслед за тем распространился в Вавилоне, Египте, Греции.

Латинское название "феррум", вероятно, связано с греко-латинским "фарс" — "быть твердым". Слово "железо" имеет корень "лез" от слова "лезо" — "лезвие". Такое словообразование указывает на функцию предметов, изготовлявшихся из железа, — режущих инструментов и оружия. В древнерусской литературе слово "железо" фигурирует с XI в. н. э.

Соединения **кобальта** были известны и применялись еще в древнем Египте и Китае — они входили в состав смальты — непрозрачного стекла, из которого делали цветную мозаику. Красивый синий цвет придавали смальте соли кобальта.

Металлический кобальт впервые описан в 1735 г. шведским химиком Г. Брандтом. В средние века горняки находили вместе с другими рудами кобальтовую "землю", которая была похожа на серебряную руду, но не содержала серебра. Примесь этой руды к другим рудам мешала выплавке металлов: с образующимся густым дымом (сульфидов и арсенидов) терялась часть выплавленного металла. Немецкие горняки называли кобальтовые "земли" "кобольдами", что означало "подземный гном, насмешливый дух, бессовестный плут", мешающий работать горнякам. Отсюда и название элемента.

Никель был открыт в 1751 г. Однако задолго до этого саксонские горняки применяли в стекловарении руду, внешне похожую на медную, для окраски стекол в зеленый цвет. Все попытки получить из этой руды медь оказались неудачными, в связи в чем в конце XVII в. руду стали называть "купферникель", что означает "дьявольская руда". Из этой руды (красный никелевый колчедан NiAs) в 1751 г. шведский ученый А. Кронштедт получил зеленый оксид и из него путем восстановления — новый металл, названный никелем.

Самородная **платина** тоже известна издавна. Считают, что она служила для изготовления различных предметов в древнем Египте, Эфиопии, Греции и Южной Америке. Первое описание платины как металла весьма огнестойкого дал итальянский врач Скалингер в 1557 г. По-видимому, тогда же металл получил свое название "платина", которое произошло от испанского названия серебра — "плата" и представляет собой уменьшительную форму этого слова ("серебришко"), отражающее пренебрежительное отношение к металлу, мало к чему пригодному и не поддающемуся обработке. В чистом виде металл был впервые получен английским ученым У. Волластоном в 1803 г.

Этот же исследователь в 1803 г. обнаружил **палладий** в той части самородной платины, которая растворима в царской водке. Название "палладий" Волластон произвел от названия малой планеты Паллады, открытой незадолго до этого.

Родий был обнаружен в 1804 г. Волластоном после открытия палладия. Волластон растворил самородную платину в царской водке, затем нейтрализовал избыток кислоты едким натром. Из нейтрального раствора он осадил платину хлоридом аммония, а палладий — цианидом ртути. Фильтрат, обработанный соляной кислотой для удаления цианида ртути, Волластон выпарил досуха. Остаток после обработки спиртом представлял собой темно-красный порошок, прокаливанием которого в токе водорода был получен металл. Название "родий" произведено от греческого "родон" — "роза" — в соответствии с розово-красным цветом водных растворов солей родия.

Осмий и **иридий** были открыты английским химиком С. Пеннантом в 1804 г. при исследовании черного порошка, остающегося после растворения самородной платины в царской водке. Название "осмий" происходит от греческого "осме" — "запах", по резкому, раздражающему горло, запаху летучего тетраоксида осмия. Название "иридий" произведено от греческого "ириоэйдес" — "отливающий цветами радуги, радужный" из-за разнообразия окраски его солей.

Рутений открыл профессор Казанского университета К. К. Клаус в 1844 г. при исследовании остатков от аффинажа (глубокой очистки) уральской самородной платины в Петербургском монетном дворе. После извлечения платины и некоторых других платиновых металлов Клаус сплавил остатки с селитрой и извлек растворимую в воде часть, содержащую Os, Cr и другие металлы. Нерастворимый в воде остаток он подверг действию царской водки, а затем упарил раствор досуха. После обработки сухого остатка кипящей водой и добавления избытка поташа Клаус отделил осадок гидроксида железа, в котором обнаружил соединение неизвестного элемента (по темной пурпурно-красной окраске раствора осадка в соляной кислоте). Клаус выделил новый металл в виде сульфида и предложил назвать его рутением в честь России (от латинского Ruthenia — Россия).

Элементы триады железа

8—10.2. Простые вещества

Элементы триады железа образуют простые вещества, представляющие собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe), розовато-синеватым (Co) и серебристым (Ni) оттенками. Для них характерен полиморфизм (см. рис. 8—10.1).

Стабильное при обычных условиях α-железо при нагревании претерпевает следующие полиморфные превращения:

$$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{769^\circ C} \beta\text{-Fe} \xrightarrow{910^\circ C} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1400^\circ C} \delta\text{-Fe} \xrightarrow{1539^\circ C} Fe_{ж}.$$

Кристаллические α- и β-модификации железа металлурги называют **α- и β-ферритами**. Обе модификации (табл. 8—10.4, рис. 8—10.1) имеют объемно центрированную кубическую элементарную ячейку и кристаллографически неразличимы (изменяется слабо лишь размер ячейки). Однако α-Fe обладает ферромагнитными свойствами, а другие полиморфные модификации — парамагнетики. Структура **γ-Fe** — гранецентрированная, а **δ-Fe** — объемно центрированная кубическая (параметры их элементарных ячеек отличаются от параметров ячеек α-Fe и β-Fe).

Для металлических **кобальта** и **никеля**, также обладающих ферромагнитными свойствами, известны по две полиморфные модификации (табл. 8—10.4).

Кристаллические модификации железа изучил в 70-х годах XIX века знаменитый русский металлург Д. К. Чернов. В то время в России происходило переоснащение армии· от оружия из бронзы переходили к железному и стальному. На основании многолетних исследований Чернов определил, в каком температурном интервале надо ковать и закаливать железо, создал научные основы черной металлургии.

Металлы триады железа являются тугоплавкими и высококипящими. В ряду Fe—Ni $T_{пл}$ несколько понижается, что обусловлено ослаблением связи металл—металл вследствие уменьшения числа неспаренных электронов на *3d*-орбиталях, а следовательно,

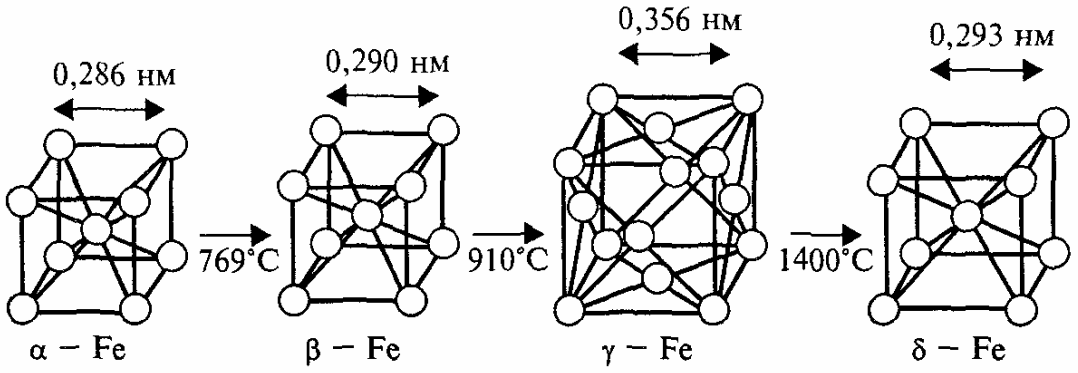


Рис. 8—10.1. Полиморфные модификации железа

Таблица 8—10.4. **Важнейшие свойства элементов триады железа в металлическом состоянии**

Элемент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура металла*	Плотность, г/см^3	$E^0(Э^{2+}/Э^0)$, В	$R_{мет}$, Å
Fe	1539	3200	α, β — ОЦК (до 910 °С) γ — ГЦК (до 1400 °С) δ — ОЦК (до $T_{пл}$)	7,87	−0,44	1,26
Co	1490	3100	α — ГПУ (до 417 °С) β— ГЦК (выс)	8,90	−0,28	1,25
Ni	1453	3000	α — ГЦК (низк) β — ГПУ (выс)	8,90	−0,25	1,24

* Выс — высокотемпературная модификация; низк — низкотемпературная.

ослаблением ковалентного взаимодействия между атомами $Э^0$ в этом ряду.

Химическая активность простых веществ в ряду Fe—Co—Ni в соответствии со значениями ОВП (см. табл. 8—10.4) уменьшается. В ряду напряжений элементы триады железа располагаются между цинком и оловом, что указывает на их способность растворяться в кислотах-неокислителях с выделением водорода:

$$Э + 2HCl = ЭCl_2 + H_2\uparrow,$$
$$Э + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2\uparrow.$$

Разбавленная азотная кислота (~30%) переводит железо в соли Fe^{III}, а кобальт и никель, менее стабильные в степени окисления +3 — в соли Co^{II} и Ni^{II}:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O,$$
$$3Э + 8HNO_3 = 3Э(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O, \quad Э = Co, Ni.$$

Только в очень разбавленной (~3%) азотной кислоте железо растворяется с образованием нитрата железа(II):

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

При концентрации выше 70% серная кислота проявляет *пассивирующее действие* по отношению к железу. Концентрированная азотная кислота *на холоду* пассивирует все металлы триады железа (образуются оксидные пленки), однако в ряду Fe—Co—Ni эта способность уменьшается. *При нагревании* происходят реакции

$$2Fe + 6H_2SO_{4\,конц} \xrightleftharpoons{t^\circ} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O,$$
$$Fe + 6HNO_{3\,конц} \xrightleftharpoons{t^\circ} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O,$$
$$Э + 4HNO_{3\,конц} \xrightleftharpoons{t^\circ} Э(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O, \quad где\ Э = Co, Ni.$$

С растворами щелочей металлы триады железа не реагируют. Высокодисперсные Fe, Co, Ni, полученные, например, восстановлением оксидов водородом, самовоспламеняются на воздухе, т. е. являются *пирофорными* веществами.

Особую форму пирофорного никеля представляет собой так называемый **скелетный никель (никель Ренея)**, который готовят сплавлением при 1200°C Ni с Al [20—50% (мас.) Ni] с последующей обработкой сплава концентрированным раствором NaOH (для растворения Al) и промыванием остатка водой и спиртом в атмосфере водорода. Получающийся серо-черный порошок насыщенного водородом мелкораздробленного никеля является эффективным катализатором реакций гидрирования и восстановления органических соединений.

По сравнению с Co и Ni металлическое железо менее устойчиво к действию влаги и кислорода воздуха. Железо с поверхности ржавеет — происходит **коррозия**:

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3.$$

(Подробно о борьбе с коррозией см. разд. 8—10.6.5).

Железо, кобальт и никель при нагревании (температура взаимодействия растет при переходе от Fe к Ni) реагируют почти со всеми неметаллами, образуя солеобразные соединения, например, галогениды, и фазы переменного состава.

Так, с кислородом железо образует оксид Fe_3O_4, а кобальт и никель — оксиды ЭО.

Железо, кобальт, никель при нагревании, особенно в мелкораздробленном состоянии, поглощают значительное количество водорода, максимальное в случае никеля, для которого описано соединение Ni_2H.

При нагревании железо реагирует с водой, причем в зависимости от температуры получаются различные продукты:

при $t < 570$°C: $4H_2O + 3Fe \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$,

при $t > 570$°C: $H_2O + Fe \rightleftarrows FeO + H_2$.

Раньше этот процесс (при 700°C) использовали для промышленного получения водорода (**"железо-паровой способ"**).

Большое значение имеет взаимодействие железа с углеродом, протекающее в ходе традиционного для черной металлургии доменного процесса, принципы которого, а также принципы промышленных методов **получения металлических железа, кобальта** и **никеля** рассмотрены в разд. 8—10.6.

С другими металлами железо, кобальт, никель образуют многочисленные **сплавы**, среди которых имеются как твердые растворы, так и интерметаллиды.

8—10.3. Сложные соединения элементов триады железа

В сложных соединениях элементы триады железа наиболее устойчивы в низких степенях окисления (+3 и +2 для Fe, +2 для Co и Ni) и неустойчивы в высоких (+4, + 5, +6, +8).

8—10.3.1. Кислородные соединения

8—10.3.1.1. Степень окисления +2

Оксиды железа, **кобальта** и **никеля ЭО** (по-старому — закиси Fe, Co, Ni) представляют собой нестехиометрические при обычных условиях ($Э_{1-x}O$) кристаллические вещества черного (FeO), оливково-зеленого (CoO) и зеленого (NiO) цвета. Высокодисперсный CoO, присоединяя кислород воздуха, становится коричневым, а затем черным. NiO, поглощая кислород, также темнеет. Углубление окраски объясняется увеличением концентрации вакансий в кристаллической структуре оксидов. Оксиды относятся к структурному типу NaCl, но кубическую симметрию имеют только при высокой температуре; при уменьшении температуры происходит фазовый переход с понижением симметрии: FeO и NiO переходят в ромбоэдрическую модификацию, а CoO — в тетрагональную. В структуре $Fe_{1-x}O$ часть ионов Fe^{2+} замещена ионами Fe^{3+} так, что два иона Fe^{3+} замещают три иона Fe^{2+} с сохранением электронейтральности вещества в целом. Стехиометрический FeO синтезируют из смеси $Fe_{0,95}O$ с металлическим железом под действием высокого давления (выше 36 кбар) при 770°C.

Оксиды ЭО — тугоплавкие соединения ($T_{пл}$ FeO = 1369, CoO — 1805, NiO — 1984°C). Они не растворяются в воде и не реагируют со щелочами, а в кислотах легко растворяются с образованием солей $Э^{II}$:

$$ЭО + 2HCl = ЭCl_2 + H_2O.$$

Таким образом, ЭО — **оксиды с основными свойствами**. При сплавлении со щелочными реагентами ЭО образуют смешанные оксиды Na_4FeO_3, Na_4CoO_3, Na_2NiO_2 и др., разлагающиеся водой.

Водородом ЭО восстанавливаются при нагревании до металла (легкость восстановления несколько увеличивается от Fe к Co и Ni):

$$ЭО + H_2 = Э + H_2O.$$

В качестве восстановителя можно использовать при нагревании и углерод:

$$ЭО + C = Э + CO.$$

Ниже 570°С оксид железа(II) диспропорционирует:

$$4FeO = \alpha\text{-}Fe + Fe_3O_4.$$

Поэтому синтез монооксида железа надо проводить при температуре >570°С с последующим быстрым охлаждением. В присутствии кислорода при нагревании оксид железа(II) переходит в Fe_3O_4:

$$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4.$$

То же происходит, когда пирофорный FeO (получаемый из оксалата железа FeC_2O_4) на воздухе окисляется с возгоранием.

При нагревании до 390—900°С оксид кобальта(II) превращается в Co_3O_4, который при 905—925°С теряет часть кислорода и переходит опять в CoO:

$$6CoO + O_2 \rightleftarrows 2Co_3O_4.$$

Оксид железа(II) получают разложением оксалата FeC_2O_4 в вакууме:

$$FeC_2O_4 \xrightarrow{t^\circ} FeO + CO + CO_2.$$

Можно использовать и восстановление оксида железа(III), например, водородом, оксидом углерода(II) или металлом:

$$Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{300^\circ C} 2FeO + H_2O,$$

$$Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^\circ} 2FeO + CO_2,$$

$$Fe_2O_3 + Fe \xrightarrow{900^\circ C,\ \text{вакуум}} 3FeO.$$

Оксиды кобальта(II) и **никеля(II) получают** термическим разложением солей кобальта и никеля, образованных летучими кислотами (в отсутствие воздуха):

$$ЭCO_3 \xrightarrow{350^\circ C,\ \text{вакуум}} ЭO + CO_2,$$

$$2Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{1000^\circ C} 2ЭO + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O.$$

CoO может быть синтезирован также нагреванием при 1000°С оксида Co_3O_4, а NiO — нагреванием никеля на воздухе при 1000°С.

Гидроксиды $Э(OH)_2$ можно получить только косвенным путем, так как оксиды ЭО не растворяются в воде. Например, гидратированные гидроксиды $Э(OH)_2 \cdot aq$ образуются при взаимодействии растворов солей $Э^{II}$ со щелочами:

$$Э^{2+} + 2OH^- = Э(OH)_2\downarrow.$$

Гидроксиды $Э(OH)_2$ кристаллизуются в структурном типе CdI_2.

Гидроксид железа(II) — соединение белого цвета, на воздухе быстро изменяет окраску, превращаясь вследствие окисления сначала в сине-зеленый смешанно-валентный гидратированный оксид примерного состава $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$, а затем в частично обезвоженный гидроксид Fe^{III} бурого цвета:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

Для получения неокисленного гидроксида $Fe(OH)_2$ необходима тщательная изоляция реагентов и прибора от кислорода воздуха.

Будучи основанием средней силы и средней растворимости, гидроксид железа(II) растворяется не только в кислотах, но и в концентрированных растворах солей аммония, как и $Mg(OH)_2$ (см. разд. 2.3.1.2).

Считают вместе с тем, что у $Fe(OH)_2$ проявляются признаки амфотерности, хотя их можно обнаружить лишь в жестких условиях. Так, обработкой 50% раствором NaOH в присутствии мелкораздробленного металлического железа (для создания восстановительной среды) при кипячении можно растворить $Fe(OH)_2$ и из полученного раствора выделить кристаллы гидроксокомплекса $Na_2[Fe(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Известен также светло-зеленый $Ba_2[Fe(OH)_6]$. Таким образом, здесь мы имеем дело с **амфотерностью — комплексообразованием**: железо(II) входит в состав аниона за счет образования комплекса, где лигандами являются гидроксид-ионы.

Около 150°С гидроксид железа(II) разлагается:

$$3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + H_2 + 2H_2O.$$

Гидроксид кобальта(II) — вещество розово-красного цвета. При его получении действием щелочи на розовато-малиновый водный раствор соли кобальта сначала образуется осадок малорастворимых основных солей $Co(OH)_nX_{2-n} \cdot mH_2O$ синего цвета, характерного для кобальта(II) в тетраэдрическом окружении, затем переходящий в розовый гидроксид $Co(OH)_2$ (розовая окраска свойственна соединениям Co^{II}, имеющим октаэдрическую симметрию). Образовавшийся гидроксид медленно окисляется кислородом воздуха, изменяя окраску до коричневой:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3.$$

Появление синего окрашивания при первоначальном добавлении щелочи к соли кобальта можно объяснить не только образованием основных солей, но и гидроксида кобальта состава $3Co(OH)_2 \cdot 2H_2O$, который при дальнейшем добавлении щелочи претерпевает структурную перестройку вследствие дегидратации и старения, меняя при этом окраску от синей до розовой.

$Co(OH)_2$ растворим как в кислотах (с образованием солей Co^{II}), так и в концентрированных растворах щелочей и аммиака, т. е. является *амфотерным соединением*. При избытке щелочи в растворе образуются синий гидроксокомплекс $[Co(OH)_4]^{2-}$ тетраэдрического строения, при избытке аммиака — аммиачный комплекс $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, легко окисляющийся на воздухе до $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Синюю окраску имеют растворы, полученные при добавлении концентрированной соляной кислоты к хлориду кобальта. При этом образуется хлоридный комплекс тетраэдрической симметрии $[CoCl_4]^{2-}$:

$$CoCl_2 + 2HCl = H_2[CoCl_4].$$

$Co(OH)_2$ разлагается при нагревании в вакууме (168°C) с образованием CoO и H_2O.

Гидроксид никеля(II) яблочно-зеленого цвета получают действием щелочи на водные растворы солей никеля(II), например, нитрата. При этом образуется осадок гидрата гидроксида никеля $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$, который обезвоживается при нагревании до 200°C. Как в случае кобальта, можно выделить в твердом виде гидрат $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Гидроксид $Ni(OH)_2$ не окисляется кислородом воздуха, практически не растворяется в щелочах, но под действием кислот образует соли Ni^{II}, а в концентрированном растворе аммиака – аммиачные комплексы $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. При 230°C гидроксид никеля дегидратируется, переходя в NiO.

Значения произведений растворимости и констант диссоциации (по основному типу) убывают от Fe к Ni, что может быть связано с некоторым уменьшением радиусов ионов $Э^{2+}$ (см. табл. 8—10.1) в этом ряду:

Гидроксид	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
ПР	$8 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-18}$
K_b^{II}	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$

При хранении гидроксидов их растворимость уменьшается из-за старения вследствие оляции и оксоляции (значения ПР приведены именно для таких "постаревших" препаратов).

Доказательством очень *слабых кислотных свойств* $Э(OH)_2$ может служить тот факт, что гидроксокомплексы $[Э(OH)_n]^{2-n}$ образуются только при высокой концентрации ионов OH^- и разлагаются при разбавлении водой таких растворов.

Восстановительные свойства становятся менее выраженными при переходе от $Fe(OH)_2$ к $Ni(OH)_2$. Так, на воздухе $Fe(OH)_2$ окисляется практически мгновенно, а $Co(OH)_2$ — лишь медленно, в то время как $Ni(OH)_2$ в тех же условиях остается неизменным.

Гидроксид $Co(OH)_2$ легко окисляется пероксидом водорода:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2Co(OH)_3.$$

В то же время $Ni(OH)_2$ можно окислить лишь более сильными окислителями в сильнощелочной среде, например, бромат-ионами (бромом в щелочной среде):

$$6Ni(OH)_2 + NaBrO_3 + 3H_2O = 6Ni(OH)_3 + NaBr.$$

Пероксид водорода каталитически разлагается в присутствии $Ni(OH)_2$ на O_2 и H_2O, поэтому H_2O_2 нельзя использовать для окисления $Ni(OH)_2$.

8—10.3.1.2. Степень окисления +3

Оксид железа(III) Fe_2O_3 (окись железа, по-старому) — красно-коричневое кристаллическое вещество, существующее в нескольких полиморфных модификациях.

α-Fe_2O_3 имеет структуру корунда (гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода), причем три расстояния Fe—O меньше, чем три другие (1,945 и 2,116 Å).

Под **β-Fe_2O_3** понимают две различные кристаллические фазы: тетрагональную, образующуюся при дегидратации β-FeOOH, и со структурой биксбиита $(Fe, Mn)_2O_3$, получающуюся при гидролизе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, а также в виде поверхностной пленки при газофазном разложении трифторацетилацетоната железа $Fe(ТФА)_3$.

В структуре **γ-Fe_2O_3** $21^1/_3$ ионов Fe^{3+} и $2^2/_3$ вакансий статистически распределены по 8 тетраэдрическим и 16 октаэдрическим позициям в элементарной ячейке шпинели, содержащей 32 иона кислорода, расположенных по мотиву кубической плотнейшей упаковки.

При атмосферном давлении Fe_2O_3 устойчив до 1455°C, при более высокой температуре он теряет часть кислорода и переходит в Fe_3O_4:

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2.$$

Расплавить Fe_2O_3 без разложения (1562°C) можно только при повышенном давлении кислорода.

При нагревании Fe_2O_3 восстанавливается водородом или оксидом углерода(II):

$$Fe_2O_3 + H_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2FeO + H_2O,$$

$$Fe_2O_3 + CO \xrightleftharpoons{t^\circ} 2FeO + CO_2.$$

В воде оксид железа(III) нерастворим, но растворяется в кислотах и проявляет амфотерные свойства, образуя при сплавлении со щелочами или карбонатами ЩЭ ферраты(III) (по старому "ферриты"):

$$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O,$$
$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

При взаимодействии Fe_2O_3 с оксидами элементов-металлов также получаются **ферриты**. Это большая группа соединений:

шпинели MFe_2O_4, где M = Fe, Co, Ni, Mg, Mn, Cu; гранаты $M_3Fe_5O_{12}$, где M — некоторые РЗЭ; ортоферриты $MFeO_3$, где M = РЗЭ; гексаферриты, например, $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Многие ферриты сочетают пространственную упорядоченность атомных магнитных моментов, ведущую к высоким значениям намагниченности, с низкой электрической проводимостью. Поэтому ферриты широко используют как магнитные материалы в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые антенны, сердечники и др.) В промышленности ферриты получают спеканием при высокой температуре оксидов, карбонатов, сухих остатков совместно упаренных растворов двух солей (нитратов, сульфатов) или совместно осажденных гидроксидов, оксалатов или карбонатов.

α-Модификация Fe_2O_3 — это природный минерал **гематит** — важнейшая составляющая железной руды, перерабатываемой черной металлургией в чугун и сталь. α-Fe_2O_3 можно **получить** и искусственно — нагреванием до 200°C лепидокрокита — бурого оксида-гидроксида FeO(OH), образующегося при высокотемпературном гидролизе $FeCl_3$ или при окислении $Fe(OH)_2$.

γ-Модификацию Fe_2O_3 получают при осторожном окислении Fe_3O_4 или прокаливании FeO(OH).

Смешанно-валентный оксид железа(II, III) Fe_3O_4 известен под названием **"магнетит"**, — черное кристаллическое вещество.

Магнетит имеет структуру обращенной шпинели $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4$: половина катионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке ионов O^{2-}, а равные количества катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} располагаются в октаэдрических пустотах. Высокая электронная проводимость Fe_3O_4, например, по сравнению с оксидом Mn_3O_4, имеющим искаженную нормальную структуру шпинели (см. разд. 7.3.1), обусловлена легкостью обмена электронами между Fe^{2+} и Fe^{3+}, расположенными в октаэдрических позициях.

Fe_3O_4 не растворяется в воде, кислотах и щелочах. При нагревании может быть окислен до Fe_2O_3 и восстановлен до FeO:

$$4Fe_3O_4 + O_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 6Fe_2O_3,$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \xrightleftharpoons{>570^\circ C} 3FeO + H_2O.$$

Магнетит Fe_3O_4 образуется при прокаливании Fe_2O_3 до $t > 1400$°C или выдерживании при 250°C в вакууме. Кроме этого, Fe_3O_4 получают действием водорода на Fe_2O_3 при 400°C. Для синтеза Fe_3O_4 предложено также нагревать железо в атмосфере углекислого газа.

Взаимные переходы между оксидами железа различного состава (по убыванию содержания кислорода) можно представить следующей схемой:

$$Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO \rightleftarrows Fe.$$

Повышение температуры и действие восстановителей, связы-

вающих кислород, смещает равновесие направо. Напротив, повышение содержания кислорода в системе и понижение температуры смещает равновесие влево.

Гидроксид железа(III) $Fe(OH)_3$ — бурое аморфное вещество; образуется при действии щелочей на растворы солей железа(III) $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$, а также при гидролизе ферратов(III), полученных с помощью твердофазных реакций (ферритов). Например, реакция $NaFeO_2 + 2H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + NaOH$ раньше использовалась для получения едкого натра из Na_2CO_3 ("способ Левига", первая стадия которого — сплавление Na_2CO_3 и Fe_2O_3, вторая — гидролиз полученного $NaFeO_2$).

Суждения о том, существуют ли гидроксид железа(III) в форме $Fe(OH)_3$ или в виде $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, противоречивы. По-видимому, чрезвычайно низкая растворимость ($ПР_{Fe(OH)_3} = 6 \cdot 10^{-39}$) рыхлого осадка, называемого гидроксидом железа(III), связана с быстро протекающей полимеризацией $nFe(OH)_3 \rightarrow [Fe(OH)_3]_n$ и с одновременным обезвоживанием из-за превращения оловых мостиков в оксоловые.

Гидроксид железа(III) — *амфотерное вещество с преобладанием основных свойств* ($K_b^I = 10^{-10}$, $K_a^I = 10^{-13}$), легко растворяющееся в кислотах с образованием солей Fe^{III} и плохо растворимое даже в горячих концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоферратов(III) различного состава, например, $Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$ и $Na_5[Fe(OH)_8] \cdot 5H_2O$, выделенных в кристаллическом состоянии.

Оксид-гидроксид железа(III) FeO(OH) имеет несколько кристаллических полиморфных модификаций, из которых главными являются встречающиеся в природе **α-FeO(OH) — гетит** и **γ-FeO(OH) — лепидокрокит**.

Структура α-формы соответствует структуре диаспора (двойные цепочки типа рутила сочленены общими вершинами с образованием трехмерной структуры), при этом одна из связей Fe—O и одна из связей Fe—OH короче двух других. Кроме того, каждая группа OH^- образует водородную связь с атомом кислорода (аналогичную структуру имеет α-MnO(OH), см. разд. 7.3.1 5). В γ-форме каждый атом железа образует из атомов кислорода искаженный октаэдр, и эти октаэдры объединены в гофрированные слои. Атомы кислорода внутри слоев находятся на приблизительно одинаковом расстоянии от четырех атомов Fe, в то время как атомы кислорода на поверхности слоев связаны только с двумя атомами Fe. Водородные связи в этой структуре существуют только между OH^--группами, каждая из которых образует две такие связи.

Существование **оксида кобальта(III) Co_2O_3** (коричневого цвета) в некоторых источниках ставится под сомнение. Более устойчивым считается его нерастворимый в воде гидрат, т. е. **$Co(OH)_3$**, или **$Co_2O_3 \cdot 3H_2O$**, частично теряющий при 100°C воду и перехо-

дящий в **CoO(OH)** — коричневое вещество, при температуре >150°C превращающееся в Co_3O_4:

$$12CoO(OH) = 4Co_3O_4 + O_2 + 6H_2O.$$

Щелочи не растворяют CoO(OH). Однако известны **кобальтаты(III)**, например, выделяющийся из концентрированных щелочных растворов зеленый кристаллический гидроксокомплекс $K_3[Co(OH)_6]$, а также полученные твердофазным методом фиолетовый Na_5CoO_4, содержащий тетраэдрический анион, порошкообразные (ЩЭ)CoO_2 и шпинели (ЩЗЭ)Co_2O_4.

Смешанно-валентный оксид кобальта(II, III) Co_3O_4 — вещество серо-черного цвета, имеет структуру нормальной шпинели: $Co^{II}[Co_2^{III}]O_4$.

Оксид Co_3O_4 и гидроксид $Co(OH)_3$ проявляют окислительные свойства, выделяя кислород в отсутствие способных окисляться веществ:

$$2Co_3O_4 + 6H_2SO_4 = 6CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O,$$
$$2Co_3O_4 + 12HNO_3 = 6Co(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 6H_2O,$$
$$Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O.$$

Образование **гидроксида никеля(III) $Ni(OH)_3$**, или **$Ni_2O_3 \cdot nH_2O$**, происходит при окислении гидроксида никеля(II) в щелочной среде сильными окислителями (BrO_3^-, ClO^-, анодное окисление). Это нерастворимое соединение черного цвета, которое, теряя воду, переходит в **оксид-гидроксид NiO(OH)**. При нагревании, отщепляя кислород, NiO(OH) превращается в смешанно-валентный оксид-гидроксид никеля(II, III) состава $Ni_2O_2(OH)$.

Как и в случае Co_2O_3, литературные данные о существовании **оксида никеля(III)** противоречивы. Есть сведения, что Ni_2O_3 — серо-черное кристаллическое вещество (разлагающееся при температуре 600°C), которое можно получить контролируемым термолизом $Ni(NO_3)_2$:

$$4Ni(NO_3)_2 = 2Ni_2O_3 + 8NO_2 + O_2.$$

Оксид и гидроксид никеля(III) являются очень сильными окислителями:

$$4Ni(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4NiSO_4 + O_2\uparrow + 10H_2O,$$
$$4Ni(OH)_3 + 8HNO_3 = 4Ni(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 10H_2O,$$
$$2Ni(OH)_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O.$$

Благодаря этим свойствам гидроксид никеля(III) используется в щелочных аккумуляторах в качестве электрода:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{разрядка}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2.$$

Известны **никелаты(III)**, например: черные кристаллические (ЩЭ)NiO_2, а также содержащий тетраэдрический анион Na_5NiO_4. Их существование говорит об амфотерности оксида и гидроксида никеля(III).

8—10.3.1.3. Другие степени окисления

Для железа характерна степень окисления +6, которую оно проявляет в **ферратах(VI)** состава **$(ЩЭ)_2FeO_4$** и **(ЩЗЭ)FeO_4**. Существует несколько способов получения ферратов(VI), например, прокаливанием твердых реагентов:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH \overset{t^\circ}{=\!=} 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O.$$

Феррат калия придает образующемуся расплаву красно-фиолетовую окраску.

Ферраты ЩЭ и ЩЗЭ можно получить и в растворе, окисляя соединения Fe^{II} или Fe^{III} хлором или бромом. Как и в других случаях, для стабилизации высокой степени окисления элементов-металлов необходима щелочная среда:

$$1)\ FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl,$$
$$2)\ 2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O.$$

Для синтеза феррата калия можно использовать и окисление металлического железа щелочным раствором нитрата калия или пероксидом калия:

$$Fe + 3KNO_3 + 2KOH = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O,$$
$$Fe + 3K_2O_2 + 2H_2O = K_2FeO_4 + 4KOH.$$

При анодном окислении железа в щелочном электролите также образуется феррат(VI):

$$Fe + 2KOH + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} K_2FeO_4 + 3H_2.$$

Лучше всего изучены и сравнительно легко получаются ферраты(VI) калия и бария, но даже они термически неустойчивы. Так, при нагревании малиново-красного раствора K_2FeO_4 происходит разложение:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 3O_2\uparrow + 8KOH.$$

Кристаллический K_2FeO_4 разлагается с отщеплением кислорода при ~200°C, $BaFeO_4$ — при 120°C. Феррат бария (из раствора выпадает красный $BaFeO_4 \cdot H_2O$) практически нерастворим и в этом отношении подобен $BaSO_4$. Строение феррат-иона тетраэдрическое, связи железо—кислород преимущественно ковалентные.

В этом отношении ферраты(VI) похожи на манганаты(VI) и сульфаты(VI).

Ферраты(VI) проявляют свойства сильных окислителей. Для пары Fe^{VI}/Fe^{III} значение $E^0 = 2{,}1$ В. Особенно неустойчивы соединения железа(VI) в кислой среде:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 10H_2O,$$
$$2K_2FeO_4 + 16HCl = 2FeCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 4KCl + 8H_2O,$$
$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + N_2\uparrow + 4KOH,$$
$$2K_2FeO_4 + 3H_2S + 2H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 4KOH.$$

Из-за сильного поляризующего действия протона на феррат-анион кислота H_2FeO_4 и соответствующий ангидрид FeO_3 до настоящего времени в индивидуальном состоянии не выделены.

Кроме ферратов(VI), существуют очень неустойчивые **ферраты(IV)** состава (ЩЗЭ)FeO_3, Na_4FeO_4, (ЩЗЭ)$_2FeO_4$, Ba_3FeO_5 и **ферраты(V)** — (ЩЭ)$_3FeO_4$. Феррат(IV) состава Ba_2FeO_4 изоструктурен Ba_2TiO_4 (см. разд. 4.3.1.1), атом железа(IV) в нем имеет тетраэдрическую координацию. В сложных оксидах $BaFeO_{3-x}$ отклонение от стехиометрии уменьшается (x стремится к нулю, и содержание Fe^{IV} возрастает) с увеличением давления O_2, что благоприятствует октаэдрической координации железа(IV).

В последнее время удалось доказать существование производных **железа(VIII)**, а именно FeO_4, аналогичного OsO_4. Попытки синтеза соединений Fe^{VIII} предпринимались и раньше. Оксид FeO_4 удалось получить (МГУ, д. х. н. Ю. М. Киселев с сотр.), по реакции диспропорционирования в сильнощелочных растворах при нагревании:

$$2Fe^{VI} = Fe^{IV} + Fe^{VIII}.$$

Концентрация летучего FeO_4 в растворе достигала 10%. При экстракции FeO_4 переходил в органическую фазу, например, в CCl_4. Образование FeO_4 доказано методом ядерного γ-резонанса (эффект Мессбауэра). При стоянии водных и органических растворов FeO_4 разлагается с образованием производных Fe^{IV} и выделением кислорода. Получить FeO_4 удалось лишь при использовании сверхчистых препаратов железа — примеси катализируют распад производных железа(VIII).

Из неустойчивых соединений кобальта и никеля в степенях окисления +4 получены **кобальтаты(IV)** состава (ЩЭ)$_4CoO_4$, Ba_2CoO_4, $BaCoO_3$ и **никелаты(IV)** состава (ЩЭ)$_2NiO_3$ и $BaNiO_3$. Степень окисления +6 для Co и Ni пока зафиксирована только при синтезе в условиях матричной стабилизации, которая состоит во введении примеси элемента в неустойчивой степени окисления в соединение другого элемента, стабильного в этом валентном со-

стоянии. Так, Co^{VI} удалось стабилизировать, включив его в кристаллы K_2MnO_4, в котором тетраэдрические анионы MnO_4^{2-} способствуют сохранению кобальта(VI) в форме анионов CoO_4^{2-}.

Таким образом, устойчивость элементов триады железа в высоких степенях окисления уменьшается от Fe к Ni, причем окислительная способность их очень высока. В ряду $CrO_4^{2-} - MnO_4^{2-} - FeO_4^{-}$ окислительная способность растет. Например, ферраты(VI) окисляют соединения Cr^{III} до Cr^{VI}:

$$2K_2FeO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2Cr_2O_7 + \\ + K_2SO_4 + H_2O.$$

Обсуждая свойства гидратов оксидов Fe, Co, Ni, следует отметить увеличение устойчивости к отщеплению воды и ослабление основных свойств при повышении степени окисления. Например, $Fe(OH)_2$ проявляет более основные свойства, чем $Fe(OH)_3$, а H_2FeO_4 является кислотой, что объясняется усилением ковалентного характера связи железа с кислородом в гидратах оксидов. При понижении степени окисления окислительные свойства гидратов оксидов ослабевают. Так, если для H_2FeO_4 характерны только окислительные свойства, то для $Fe(OH)_3$ — и окислительные, и восстановительные, а для $Fe(OH)_2$ — практически только восстановительные свойства. Аналогичные закономерности характерны для оксидов и гидроксидов кобальта и никеля, хотя спектр валентных состояний у этих элементов более узкий, чем у железа.

8—10.3.2. Соли кислородсодержащих кислот

Элементы триады железа образуют соли со всеми известными оксокислотами.

Соли железа(III), кобальта(II) и никеля(II) достаточно устойчивы в окислительно-восстановительном отношении, тогда как соли железа(II) проявляют восстановительные свойства, например:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Поскольку гидроксиды $Э(OH)_2$ и $Э(OH)_3$ не являются сильными основаниями, то соответствующие им соли подвергаются гидролизу. При этом соли Fe^{III} гидролизуются в гораздо большей степени, чем соли Fe^{II} в таких же условиях, что связано с более сильным поляризующим действием иона Fe^{3+} на окружающую его воду в $Fe^{3+} \cdot aq$.

Известно, что вода, входящая в координационную сферу многозарядных катионов, в частности Fe^{3+}, представляет собой довольно сильную кислоту ($pK_a \approx 2$, вместо ~16 для обычной воды).

Однако в координационной сфере иона Fe^{2+} вода существенно менее сильная кислота ($pK_a \approx 11$).

Вследствие гидролиза водные растворы солей Fe^{III} имеют сильнокислую реакцию; в зависимости от концентрации их pH составляет ~2—3. Это подтверждается значениями $K_{равн}$ первой и второй стадий гидролиза солей железа(III):

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H^+, \quad K^{I}_{равн} = 10^{-3,05},$$

$$[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+} \rightleftarrows [Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + H^+, \quad K^{II}_{равн} = 10^{-3,26}.$$

Только добавление к растворам солей Fe^{III} сильных кислот (до pH < 1) подавляет гидролиз. Напротив, под действием щелочи (или при кипячении и разбавлении) гидролиз солей Fe^{III} усиливается, и его можно довести до конца — до образования осадка (геля) или коллоидного раствора (золя) гидроксида $Fe(OH)_3$.

Следует напомнить, что полученные по твердофазным реакциям ферраты(III), содержащие железо(III) в анионе, гидролизуются водой нацело, так как у $Fe(OH)_3$ кислотные свойства выражены еще слабее, чем основные. По способности гидролизоваться соли Fe^{II} сходны с солями Mg^{II}, а соли Fe^{III} — с солями Cr^{III} и Al^{III}.

8—10.3.2.1. Растворимые соли

Сульфаты $ЭSO_4$ (бесцветный $FeSO_4$, розовый $CoSO_4$ и желтый $NiSO_4$) хорошо растворяются в воде, образуют несколько кристаллогидратов, из которых наиболее известны "купоросы" (голубовато-зеленый $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, карминово-красный $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и темно-зеленый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$).

В этих кристаллогидратах координационный полиэдр катиона $Э^{2+}$ представляет собой октаэдр, состоящий из атомов кислорода шести молекул воды; седьмая молекула воды не связана с $Э^{2+}$. Эту внешнесферную молекулу воды окружают три молекулы внутрисферной воды из $[Э(H_2O)_6]^{2+}$ и один атом кислорода сульфат-иона, поэтому строение "купоросов" отражает формула $[Э(H_2O)_6]H_2O \cdot SO_4$. Шесть молекул воды иона $[Э(H_2O)_6]^{2+}$ имеют разное окружение: для части молекул H_2O оно образовано из трех приблизительно компланарных "соседей" (ион $Э^{2+}$ и два атома O ионов SO_4^{2-} или двух молекул H_2O), а другие молекулы воды имеют тетраэдрическое окружение (например, ион Ni^{2+}, 2 атома O ионов SO_4^{2-} и молекула H_2O или ион Ni^{2+}, атом O иона SO_4^{2-} и 2 молекулы H_2O). Для сульфата никеля, кроме семиводного купороса, характерен также гексагидрат.

Купоросы выделяют кристаллизацией из растворов, полученных действием разбавленной серной кислоты на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты соответствующих элементов (для железа обязательна при этом восстановительная атмосфера). При нагревании гидраты сульфатов ступенчато обезвоживаются. Без-

водные сульфаты разлагаются при температуре выше 640°С. Так, распад $FeSO_4$ идет при 700°С в соответствии с уравнением

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

С сульфатами ЩЭ и аммония $ЭSO_4$ образуют **двойные соли $(ЩЭ)_2Э(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**, в частности, наиболее устойчивая на воздухе из солей железа(II) **соль Мора** $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Ее используют в аналитической химии для приготовления стандартных растворов Fe^{II}, например, в перманганатометрии:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + \\ + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Бесцветный **безводный сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$**, выделяемый при обработке Fe_2O_3 концентрированной серной кислотой, хорошо растворим в воде и образует несколько кристаллогидратов, например $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (желтого цвета). При осторожном нагревании кристаллогидратов они обезвоживаются. Безводная соль выше 600°С разлагается с выделением SO_3 [$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$], что использовали в прежние времена для получения концентрированной серной кислоты ("купоросное масло").

Сульфат железа(III) проявляет *окислительные свойства*, например, по отношению к иодид- и сульфид-ионам:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2\downarrow + 3K_2SO_4,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S\downarrow + H_2SO_4.$$

С сульфатами ЩЭ и аммония он образует двойные соли типа квасцов $M^IFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Чаще всего используют **железо-аммонийные квасцы**, они обезвоживаются при 230°С, а при 480°С превращаются в $Fe_2(SO_4)_3$.

Двойные соли Fe^{II} или Fe^{III} выделяют кристаллизацией из подкисленных растворов сульфатов аммония и железа(II) или железа(III) соответственно.

Кобальт(III) образует кристаллический гидратированный **сульфат $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$**, который получают путем окисления (электролиз, действие F_2 и т. д.) раствора сульфата Co^{II} в 8 н. H_2SO_4 при 0°С. Повышение содержания воды в сульфатной системе приводит к восстановлению Co^{III} водой с выделением кислорода:

$$2Co_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 4CoSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow.$$

В то же время в твердом состоянии $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ вполне стабилен, хотя вода входит в его состав. По-видимому, в $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ нет прямых контактов Co^{III} с молекулами воды, так как координационная сфера Co^{III} заполнена атомами ки-

слорода сульфатных ионов, экранирующими Co^{III} от восстанавливающего действия H_2O.

Для Co^{III} известны также **квасцы (ЩЭ)$Co(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**. Это темно-голубые вещества с диамагнитными свойствами, что указывает на нахождение Co^{III} в сильном поле, по-видимому, SO_4^{2-}-ионов. При растворении в воде (лиганд слабого поля) Co^{III} немедленно восстанавливается до Co^{II}.

Для **никеля(III) сульфат** не известен.

Нитраты $Э(NO_3)_2$ — хорошо растворимые в воде соединения, выделяются из растворов в виде гексагидратов зеленого (Fe, Ni) или красного (Co) цвета. Растворы $Э(NO_3)_2$ получают на холоду действием разбавленной HNO_3 на соответствующие металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты.

Безводные нитраты известны только для Co^{II} и Ni^{II}. Это нелетучие соединения, окрашенные в бледно-пурпурный (Co) или бледно-зеленый (Ni) цвет. Их можно синтезировать взаимодействием N_2O_5 с раствором кристаллогидратов в азотной кислоте. Следует отметить *особое поведение безводного нитрата никеля(II)*: при слабом нагревании он, подобно нитратам ЩЭ, отщепляет кислород и образует светло-зеленый **нитрит**, который разлагается при 220°C.

Нитрат железа(III) получают растворением металла в 20—30% азотной кислоте. $Fe(NO_3)_3$ выделяется из раствора в виде кристаллогидратов с шестью или девятью молекулами воды. Растворы нитрата железа(III) окрашены в бурый цвет вследствие гидролиза.

Нитрат кобальта(III) образуется при взаимодействии фторида кобальта(III) с N_2O_5 при комнатной температуре:

$$CoF_3 + 3N_2O_5 = Co(NO_3)_3 + 3NO_2F\uparrow.$$

Зеленые гигроскопичные кристаллы $Co(NO_3)_3$ восстанавливаются водой, выделяя кислород:

$$4Co(NO_3)_3 + 2H_2O = 4Co(NO_3)_2 + 4HNO_3 + O_2\uparrow.$$

Нитрат никеля(III) не описан.

Ацетаты $Э(CH_3COO)_2$ выделяются из растворов в виде тетрагидратов (бесцветного для Fe^{2+}, красного для Co^{2+} и зеленого для Ni^{2+}). Они хорошо растворяются в воде, но при этом сильно гидролизуются. Получены ацетаты $Э^{II}$ и в безводном состоянии.

Ацетат железа(III) $Fe(CH_3COO)_3$ можно выделить только из раствора в концентрированной уксусной кислоте, так как в воде он сильно гидролизуется.

Зеленовато-черный **ацетат кобальта(III) $Co(CH_3COO)_3$** был получен окислением при электролизе ацетата кобальта(II) в среде уксусной кислоты. Он устойчив при нагревании до 100°C, водой медленно гидролизуется.

Среди хорошо растворимых в воде солей элементов триады железа следует отметить **роданиды**, которые выделяются из растворов в виде зеленого $Fe(NCS)_2 \cdot 3H_2O$, фиолетового $Co(NCS)_2 \cdot 3H_2O$, желтого $Ni(NCS)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ и кроваво-красного $Fe(NCS)_3 \cdot 3H_2O$. Связь роданогруппы с $Э^{2+}$ и $Э^{3+}$ в этих соединениях осуществляется через атом азота. Интенсивную окраску роданида железа(III), которая возникает уже при координации ионом Fe^{3+} одного роданид-иона (с образованием комплексного иона $(FeNCS)^{2+}$), используют для обнаружения ионов Fe^{3+} и NCS^-.

К числу растворимых в воде солей элементов триады железа относятся и **соли галогеноводородных кислот** (безводные и гидратированные), которые рассмотрены в разд. 8—10.3.3.

8—10.3.2.2. Нерастворимые соли

Карбонаты $ЭCO_3$ (белый $FeCO_3$, розовый $CoCO_3$ и голубовато-зеленый $NiCO_3$) практически нерастворимы в воде. При нагревании до 400°С происходит их термическое разложение:

$$3FeCO_3 = Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO.$$

$FeCO_3$ выпадает в виде белого осадка при действии на растворы солей Fe^{II} карбонатов ЩЭ:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Во влажном состоянии осадок быстро зеленеет, а затем буреет на воздухе вследствие окисления и гидролиза с образованием $Fe(OH)_3$. Получение индивидуального карбоната Fe^{II} требует тонкой техники эксперимента, хотя в природе он встречается в виде минерала сидерита. Карбонат железа(II) заметно растворяется в воде, содержащей CO_2, с образованием существующего только в растворе гидрокарбоната: $FeCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows Fe(HCO_3)_2$, который легко (особенно при концентрировании раствора и при нагревании) распадается с отщеплением углекислого газа и воды.

В присутствии O_2 происходит быстрое окисление гидрокарбоната железа(II):

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2\uparrow.$$

Мигрирующий в природных водах $Fe(HCO_3)_2$, попадая из восстановительной среды (в недрах Земли) в окислительную, превращается в $Fe(OH)_3$. В природе это можно видеть, например, на Кавказе у источников нарзанов. Из недр земной коры (восстановительная среда) выходит практически бесцветный раствор, содержащий $Fe(HCO_3)_2$. Испаряясь и взаимодействуя с O_2 воздуха, он образует на скалах буро-красные натеки, состоящие из гидроксида $Fe(OH)_3$ и продуктов его дегидратации.

Распад гидрокарбоната железа(II), сосуществующего в природных водах с гидрокарбонатами магния и кальция, при нагревании "жесткой" воды приводит к образованию накипи (например, в паровых котлах), имеющей тем более интенсивный бурый цвет, чем выше содержание $Fe(HCO_3)_2$ в воде.

Гидроксиды кобальта(II) и никеля(II) проявляют менее основные свойства, чем гидроксид железа(II), поэтому при действии на соли Co^{II} и N^{II} карбонатов ЩЭ в осадок выпадают не средние, а **основные карбонаты** $\boldsymbol{x}\mathbf{ЭCO_3} \cdot \boldsymbol{y}\mathbf{Э(OH)_2} \cdot \boldsymbol{z}\mathbf{H_2O}$, состав которых зависит от порядка смешения реагентов, концентрации растворов, даже скорости перемешивания и времени установления равновесия, например:

$$2NiSO_4 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O = NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + \\ + 2Na_2SO_4 + 2NaHCO_3.$$

Средние карбонаты кобальта(II) и **никеля(II)** все же можно получить, но в менее щелочной среде — они осаждаются при действии гидрокарбонатов ЩЭ, например:

$$CoSO_4 + NaHCO_3 + 6H_2O = CoCO_3 \cdot 6H_2O\downarrow + NaHSO_4.$$

Карбонат железа(III) не существует: при попытке получить его в водных растворах, например, действием соды на раствор $Fe_2(SO_4)_3$, происходит полный гидролиз как катиона $Fe^{3+} \cdot aq$ (за счет щелочной среды, создаваемой содой), так и аниона CO_3^{2-} (за счет кислой среды, возникающей при гидролизе $Fe^{3+} \cdot aq$), аналогично наблюдаемому в системах с Cr^{III} (см. разд. 6.3.1.3):

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow.$$

Карбонаты кобальта(III) и **никеля(III)** также не существуют из-за окислительно-восстановительной и гидролитической нестабильности.

Среди других плохо растворимых солей элементов триады железа надо отметить различного состава **фосфаты**, причем средние соли наименее растворимы. Также мало растворимы **оксалаты**, которые выделяются в виде кристаллогидратов $ЭC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$. Интересно, что при нагревании в атмосфере азота оксалаты $Э^{II}$ ведут себя по-разному: соль железа переходит в оксид, а соли кобальта и никеля самовосстанавливаются до металла:

$$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2,$$
$$ЭC_2O_4 = Э + 2CO_2, \quad \text{где } Э = Co, Ni.$$

Сопоставление этих реакций лишний раз указывает на бóльшую склонность (по сравнению с железом) кобальта и никеля к переходу в низкие степени окисления.

8—10.3.3. Галогениды

Бинарные галогениды элементов триады железа охарактеризованы в табл. 8—10.5. Они отвечают степени окисления +2 и +3, причем отчетливо проявляется тенденция снижения устойчивости соединений со степенью окисления +3 в ряду Fe—Ni. На эту закономерность накладывается и уменьшение окислительной активности галогенов от фтора к иоду.

Синтезированы **все тригалогениды железа**, хотя они значительно менее термостабильны, чем соответствующие дигалогениды. Так, **трибромид железа** уже при 100°С разлагается на $FeBr_2$ и Br_2, а трииодид еще менее устойчив. В водных растворах при попытке получить FeI_3 количественно протекает окислительно-восстановительная реакция

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

Очевидно, что железо(III) — слишком сильный окислитель по отношению к иодид-иону, чтобы в его иодиде сохранилась степень окисления +3.

Однако в неводных растворах удалось **получить FeI_3** (хотя и не в индивидуальном состоянии): при взаимодействии пентакарбонила железа с иодом в дииодметане зафиксировано равновесие $2FeI_2 + I_2 \rightleftarrows 2FeI_3$, сильно сдвинутое влево. По-видимому, механизм этой реакции исключает стадию окислительно-восстанови-

Таблица 8—10.5. **Галогениды элементов триады железа**

Галогенид	Fe	Co	Ni
Фторид	FeF_2, бесцветный, $T_{пл}$ = 1100 °С	CoF_2, розовый, $T_{пл}$ = 1200 °С	NiF_2, желтый, $T_{пл}$ = 1160 °С
	FeF_3, светло-зеленый, $T_{возг}$ > 1000 °С	CoF_3, светло-коричневый, $T_{разл}$ = 350 °С	
Хлорид	$FeCl_2$, бесцветный, $T_{пл}$ = 674 °С	$CoCl_2$, голубой, $T_{пл}$ = 740 °С	$NiCl_2$, желтый, $T_{пл}$ = 1001 °С
	$FeCl_3$, темно-коричневый, $T_{пл}$ = 308 °С	$CoCl_3$, темно-зеленый, разлагается на свету	
Бромид	$FeBr_2$, светло-зеленый, $T_{пл}$ = 684 °С	$CoBr_2$, зеленый, $T_{пл}$ = 678 °С	$NiBr_2$, коричневый, $T_{пл}$ = 963 °С
	$FeBr_3$, коричневый, $T_{разл}$ = 100 °С		
Иодид	FeI_2, коричневый, $T_{пл}$ = 592 °С	CoI_2, черный, $T_{пл}$ = 520 °С	NiI_2, черно-зеленый, $T_{пл}$ = 797 °С
	Fe_3I_8		
	FeI_3		

тельного взаимодействия ионов Fe^{3+} и I^-, ответственную за окисление иодид-иона в водном растворе.

Трифторид кобальта при нагревании выше 400°С отщепляет фтор: $2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2$. Это позволяет использовать CoF_3 для *лабораторного получения фтора.*

Трихлорид кобальта еще менее устойчив и разлагается на свету.

Никель не образует тригалогенидов.

Твердые тригалогениды $FeCl_3$ и $FeBr_3$ имеют ярко выраженный слоистый характер. В парáх хлорид железа(III) состоит из молекул Fe_2Cl_6, являющихся с сочлененными по ребру двумя тетраэдрами $FeCl_4$ (два атома хлора являются мостиковыми).

Безводные тригалогениды железа можно получить взаимодействием железа с галогенами: $2Fe + 3X_2 = 2FeX_3$. Исключение представляет иод, при растирании которого с порошком Fe или при нагревании железа с иодом в воде образуется соединение состава Fe_3I_8 ($FeI_2 \cdot 2FeI_3$). Взаимодействие последнего с поташом может служить *методом получения иодида калия* из иода:

$$Fe_3I_8 + 4K_2CO_3 = 8KI + Fe_3O_4\downarrow + 4CO_2\uparrow.$$

Трифторид кобальта получают фторированием кобальта, дифторида или дихлорида кобальта при нагревании до 300—400°С:

$$2Co + 3F_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2CoF_3, \quad 2CoF_2 + F_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2CoF_3.$$

Трихлорид кобальта синтезируют действием HCl на CoO(OH) при −5°С.

Дигалогениды EX_2 — типичные **солеобразные соединения** с ионным характером химической связи. Об этом говорят сравнительно высокие $T_{пл}$, закономерно понижающиеся от фторидов к иодидам. Дифториды мало растворимы в воде, остальные дигалогениды, напротив, растворяются хорошо. В кристаллическом виде фториды имеют структуру рутила, остальные — структуру $CdCl_2$ или CdI_2.

Все безводные галогениды элементов триады железа *гигроскопичны.*

Из водных растворов галогениды элементов триады железа выделяются в виде кристаллогидратов различного состава, причем КЧ металла в них равно 6 (октаэдрическая конфигурация), что характерно и для водных растворов других солей этих элементов (см. разд. 8—10.3.2.1). В качестве примера можно привести $FeF_2 \cdot 8H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeBr_2 \cdot 6H_2O$, $FeI_2 \cdot 4H_2O$, $FeF_3 \cdot 3H_2O$, $FeF_3 \cdot 4{,}5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoF_2 \cdot 4H_2O$, $CoX_2 \cdot 6H_2O$, где X = = Cl—I, $NiX_2 \cdot 6H_2O$, где X = F—I и др. Цвет этих соединений часто отличается от окраски безводных галогенидов из-за различной поляризуемости молекул H_2O и ионов X^-. Координационная сфера катиона в кристаллогидратах может содержать не

только молекулы воды, но и галогенид-ионы. Так, в $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ координационная сфера катиона содержит 4 молекулы воды и два хлорид-иона (в транс-положении). Структура $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ построена из сочлененных ребрами октаэдров $Co(H_2O)_2Cl_4$ (молекулы воды — в транс-положении).

При **термолизе гидратированных солей Co^{II}** (октаэдрического окружения) происходит постепенное обезвоживание, сопровождающееся переходом окраски от красно-малиновой к сине-голубой, характерной для Co^{II} в тетраэдрическом окружении. Примером может быть нагревание гидрата хлорида Co^{II}:

$$\underset{\text{розово-малиновый}}{CoCl_2 \cdot 6H_2O} \xrightarrow{49^\circ C} \underset{\text{розовый}}{CoCl_2 \cdot 4H_2O} \xrightarrow{58^\circ C} \underset{\text{сине-фиолетовый}}{CoCl_2 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{90^\circ C}$$

$$\xrightarrow{90^\circ C} \underset{\text{голубой}}{CoCl_2 \cdot H_2O} \xrightarrow{140^\circ C} \underset{\text{голубой}}{CoCl_2}$$

Процесс дегидратации $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ не сопровождается гидролизом, в отличие, например, от процесса дегидратации $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Это одна из причин обратимости взаимодействия с водой $CoCl_2$ и многих других солей кобальта(II).

Обратимое присоединение и отщепление H_2O солями Co^{II}, сопровождающееся изменением окраски, нашло практическое применение в приборах для измерения влажности — гигрометрах. То же свойство солей Co^{II} используют для поддержания необходимого уровня влажности: во многие приборы, в частности, оптические, помещают осушитель — силикагель, пропитанный солями Co^{II}. Если влажность мала, соли Co^{II} окрашивают осушитель в сине-голубой цвет. При излишне высокой влажности силикагель розовеет. В этом случае осушитель следует извлечь из прибора, нагреть до температуры дегидратации (критерий — изменение окраски осушителя до синей) и затем возвратить в прибор.

Способность солей Co^{II} изменять окраску при нагревании была замечена еще до того, как открыли кобальт. Было обнаружено, что из отходов производства меди (теперь известно, что эти растворы содержали соли кобальта) можно получить чернила, незаметные на бледно-желтой бумаге. Их использовали в старину для тайной переписки. При нагревании (над пламенем свечи или после проглаживания утюгом) сделанные такими чернилами надписи проявлялись, и их можно было прочитать. Кобальтовые чернила называли "симпатическими", поскольку они чаще всего использовались в переписке влюбленных для тайного выражения симпатий.

Для синтеза безводных дифторида и дихлорида железа сначала получают галогенированием металлического железа соответствующие тригалогениды, а затем их восстанавливают водородом при нагревании:

$$2FeX_3 + H_2 \overset{t^\circ}{=} 2FeX_2 + 2HX.$$

Нагревание иода с избытком железа в запаянной ампуле приводит к образованию **дииодида FeI_2**, который можно синтезировать также нагреванием железа в токе паров иода и водорода или термическим разложением $Fe(CO)_4I_2$.

Взаимодействие **кобальта** и **никеля** с хлором, бромом и иодом при нагревании сразу приводит к получению соответствующих безводных дигалогенидов:

$$Э + X_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} ЭX_2.$$

Другой способ синтеза дигалогенидов железа, кобальта и никеля — нагревание металлов в токе газообразных галогеноводородов:

$$Э + 2HX \xrightleftharpoons{t^\circ} ЭX_2 + H_2.$$

Кроме того, безводные дигалогениды кобальта и никеля можно получить взаимодействием металлов с хлороводородом или бромом в среде абсолютного спирта или эфира при температуре, близкой к комнатной. Образующиеся на первой стадии сольваты галогенидов со спиртом или эфиром десольватируют при слабом нагревании в вакууме:

$$ЭX_2 \cdot nL \rightarrow ЭX_2 + nL, \quad \text{где } L = C_2H_5OH, (C_2H_5)_2O.$$

Безводные галогениды элементов триады железа часто синтезируют **обезвоживанием кристаллогидратов**, которые легко образуются при растворении карбонатов или гидроксидов этих элементов в галогеноводородных кислотах. Гидратную воду удаляют нагреванием в вакууме или в токе сухого галогеноводорода, в качестве источника которого иногда используют хлорид тионила $SOCl_2$, например:

$$CoCl_2 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 = CoCl_2 + 12HCl\uparrow + 6SO_2\uparrow$$

[выделяющийся оксид серы(IV), хорошо растворяющийся в воде, также обладает обезвоживающим действием].

8—10.3.4. Другие бинарные соединения

Халькогениды состава ЭZ и $ЭZ_2$, где Z — сера, селен, теллур, представляют собой фазы переменного состава, причем область гомогенности у фаз ЭZ шире, чем у $ЭZ_2$. Состав и свойства халькогенидов сильно зависят от условий получения. В соединениях $ЭS_2$ присутствуют гантелеобразные группы S_2^{2-} со связью S—S.

Структура **пирита FeS_2** геометрически подобна структуре NaCl: центры групп S_2 и атомы Fe занимают, соответственно, позиции Na^+ и Cl^-. Каждый атом железа расположен в центре октаэдра из шести атомов серы, а координация последней тетраэдрическая (один атом S и три атома Fe). В ряду FeS_2—NiS_2 уменьшается расстояние S—S и увеличивается расстояние Э—S, что коррелирует с изменением числа e_g-электронов от 0 до 2.

Халькогениды образуются при взаимодействии металлических железа, кобальта и никеля с халькогенами при нагревании. **Моносульфиды** можно получить и в растворах солей $Э^{II}$ — действием сульфида аммония (но не сероводорода):

$$Э^{2+} + S^{2-} = ЭS\downarrow.$$

При этом образуются черные осадки ЭS, малорастворимые в воде. Свежеосажденные сульфиды ЭS ($ПР > 10^{-24}$) растворяются в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4, переходя соответственно в хлориды и сульфаты $Э^{II}$, например:

$$ЭS + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2S\uparrow.$$

При длительном контакте с маточным раствором происходит перестройка сульфидов кобальта и никеля в менее растворимые модификации, которые растворяются уже только в кислотах-окислителях, например:

$$3ЭS + 8HNO_3 = 3Э(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Кислородом воздуха влажный сульфид железа(II) окисляется до $FeSO_4$ [*окисляется сульфидная сера*, а не железо(II)].

При барботировании H_2S через раствор солей железа(III) происходит окислительно-восстановительное взаимодействие

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl.$$

Сульфид аммония осаждает из растворов солей железа(III) сульфид FeS (тоже в результате окислительно-восстановительной реакции):

$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = 2FeS\downarrow + S\downarrow + 6NH_4Cl.$$

Считают, что параллельно за счет взаимного усиления гидролиза солей (как в случае Cr^{3+}, см. разд. 6.3.1.3) может осаждаться гидроксид железа(III):

$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl.$$

Известны сульфиды элементов триады железа и другого состава ($Э_3S_4$, Fe_2S_3 и др.).

Для железа, кобальта и никеля получены **нитриды**, **фосфиды**, **арсениды** и **антимониды** с соотношением компонентов в них от 3 : 1 до 1 : 3. *Они склонны к термической диссоциации с отщеплением атомов неметалла*, например:

$$4Fe_2N \xrightarrow{420°C} 2Fe_4N + N_2.$$

Нитрид Fe_2N получают взаимодействием при нагревании свежевосстановленного железа с газообразным аммиаком:

$$4Fe + 2NH_3 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2Fe_2N + 3H_2.$$

Образование нитридов железа в поверхностном слое стали повышает ее твердость и устойчивость к истиранию. Процесс введения азота в этот слой (*азотирование стали*) проводят путем длительного нагревания изделий в атмосфере аммиака при 500—600°С.

Некоторые фосфиды и арсениды элементов триады железа обладают полупроводниковыми свойствами.

Среди **карбидов** $Э_3C$ наиболее важен Fe_3C, влияние которого на свойства чугуна и сталей рассмотрено в разд. 8—10.6.1.

Силициды по составу ($Э_3Si$, $Э_2Si$, ЭSi, $ЭSi_2$) и электрофизическим свойствам сходны с фосфидами и арсенидами, но более тугоплавки и термически стабильны.

Среди **боридов** лучше всего изучены производные никеля. Помимо соединений обычного состава $Э_2B$ и ЭВ, для Co и Ni известны $Э_3B$ и $ЭB_2$. Все они тугоплавки.

8—10.4. Комплексные соединения элементов триады железа

Железо, кобальт, никель, будучи переходными элементами, являются *типичными комплексообразователями*. КС кобальта — классический объект изучения в координационной химии. Еще А. Вернер показал, что именно с соединениями кобальта удобно экспериментировать, чтобы выявить общие закономерности комплексообразования. Вернеру удалось получить многочисленные изомеры КС кобальта, предсказанные им теоретически, изучить их методами оптической спектроскопии и на основании этих данных создать знаменитую *координационную теорию строения КС*.

Элементы триады железа образуют устойчивые КС, находясь в валентном состоянии $Э^{II}$ и $Э^{III}$. *Комплексообразование стабилизирует соединения в малоустойчивых степенях окисления* (+2 для железа, +3 для кобальта и никеля).

8—10.4.1. Степень окисления +2

Для комплексов с $Э^{II}$ характерны, как правило, координационные числа 4 и 6. При КЧ = 6 координационным полиэдром является **октаэдр** или **тетрагональная бипирамида** (искаженный октаэдр). Если при этом в координационную сферу входят **лиганды слабого** (иногда среднего) **поля**, то, согласно ТКП, *d*-электроны центральных ионов распределяются по уровням энергии следующим образом: $t_{2g}^4 e_g^2$ (для Fe^{2+}), $t_{2g}^5 e_g^2$ (для Co^{2+}) и $t_{2g}^6 e_g^2$ (для Ni^{2+}), т. е. образуются *высокоспиновые парамагнитные комплексы* (*внеш-*

неорбитальные с позиций МВС). Комплексы, образованные лигандами слабого поля, с КЧ = 4 имеют тетраэдрическое строение.

Для **высокоспиновых комплексов** данного стехиометрического состава с одним и тем же лигандом при переходе от Fe^{II} к Ni^{II} происходит (согласно ТКП) увеличение модуля ЭСКП, а следовательно, и увеличение термодинамической устойчивости комплексов. Различия в величинах расщепления *d*-уровня центрального атома в пределах одного периода ПС невелики, поэтому ЭСКП зависит прежде всего от числа электронов на *d*-уровне. Так, значения ЭСКП для $[FeX_6]^{4-}$, $[CoX_6]^{4-}$, $[NiX_6]^{4-}$ равны соответственно $-2/5\Delta_0$, $-4/5\Delta_0$, $-6/5\Delta_0$, т. е. абсолютная величина ЭСКП увеличивается от железа к никелю. Известно, что ЭСКП составляет только около 5—10% от общей энергии связи в системе, поскольку помимо *d*-орбитального расщепления на общую энергию связи и предпочтительную структуру КС переходных элементов влияют и другие факторы. Тем не менее, **термодинамическую устойчивость** различных комплексов часто сравнивают, используя концепцию ТКП, т. е. сопоставляя именно значения ЭСКП.

Не только термодинамическая, но и **кинетическая устойчивость (инертность)** однотипных КС с позиций МВС должна расти от Fe^{II} к Ni^{II}, хотя все **внешнеорбитальные** комплексы, имеющие на $3d$-уровне от четырех (для железа) до двух (для никеля) неспаренных электронов, должны оставаться лабильными (наличие неспаренных $3d$-электронов и высокая энергия $4d$-орбиталей центрального атома, используемых для образования шести sp^3d^2-гибридных орбиталей комплекса).

Действительно, термическая устойчивость и устойчивость к гидролизу, например, аммиачных комплексов ("амминов") $[Э(NH_3)_6]^{2+}$ растет от железа к никелю. Так, полученный в *безводных условиях* гексааммин железа $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ малоустойчив и водой мгновенно разлагается:

$$[Fe(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O = Fe(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O + 2NH_4^+,$$

тогда как комплекс кобальта можно получить *в водном растворе*, содержащем *избыток аммиака* и *соли аммония*, а для синтеза *в водном растворе* комплекса никеля $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ даже введения *избытка соли аммония не требуется*.

При работе с аммиачными комплексами Fe^{2+} и Co^{2+} (в отличие от таких же КС никеля) необходимо исключить действие кислорода, который переводит аммины $Э^{II}$ в аммины $Э^{III}$. Образование хорошо растворимых комплексов с аммиаком объясняет невозможность полного осаждения гидроксидов кобальта(II) и никеля(II) раствором аммиака (особенно в присутствии солей аммония).

К числу *высокоспиновых октаэдрических комплексов* $Э^{2+}$, образованных *монодентатными лигандами*, относятся **акваионы**

$[Э(H_2O)_6]^{2+}$, КС с **галогенид-ионами**, например $(ЩЭ)_2FeF_4$, в структуре которого зафиксированы конденсированные октаэдры $[FeF_6]$, $\mathbf{K_2NiF_4}$, содержащий октаэдры $[NiF_6]$, $\mathbf{(ЩЭ)_4[CoF_6]}$, а также октаэдрического строения роданидные КС состава $\mathbf{(ЩЭ)_4[Э(NCS)_6]}$. Октаэдрическими комплексами *с полидентатными лигандами* являются, например, **комплексонаты** и **β-дикетонаты кобальта** и **никеля**. Железо(II) в КС с полидентатными лигандами неустойчиво, так как быстро окисляется кислородом воздуха и водой, переходя в более термодинамически стабильные КС Fe^{III} (правило Нернста).

Простейшие из β-дикетонатов — **ацетилацетонаты** выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов $[Э(AcAc)_2 \cdot 2H_2O]$ октаэдрического строения.

В координационную сферу $Э^{2+}$ входят 4 атома кислорода двух ацетилацетонат-ионов ($AcAc^-$) и 2 атома кислорода внутрисферной гидратной воды. Нагреванием их в вакууме можно получить олигомерные безводные $[Ni(AcAc)_2]_3$ и $[Co(AcAc)_2]_4$, где КЧ кобальта и никеля сохраняется равным 6: взамеч удаленной гидратной воды в координационную сферу входят атомы кислорода ацетилацетонатных групп соседних молекул КС, поскольку часть лигандов теперь проявляет мостиковую функцию.

Эти соединения, а также смешанно-лигандные октаэдрические комплексы состава $[Э(AcAc)_2L]$ (где L = dipy, phen) имеют хелатное строение и очень устойчивы, в частности, способны при умеренной температуре (~200°C) сублимироваться в вакууме, что позволяет использовать их для разделения смесей кобальта и никеля методом фракционной сублимации (МГУ, А. Н. Григорьев и сотр.).

Образованные лигандами слабого поля *высокоспиновые КС тетраэдрической* структуры содержат тетрагалогенидные комплексы, такие как $\mathbf{(ЩЭ)_2[FeCl_4]}$, где ЩЭ = Li, K, $\mathbf{(ЩЭ)_2[CoX_4]}$, где X = F, Cl, Br, а также $\mathbf{(ЩЭ)_2[NiBr_4]}$. Известны КС железа и кобальта, содержащие тетраэдрический роданидный анион $\mathbf{[Э(NCS)_4]^{2-}}$.

Интересно, что для *Co^{II} значения ЭСКП в тетраэдрическом и октаэдрическом поле лигандов* слабого поля мало различаются. Для лигандов слабого поля электронная конфигурация Co^{2+} в случае тетраэдра $e^4t_2^3$ соответствует ЭСКП, равной $-6/5\Delta_т$, т. е. $-8/15\Delta_0$ (принимая во внимание, что расщепление в тетраэдрическом поле $\Delta_т \approx 4/9\Delta_0$), а в случае октаэдра ЭСКП = $-4/5\Delta_0$. Таким образом, октаэдрическая конфигурация лишь несколько предпочтительнее тетраэдрической.

Так как термодинамическая устойчивость тетраэдрических и октаэдрических комплексов Co^{2+} различается не сильно, возможен легкий переход из одной координации к другой. Например, красно-малиновый раствор, содержащий октаэдрические акваионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, при действии концентрированной щелочи или соляной кислоты меняет свою окраску на синюю, отвечающую тетраэдрическим ионам $[Co(OH)_4]^{2-}$ или $[CoCl_4]^{2-}$, соответственно.

Лиганды сильного поля, как и лиганды слабого поля, образуют с ионами $Э^{2+}$ комплексы с разными КЧ центрального атома. Так, хорошо известны **гексацианоферраты(II)** (по старой номенклатуре ферроцианиды), содержащие октаэдрический анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$,

в том числе желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и гексацианожелезная(II) кислота $H_4[Fe(CN)_6]$.

Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ — хорошо растворимое в воде желтое кристаллическое вещество, разлагающееся при прокаливании.

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4KCN + FeC_2 + N_2\uparrow.$$

В *кислой среде* гексацианоферрат(II)-анион не разрушается, а по обменной реакции превращается в кислоту $H_4[Fe(CN)_6]$, образующую осадок, умеренно растворимый в воде и спирте, но не растворимый в эфире

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+ = H_4[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Гексацианожелезная(II) кислота $H_4[Fe(CN)_6]$ — бесцветное кристаллическое вещество, в водном растворе проявляющее свойства достаточно сильной кислоты: $K_3 \approx 10^{-2}$, $K_4 \approx 10^{-4}$.

Анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с различными катионами образует малорастворимые соединения, например $Ba_2[Fe(CN)_6]$, $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ и др. В растворах при взаимодействии с ионами Fe^{2+} выпадает *белый осадок* $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, с ионами Fe^{3+} — *синий осадок* "берлинской лазури". Под действием окислителей желтая кровяная соль превращается в **красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$**:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl.$$

ТКП прогнозирует, что *комплексы железа(II) с лигандами сильного и слабого поля должны сильно различаться по термодинамической устойчивости.*

В сильном поле цианид-ионов электронная конфигурация иона Fe^{2+} имеет вид $t_{2g}^6 e_g^0$, а в поле роданид-ионов (слабое поле) — $t_{2g}^4 e_g^2$. В первом случае значение ЭСКП $([Fe(CN)_6]^{4-}) = -12/5\Delta_0' + 2P$, где P — энергия спаривания электронов, а во втором — ЭСКП $([Fe(NCS)_6]^{4-}) = -2/5\Delta_0$. Так как $\Delta_0' > \Delta_0$ и $\Delta_0' > P$, то $|-12/5\Delta_0' + 2P| > 2/5\Delta_0'$ и $|ЭСКП([Fe(CN)_6]^{4-})| > |ЭСКП([Fe(NCS)_6]^{4-})|$. Значения констант устойчивости подтверждают правильность прогнозов ТКП. Действительно, для $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\lg\beta_6$ равен 37, тогда как для $[Fe(NCS)_6]^{4-}$ $\lg\beta_6 = 2$.

Энергетическая диаграмма для гексацианоферрат(II)-иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (в предположении, что осуществляется *только донорно-акцепторная*, а не π-дативная связь) показана на рис. 8—10.2.

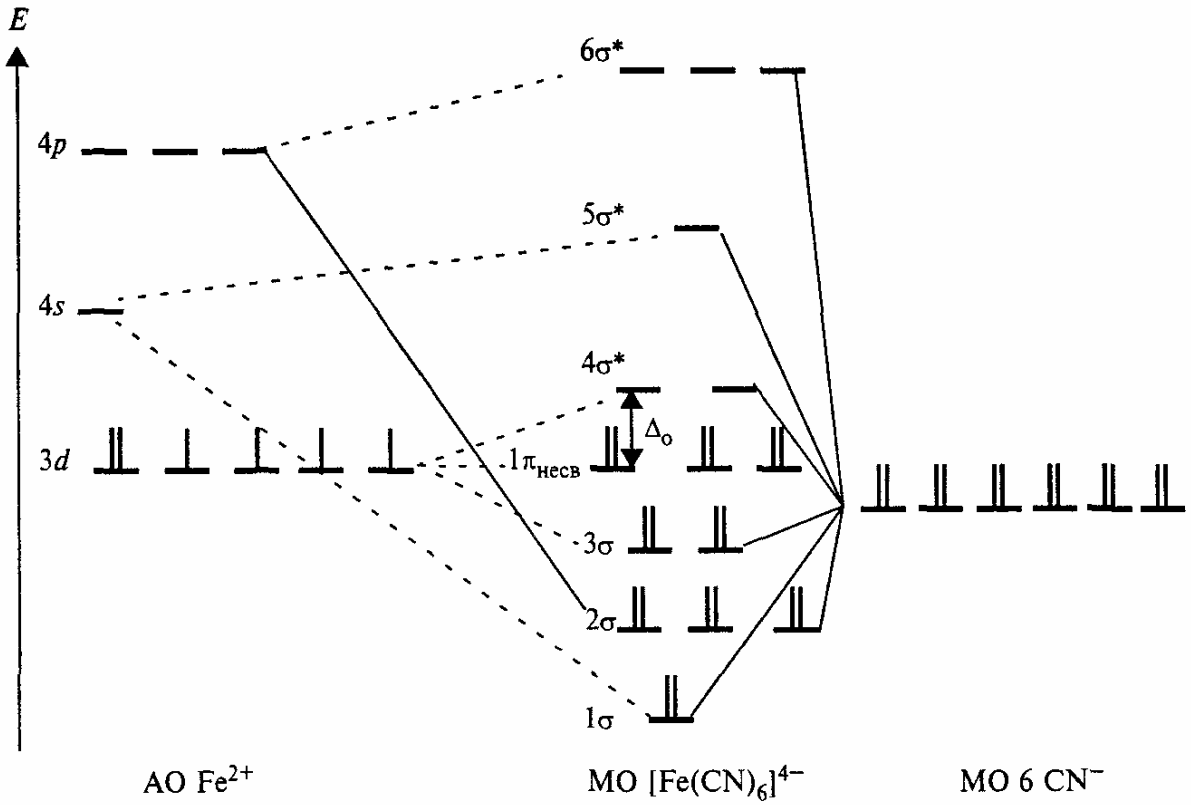


Рис. 8—10.2. Энергетическая диаграмма $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (метод МО)

Как видно из рисунка, энергия электронов лиганда понижается в результате их размещения на связывающих МО комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Энергия шести 3*d*-электронов центрального иона Fe^{2+} не изменяется, так как они располагаются на несвязывающих орбиталях, имеющих π-симметрию. Все расположенные на более высоком энергетическом уровне разрыхляющие орбитали имеют σ-симметрию и остаются вакантными. Таким образом, *система в целом в результате комплексообразования понижает свою энергию, т. е. становится более устойчивой.*

Представленная диаграмма не учитывает акцептирование цианидными ионами 3*d*-электронов Fe^{2+}. Наличие *π-дативной связи*, образующейся в результате размещения 3*d*-электронов Fe^{2+} на вакантных орбиталях ионов CN^-, понижает энергию 1π-несвязывающих МО комплекса, повышает величину Δ_0, а следовательно, увеличивает |ЭСКП|. Таким образом, π-дативная связь стабилизирует комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является *кинетически инертным*, поэтому лишь медленно подвергается ионному обмену:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-} + CN^-.$$

Кинетическая инертность — главная причина нетоксичности желтой кровяной соли.

С позиций МВС инертность этого комплекса объясняется тем, что он является **внутриорбитальным низкоспиновым** (кинетическая стабильность обусловлена отсутствием неспаренных электронов или свободных $3d$-орбиталей, а также низкой энергией $3d$-орбиталей центрального атома, используемых для образования шести d^2sp^3-гибридных орбиталей комплекса). Надо отметить, что d^6 *электронная конфигурация железа(II) оптимальна* для образования октаэдрических внутриорбитальных КС.

Такую же выгодную для комплексообразования электронную конфигурацию имеет кобальт(III). Его КС еще термодинамически и кинетически устойчивее, чем КС железа(II), поскольку на ковалентное взаимодействие с лигандом накладывается более сильное, чем для Fe^{2+}, электростатическое ион-дипольное взаимодействие лигандов с трехзарядным катионом Co^{3+}.

В лаборатории желтую кровяную соль получают, добавляя к раствору соли Fe^{II} цианид калия, при этом наблюдают две стадии:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2\downarrow \text{ (желто-бурый осадок)},$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6] \text{ (раствор)}.$$

На втором этапе происходит растворение первоначально выпавшего осадка $Fe(CN)_2$, а при упаривании или охлаждении раствора кристаллизуется $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Кобальт(II) с цианид-ионом образует устойчивый ($\lg\beta_5 = 19$) кристаллический комплекс с катионом тетраалкиламмония на внешней сфере, в котором анион (**КЧ** центрального атома равно **5**) представляет собой **тетрагональную пирамиду**.

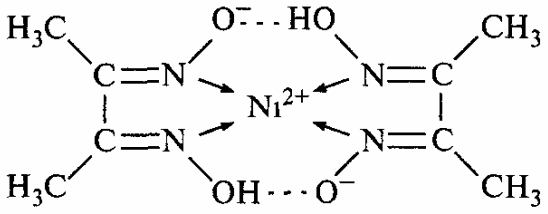
Для **низкоспиновых комплексов никеля(II) с КЧ = 4**, например, для комплекса $(ЩЭ)_2[Ni(CN)_4]$, наиболее выгодна **квадратная координация**. Здесь играет роль **эффект Яна—Теллера**, определяющий наиболее выгодное распределение валентных $3d^8$-электронов иона Ni^{2+}, которое может быть выражено формулой $t_{2g}^6 e_g^2$. Октаэдрическая симметрия кристаллического поля не дает энергетической выгоды ни для одного из двух вариантов электронной d^8-конфигурации, независимо от того, будут ли находиться на неполностью занятом e_g-уровне спаренные электроны или сохранится высокоспиновое состояние. В то же время тетрагональное искажение октаэдра, в пределе приводящее в сильном поле к квадратной координации, приносит существенную энергетическую выгоду, поскольку обеспечивает дополнительное снятие вырождения с d-орбиталей. Размещение двух e_g-электронов на орбитали, более низко расположенной по оси энергий, приводит к понижению энергии системы в целом и стабилизирует комплекс. Энергетическая выгода спаривания e_g-электронов с переходом от октаэдрической конфигурации к квадратной тем выше, чем больше величина расщепления кристаллическим полем, т. е. образование квадратных комплексов наиболее вероятно, если при

комплексообразовании используется лиганд сильного поля и если центральный ион с конфигурацией d^8 имеет более высокий, чем у никеля, атомный номер (Pd и Pt, см. разд. 8—10.10.1).

Все *квадратные комплексы никеля(II)* (окрашены в желто-красно-розовый цвет и *диамагнитны*. Последнее указывает на отсутствие неспаренных электронов, т. е. это низкоспиновые, очень устойчивые КС, например, цианидный комплекс никеля(II) характеризуется значением $\lg\beta_4 = 31$.

В таких комплексах никеля (с позиции ТКП) заполнение электронами $3d$-орбиталей соответствует диаграмме рис. 8—10.3.

Другой пример квадратного (низкоспинового диамагнитного) комплекса никеля(II) — диметиглиоксимат (или диацетилдиоксимат) XXX:



XXX

Этот комплекс впервые синтезировал **выдающийся русский химик Л. А. Чугаев.** "Реакция Чугаева" получения красного осадка (в разбавленных растворах — красного окрашивания) диметилгли-

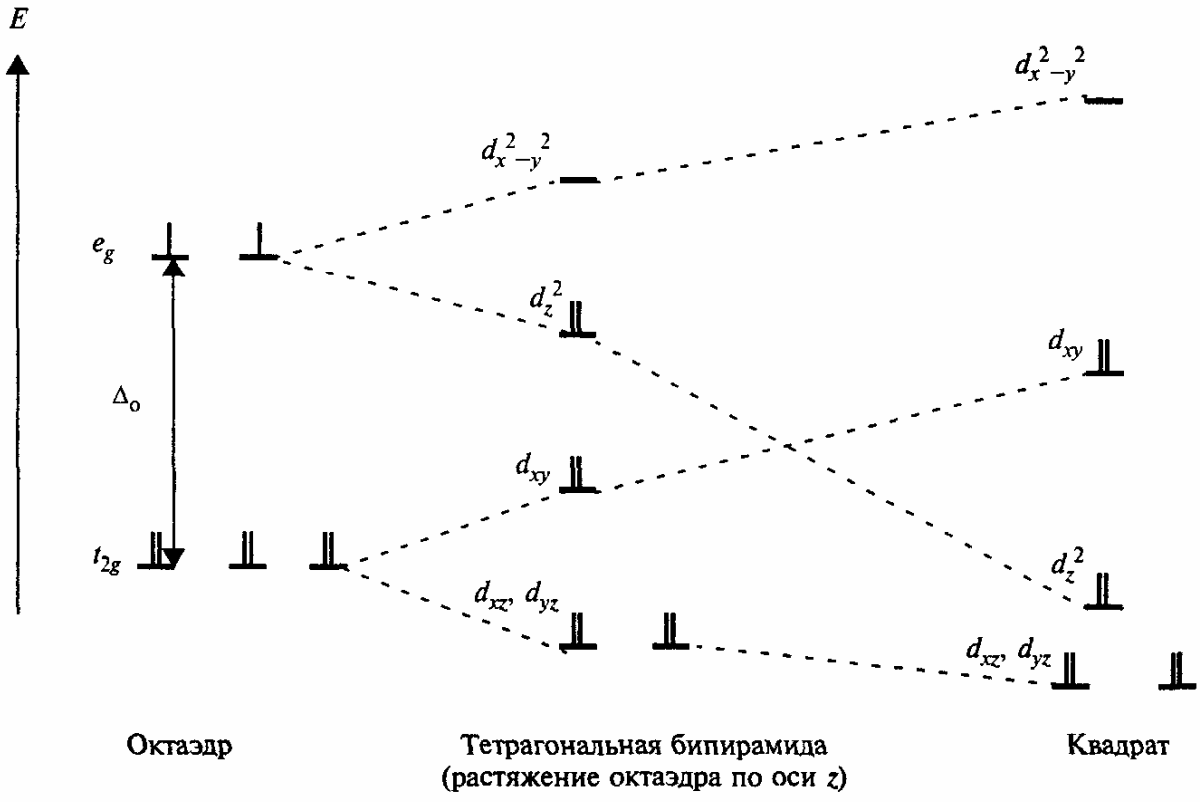


Рис. 8—10.3. Расщепление энергетических уровней в комплексах никеля (II)

оксимата никеля состоит в замещении на ионы Ni^{2+} протонов диметилглиоксима: лиганды типа оксимов содержат отщепляющий протон группировки =N—OH. Замечательным свойством диметилглиоксимата никеля является его очень низкая растворимость в водных растворах, что используется в качественном и количественном анализе на Ni^{II}.

Большое значение имеет комплексообразование элементов триады железа с биолигандами Особенно важен **гемоглобин** — железосодержащая белковая молекула, выполняющая в крови животных и человека функции переносчика кислорода (см. разд. 8—10.7).

Порфириновые комплексы кобальта(II) и в какой-то степени никеля(II) также участвуют в процессе метаболизма, в частности, порфириновый КС кобальта представляет собой жизненно важный витамин B_{12} (см. разд. 8—10.7)

8—10.4.2. Степень окисления +3

Для $Э^{III}$ при образовании КС характерны КЧ, равные 6 и 4.

В **октаэдрических** комплексах, образованных **лигандами слабого поля**, ион Fe^{3+} (d^5-электронная конфигурация) имеет электронную структуру $t_{2g}^3 e_g^2$, а в **тетраэдрических** — $e^2 t_2^3$. Следовательно, для **высокоспиновых КС** железа(III) ЭСКП = 0, т. е. стабилизация кристаллическим полем лигандов отсутствует, и такие КС должны быть неустойчивыми. Тем не менее известно большое число **высокоспиновых внешнеорбитальных** (согласно МВС) комплексов Fe^{III} с лигандами слабого поля, например, **фторидные КС** $(ЩЭ)FeF_4$, $(ЩЭ)_2FeF_5$, в структуре которых имеются соответственно слои или цепи октаэдров $[FeF_6]$, комплексы $(ЩЭ)_3[FeF_6]$ и $(ЩЭ)_2[FeF_5(H_2O)]$, содержащие мономерные октаэдрические анионы, а также КС $(ЩЭ)[FeCl_4]$ с тетраэдрическими анионами. Выделен темно-красный кристаллический $K_3[Fe(NCS)_6] \cdot 2H_2O$, анион которого в водных растворах в значительной степени диссоциирует:

$$[Fe(NCS)_6]^{3-} + nH_2O \rightleftarrows [Fe(NCS)_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3} + nNCS^-.$$

Логарифм общей константы устойчивости гексароданоферрат(III)-иона равен 3,2 (значения логарифма последовательных констант уменьшаются от 3 до −1).

Триоксалатоферрат(III) калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (зеленого цвета) интересен тем, что под действием света с $\lambda < 490$ нм количественно восстанавливается за счет окисления части ионов $C_2O_4^{2-}$ до CO_2:

$$K_3[Fe(C_2O_4)_3] = 2K_2[Fe(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2CO_2\uparrow.$$

Образующийся при этом оксалатный комплекс Fe^{II} хорошо растворим в воде (в отличие от соединений Co и Ni) и выделяется

из раствора в виде кристаллогидрата $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ золотисто-желтого цвета.

В отличие от КС с монодентатными лигандами, комплексы, образованные хелатообразующими **полидентатными лигандами**, очень устойчивы. Играет роль хелатный эффект, имеющий энтропийную природу. Например, очень устойчивы КС железа с β-дикетонами. Простейший из β-дикетонатов железа — **трисацетилацетонат $Fe(AcAc)_3$** при нагревании сублимируется без разложения. В молекуле $Fe(AcAc)_3$ имеются три шестичленных хелатных цикла. Несмотря на принадлежность к высокоспиновым соединениям, трисацетилацетонат железа(III) ведет себя как соединение с молекулярной структурой: ионная составляющая связи Fe^{III}—лиганд экранируется углеводородными радикалами лиганда, в результате чего для соединения характерно слабое "органоподобное" межмолекулярное взаимодействие. Это объясняет его способность растворяться в малополярных растворителях и легко сублимироваться (~150°С).

К числу высокоспиновых относятся также **комплексы железа с комплексонами**, например, **(ЩЭ)[Fe(ЭДТА)]**. В нем лиганд $ЭДТА^{4-}$, как обычно, гексадентатен. Однако, КЧ иона Fe^{3+} равно 7, поскольку кроме четырех атомов кислорода и двух атомов азота $ЭДТА^{4-}$ во внутреннюю сферу КС входит атом кислорода внутрисферной гидратной воды. Для комплексов с преимущественно ковалентной связью КЧ = 7 не характерно. Однако во внешнеорбитальных комплексах, к числу которых относятся высокоспиновые комплексонаты, структура координационного полиэдра определяется не числом свободных энергетических ячеек центрального иона (МВС), а соотношением геометрических параметров иона-комплексообразователя и лиганда, что иногда приводит к образованию низкосимметричных координационных полиэдров с нестандартным значением КЧ.

Ион Fe^{3+} в **сильном октаэдрическом поле** имеет электронную конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^0$, и $ЭСКП = -2\Delta_0 + 2P$. Так как $\Delta_0 > P$, то $|ЭСКП| > 0$, т. е. такие соединения должны быть термодинамически более устойчивыми, чем комплексы с лигандами слабого поля, для которых ЭСКП = 0. Например, гексацианоферрат(III) является на 7 порядков более устойчивым ($\lg\beta_6 = 44$), чем гексацианидный комплекс железа(II).

Сравнивая ЭСКП гексацианоферратов(II) и (III), надо иметь в виду, что в выражениях для ЭСКП различаются как энергии расщепления *d*-орбиталей (обычно при повышении заряда центрального иона величина Δ повышается на ~50%), так и энергии спаривания *P* (конфигурация d^5 обладает повышенной устойчивостью по сравнению с d^6, а следовательно, энергия спаривания для Fe^{3+} больше, чем для Fe^{2+}). В литературе нередко приводятся несовпадающие значения величин Δ_0 и *P* для лигандов и цен-

тральных ионов, соответственно; поэтому к значениям ЭСКП следует относиться с осторожностью:

$$\text{ЭСКП } ([Fe(CN)_6]^{3-}) = -2\Delta_0(Fe^{3+}) + 2P(Fe^{3+}),$$
$$\text{ЭСКП}([Fe(CN)_6]^{4}) = -2{,}4\Delta_0(Fe^{2+}) + 2P(Fe^{2+}).$$

Если принять, что $\Delta_0(Fe^{3+}) = 1{,}5\Delta_0(Fe^{2+})$, $\Delta_0(Fe^{2+}) = 94{,}3$ кДж/моль, $P(Fe^{3+}) = 60{,}0$ кДж/моль, $P(Fe^{2+}) = 35{,}2$ кДж/моль, то

$$\text{ЭСКП } ([Fe(CN)_6]^{3-}) = -3 \cdot 94{,}3 + 2 \cdot 60 = -162{,}9 \text{ (кДж/моль)},$$
$$\text{ЭСКП } ([Fe(CN)_6]^{4-}) = -2{,}4 \cdot 94{,}3 + 2 \cdot 35{,}2 = -155{,}9 \text{ (кДж/моль)}.$$

Так как $|\text{ЭСКП } ([Fe(CN)_6]^{3-})| > |\text{ЭСКП}([Fe(CN)_6]^{4-})|$, то гексацианоферрат(III)-ион должен быть термодинамически более устойчивым, чем гексацианоферрат(II)-ион, что подтверждается приведенными выше значениями логарифмов констант устойчивости.

По-видимому, для иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ возможно слабое проявление эффекта Яна—Теллера, приводящее к искажению октаэдра. Может быть, именно этим объясняется меньшая кинетическая устойчивость этого иона по сравнению с $[Fe(CN)_6]^{4-}$, несмотря на меньшую термодинамическую устойчивость последнего. Вследствие этого красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ является ядовитой, в отличие от желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. С позиций МВС бóльшую **лабильность $[Fe(CN)_6]^{3-}$** по сравнению с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ можно объяснить наличием неспаренного электрона в КС железа(III).

Энергетические диаграммы МО красной и желтой кровяных солей сходны. Разница состоит только в том, что на несвязывающих π-МО, образованных на основе 3*d*-орбиталей Fe^{3+}, здесь располагаются не шесть, а пять электронов. Поэтому стабилизация системы, особенно при учете π-дативного взаимодействия, в данном случае несколько меньше, чем для комплекса железа(II).

Взаимодействием концентрированных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и HCl можно получить в виде коричневых кристаллов **гексацианожелезную(III) кислоту $H_3[Fe(CN)_6]$**, которая в водном растворе представляет собой сильную кислоту по всем трем ступеням диссоциации.

$K_3[Fe(CN)_6]$ является сильным окислителем, особенно активно действующим в щелочной среде Например, металлический вольфрам красной кровяной солью легко окисляется, переходя в раствор:

$$W + 6K_3[Fe(CN)_6] + 8KOH = 6K_4[Fe(CN)_6] + K_2WO_4 + 4H_2O.$$

Нагревание $K_3[Fe(CN)_6]$ с раствором KOH (1 : 1) сопровождается выделением O_2 и образованием $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH = 4K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

При взаимодействии **красной кровяной соли** с растворами со-

лей Fe^{3+} возникает *зеленовато-коричневое окрашивание*, а с Fe^{2+} — *синий осадок* (или синее окрашивание при малых концентрациях). Поэтому гексацианоферраты(II) и (III) издавна использовали как реактивы для определения соединений Fe^{III} и Fe^{II} соответственно. Долгое время предполагалось, что синие осадки, образующиеся в ходе качественного химического анализа при взаимодействии желтой и красной кровяной соли с солями железа(III и II), имеют разный состав: при определении Fe^{III} получается так называемая **берлинская лазурь** $\mathbf{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3}$, а при определении Fe^{II} — **турнбулева синь** $\mathbf{Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2}$:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} = Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3,$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} = Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2.$$

Из данных γ-резонансной спектроскопии следует, однако, что оба эти соединения представляют собой одно и то же вещество — гидратированный комплекс $\mathbf{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot \mathit{n}H_2O}$, содержащий высокоспиновое железо(III) и низкоспиновое железо(II) в соотношении 4 : 3.

Образование синих осадков, которые использовались как красители, стало основанием для еще одного названия желтой и красной кровяной соли — "железосинеродистый" и "железистосинеродистый" калий.

Известна, кроме того, **"растворимая берлинская лазурь"** состава $\mathbf{KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6}$, образование которой можно описать уравнениями реакций

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6 + 3KCl,$$

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 = KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6 + 2KCl.$$

Рентгеноструктурное исследование берлинской лазури и родственных ей соединений показало, что в $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$, в $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ и в белом нерастворимом $K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ атомы железа расположены в узлах кубической гранецентрированной структуры (рис. 8—10.4). Ионы калия обеспечивают электронейтраль-

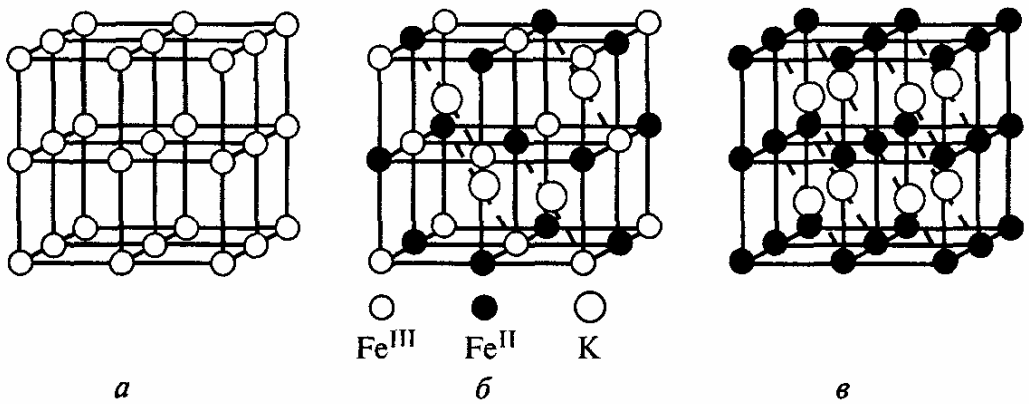


Рис. 8—10.4. Взаимосвязь между $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$ (*а*), $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ (*б*) и $K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ (*в*)

ность соединения. Они находятся в центрах чередующихся малых кубов; в гидратированных соединениях молекулы воды также могут располагаться в пустотах основной структуры. Литий и цезий (соответственно очень маленький и очень большой ионы) не образуют соединений, имеющих такую структуру. Группы CN располагаются между атомами железа вдоль ребер куба, так что каждый атом Fe находится в центре октаэдра из 6 атомов C и 6 атомов N. Найдено, что для $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ энергетически выгоднее окружение Fe^{II} атомами C, а окружение Fe^{III} — атомами N.

В кристаллах берлинской лазури $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$, приготовленной медленным разбавлением раствора $KFeFe(CN)_6$ в концентрированной HCl, на элементарную ячейку приходится $4Fe^{III}$, и замещение четверти групп CN молекулами воды приводит к окружению атома Fe^{III}, имеющему средний состав $N_{4,5}(H_2O)_{1,5}$. Занято только 3/4 позиций групп $Fe(CN)_6$; при кубической симметрии распределение вакансий должно быть статистическим.

Гексацианиды железа предложено использовать для разделения смесей РЗЭ методом фракционного осаждения (см. разд. 3.8.2), а производное гексацианида железа, называемое **нитропруссидом натрия** $\mathbf{Na_2[Fe(NO)(CN)_5] \cdot 2H_2O}$ (кристаллы темно-красного цвета), является реагентом на сульфид- и сульфит-ионы, в присутствии которых возникает фиолетовая и красная окраска, соответственно. В состав пруссидов вместо NO^+ могут входить и другие лиганды: NH_3, Py, H_2O.

Нитропруссид натрия можно получить, например, по реакции

$$Na_3[Fe(CN)_6] + NO = Na_2[Fe^{II}(NO)^+(CN)_5] + NaCN.$$

В слабом поле лигандов ион Co^{3+} имеет электронную конфигурацию $t_{2g}^4 e_g^2$ и ЭСКП $= -2/5\Delta_0$. Такие ионы содержатся в гексафторокобальтатах(III) состава $(ЩЭ)_3[CoF_6]$ (голубые кристаллы), высокоспиновый характер которых подтверждается близким к расчетному значением магнитного момента ($\mu_{эфф} = 4{,}3$ м.Б.).

Однако уже **лиганды среднего поля**, например NH_3, образуют с Co^{3+} **диамагнитные низкоспиновые КС**, т. е. происходит спаривание электронов катиона Co^{3+}. Устойчивость аммиаката $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ гораздо выше, чем парамагнитного комплекса $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Так, $\lg\beta_6$ $([Co(NH_3)_6]^{3+}) = 36$, тогда как $\lg\beta_6$ $([Co(NH_3)_6]^{2+}) = 4$. Электронная конфигурация иона Co^{3+} в $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ имеет вид $t_{2g}^6 e_g^0$, и ЭСКП $= -12/5\,\Delta_0' + 2P$. Таким образом, наблюдается значительная стабилизация кристаллическим полем по сравнению с комплексами лигандов слабого поля, у которых ЭСКП $= -2/5\Delta_0$, поскольку $\Delta_0' > P$ и $\Delta_0' > \Delta_0$.

Термическая диссоциация соединений, содержащих ионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ наступает лишь около 200°C. Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ устойчив к действию концентрированной H_2SO_4. Отсутствие нейтрализации NH_3 серной кислотой свидетельствует об инертности

этого КС, которую можно объяснить (с позиций МВС) тем, что $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является **внутриорбитальным комплексом**.

Электронная конфигурация d^6 трехзарядного катиона кобальта, как в уже рассмотренном случае железа(II), способствует образованию очень прочных низкоспиновых КС. Кобальт(III) — чемпион комплексообразования. Для него синтезировано несколько тысяч различных КС.

Комплексообразование резко изменяет **окислительно-восстановительные характеристики** кобальта(III). Если для гидратов $E^0([Co(H_2O)_6]^{3+}/[Co(H_2O)_6]^{2+}) = 1{,}8$ В, то для аммиакатов $E^0([Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+})$ составляет только 0,1 В. В этом причины бóльшей восстановительной способности гексаамминкобальт(II)-иона по сравнению с гексааквакобальт(II)-ионом и очень слабых окислительных свойств иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Таким образом, даже лиганды среднего поля стабилизируют соединения кобальта(III).

Один из препаративных способов **получения аммиачного комплекса Co^{III}** состоит в насыщении кислородом воздуха раствора аммиаката Co^{II} в присутствии избытка NH_4Cl:

$$4[Co^{II}(NH_3)_6]Cl_2 + 4NH_4Cl + O_2 =$$
$$= 4[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3 + 4NH_3 + 2H_2O.$$

Гексааммиакат (или гексааммин) Co^{III}, синтезированный указанным способом, имеет оранжевую окраску. Роль NH_4Cl, как полагают, состоит в обеспечении в растворе высокой концентрации лиганда — аммиака.

Обычно $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ получают действием аммиака на акваионы кобальта(II):

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 2H_2O.$$

Реакцию проводят в присутствии катализатора — активированного угля, барботируя воздух через раствор в течение нескольких часов. Выпавший осадок растворяют при нагревании в разбавленной соляной кислоте, фильтрованием удаляют уголь из горячего раствора, который затем охлаждают для выделения продукта. Если активированный уголь не вводить в раствор в процессе окисления, образуется комплекс $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, окрашенный в рубиново-красный цвет.

При окислении $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ кислородом воздуха возможно также образование диамагнитных окрашенных в коричневый цвет соединений, содержащих пероксидный ион $\{[Co^{III}(NH_3)_5]_2(O_2)^{2-}\}^{4+}$ и разлагающихся с выделением O_2 в кислой среде, и парамагнитных соединений зеленого цвета, содержащих надпероксидный ион $\{[Co^{III}(NH_3)_5]_2(O_2)^{-}\}^{5+}$.

Известно большое число комплексов Co^{III} с аммиаком различного состава и окраски, например: красный $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$, зеленый *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2] \cdot H_2O$, фиолетовый *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2] \cdot 0{,}5H_2O$, желто-коричневый *гран*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ и др. (об изомерии см. разд. 8—10.10.2). Комплекс $[Co(NH_3)_6](OH)_3$ обладает свойствами сильного основания ($K_b^{III} = 10^{-2}$).

Кобальт(III) образует **координационные изомеры**, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Co(NO_2)_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{+}[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{-}$. В такого рода изомерах центральный атом комплексных катиона и аниона один и тот же, а два лиганда (аммиак и нитрит-ион) по-разному распределены между катионом и анионом, что возможно благодаря кинетической заторможенности КС кобальта(III): долго не наступает равновесие, сопровождающееся усреднением состава катионного и анионного КС.

С **лигандами сильного поля** Co^{III} образует очень устойчивые КС. Например, комплекс желтого цвета $\mathbf{K_3[Co(CN)_6]}$, изоструктурный $K_3[Fe(CN)_6]$, характеризуется чрезвычайно высоким значением $\beta_6 = 10^{64}$. Действием кислот на $K_3[Co(CN)_6]$ можно выделить бесцветные кристаллы $\mathbf{H_3[Co(CN)_6] \cdot \mathit{n}H_2O}$ — в водном растворе сильная трехосновная кислота.

Интерес представляют также соединения одно- и двухзарядных катионов с анионами **гексанитритокобальтата(III)** $\mathbf{[Co(NO_2)_6]^{3-}}$, причем соли калия, цезия, аммония, серебра плохо растворимы в воде, а соли натрия, магния и бария — хорошо. В этих комплексах КЧ кобальта равно 12 (координационный полиэдр — икосаэдр), так как лиганд NO_2^- здесь бидентатен. Комплексы $(ЩЭ)_3[Co(NO_2)_6]$ получают окислением соединений Co^{II}, например:

$$Co(NO_3)_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + \\ + 2CH_3COOK + 2KHO_3 + H_2O$$

или

$$4Co(NO_3)_2 + 24NaNO_2 + 4CH_3COOH + O_2 = 4Na_3[Co(NO_2)_6] + \\ + 8NaNO_3 + 4CH_3COONa + 2H_2O.$$

Образованием осадка плохорастворимого $K_3[Co(NO_2)_6]$ пользуются для обнаружения ионов K^+ в растворе.

Никель(III) настолько сильный окислитель, что только немногие лиганды, наиболее устойчивые к окислению, могут образовывать с ним КС. В качестве примера можно упомянуть гексафторидные комплексы фиолетового цвета $\mathbf{(ЩЭ)_3[NiF_6]}$ с октаэдрическим анионом, устойчивые на воздухе, но разлагающиеся водой (ЩЭ = Li—K).

8—10.4.3. Другие степени окисления

Среди комплексов элементов триады железа в степенях окисления, отличающихся от +2 и +3, наибольший интерес представляют **карбонилы**, простейшие из которых имеют состав $Fe(CO)_5$,

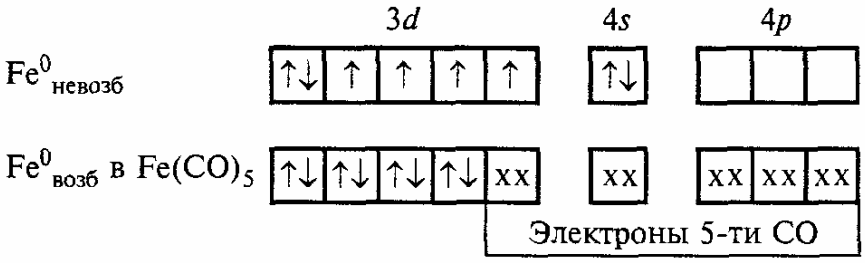
$Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$. В этих соединениях связь центрального атома с углеродом очень прочная.

Мономерный пентакарбонил $Fe(CO)_5$ — легколетучая жидкость ($T_{пл}$ = 20°C, $T_{кип}$ = 103°C) желтоватого цвета, очень ядовитая и образующая с воздухом взрывчатые смеси. Однако $Fe(CO)_5$, введенный в моторное топливо (0,1—0,2%-й раствор в бензине), проявляет свойства антидетонатора. Молекула $Fe(CO)_5$ построена как тригональная бипирамида. Карбонил $Fe(CO)_5$ получают путем непосредственного воздействия оксида углерода(II) на тонкораздробленное металлическое железо при 150—200°C под давлением ~100 атм.

Двухъядерный $Fe_2(CO)_9$ образуется в виде пластинчатых кристаллов при действии света на мономерный пентакарбонил. Молекула $Fe_2(CO)_9$ представляет собой два октаэдра с общей гранью (три группы CO — мостиковые) и связью Fe—Fe.

Тример $[Fe(CO)_4]_3$ получают действием неокисляющей кислоты на продукты взаимодействия $Fe(CO)_5$ с органическими аминами. Молекула $Fe_3(CO)_{12}$ в твердом веществе может рассматриваться как результат замещения одной из мостиковых групп CO в $Fe_2(CO)_9$ группой $Fe(CO)_4$, причем третий атом железа находится на одинаковом расстоянии от первых двух, т. е. три атома Fe расположены в вершинах равнобедренного треугольника.

Несмотря на нулевую степень окисления железа, карбонилы довольно устойчивы. С позиций МВС стабильность $Fe(CO)_5$ связана с образованием пяти донорно-акцепторных связей (при спаривании валентных электронов железа):



При этом полагают, что каждая молекула CO предоставляет в общее пользование с атомом железа два электрона атома углерода. В действительности химическая связь в карбонилах железа не ограничивается донорно-акцепторным взаимодействием, а включает и π-дативную связь, аналогичную рассмотренной выше на примере гексацианидов железа(II и III). Благодаря π-дативной связи эффективный заряд на атоме железа(0) в карбонилах является не отрицательным, а положительным.

Димерный **карбонил кобальта $Co_2(CO)_8$** — оранжевые кристаллы ($T_{пл}$ = 51°C), способные возгоняться; разлагаются при 60°C. Причина димеризации карбонилов рассмотрена в разд. 7.4 на примере $Mn_2(CO)_{10}$. Молекула $Co_2(CO)_8$ является кластерной

и может быть представлена в виде двух тригональных бипирамид с общим ребром, т. е. имеет в сущности ту же структуру, что и $Fe_2(CO)_9$, но одна мостиковая группа CO в ней отсутствует. Карбонил $Co_2(CO)_8$ получают, нагревая при 150—200°C порошок Co в атмосфере CO (давление $2{,}5 \cdot 10^7$ Па).

Тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ — первый из синтезированных соединений класса карбонилов. Он был получен в 1890 г. Мондом из мелкораздробленного ("восстановленного") никеля и оксида углерода(II):

$$Ni + 4CO \underset{\sim 200^\circ C}{\overset{20-30^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

Тетракарбонил никеля — подвижная жидкость ($T_{пл} = 20°C$, $T_{кип} = 43{,}2°C$), хорошо растворимая в органических растворителях, энергично реагирует с галогенами, серой, H_2S, PCl_3 и т. д. Молекула $Ni(CO)_4$ имеет тетраэдрическое строение. Связь между атомом никеля и углеродом карбонильной группы осуществляется за счет донорно-акцепторного и π-дативного взаимодействия. Все CO-группы в тетракарбониле никеля концевые, что обеспечивает островную структуру и соответственно высокую летучесть этого соединения.

Токсичность $Ni(CO)_4$ и высокое давление пара при обычных условиях осложняет практическое использование этого соединения, хотя оно пригодно для получения металлического никеля высокой чистоты и, в частности, для нанесения пленочных никелевых покрытий из газовой фазы: $Ni(CO)_4$ разлагается на Ni и CO при умеренном нагревании (>200°C).

В лабораторных условиях $Ni(CO)_4$ получают, восстанавливая предварительно обезвоженный оксалат NiC_2O_4 сухим водородом при 400°C. Затем, после охлаждения в токе водорода вводят в ту же установку монооксид углерода (20—30°C). Пары $Ni(CO)_4$ конденсируют в ловушке, охлаждаемой жидким азотом или смесью твердого CO_2 с ацетоном. Если направить пары $Ni(CO)_4$ на металлическую пластину, нагретую до 200°C, то она покрывается блестящим слоем металлического никеля — продукта термолиза карбонила.

При проведении экспериментов с карбонилами металлов, в том числе с $Ni(CO)_4$, следует *помнить о токсичности CO и самих карбонилов, а также о взрывоопасности смесей CO с воздухом.*

Оксид углерода входит в состав большого числа смешанно-лигандных комплексов железа, кобальта, никеля с низкой степенью окисления, которая может быть и отличной от нуля, если часть лигандов несет отрицательный заряд, что, впрочем, не меняет ковалентной природы связи в карбонильном КС. Примерами могут быть $[Fe(CO)_2(NO)_2]$, $K_2[Co(CO)(CN)_3]$, $[Ni(CO)_n(PF_3)_{4-n}]$.

Среди КС железа с низкой степенью окисления интерес представляет **нитрозильный комплекс $[Fe(NO)(OH_2)_5]^{2+}$**, который об-

разуется в водных растворах нитратов и нитритов железа(II) при проведении так называемой пробы коричневого кольца (см. разд. 15.3.1.1). Если считать, в соответствии со спектральными данными, что в координационную сферу атома железа входит положительно заряженный ион нитрозония NO^+, то **степень окисления железа** в таком комплексе равна **+1**.

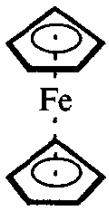
Следует упомянуть также **цианидные комплексы кобальта** и **никеля** в низких степенях окисления, например $\mathbf{K_3[Co^I(CN)_4]}$ с квадратным анионом, и очень реакционноспособные комплексы $\mathbf{K_3[Ni^I(CN)_4]}$ и $\mathbf{K_4[Ni^0(CN)_4]}$.

Для **никеля(IV)** получены красного цвета диамагнитные $\mathbf{(ЩЭ)_2[NiF_6]}$, являющиеся сильными фторокислителями, а также соли натрия и калия $\mathbf{(ЩЭ)[NiIO_6]\cdot \mathit{n}H_2O}$, в кристаллической структуре которых имеются октаэдры $[NiO_6]$ и $[IO_6]$.

8—10.5. Металлоорганические соединения элементов триады железа

К числу металлоорганических соединений железа(II) принадлежит **бисциклопентадиенил железа(II)** — так называемый **ферроцен** состава $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$, или сокращенно $\mathbf{Cp_2Fe}$.

Ферроцен — первый из синтезированных "сандвичевых" МОС. Как видно из схемы его строения, центральный атом железа находится между двумя параллельно расположенными (как в сандвиче) циклопентадиенильными пятичленными циклами $C_5H_5^-$ содержащими сопряженные двойные связи (XXXI).



XXXI

Замечательное свойство ферроцена — его диамагнетизм и высокая химическая и термическая устойчивость. Он плавится при 174°С и может быть нагрет до 470°С, он не разлагается концентрированной HCl и щелочами.

Термодинамическая устойчивость Cp_2Fe объясняется наличием прочной связи металл—углерод за счет наложения донорно-акцепторной и π-дативной связей: два иона Cp^- поставляют на d^2sp^3-гибридные орбитали железа(II) по три электронные пары; в то же время каждый из Cp^--пятичленных циклов предоставляет по две вакантные разрыхляющие орбитали для электронных пар железа(II).

Электронная структура, возникающая в результате перераспределения электронной плотности между Fe^{2+} и $2Cp^-$, обеспечивает существенное понижение энергии системы в целом, что делает химическую связь в ферроцене необыкновенно прочной.

Один из методов **получения ферроцена** состоит во взаимодействии свежеприготовленного раствора натриевого производного циклопентадиена NaCp с хлоридом железа(II) в неводном растворителе, например, в тетрагидрофуране (ТГФ):

$$2C_5H_6 + 2Na = 2C_5H_5^- + 2Na^+ + H_2\uparrow,$$

$$2C_5H_5^-Na^+ + FeCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} Cp_2Fe + 2NaCl.$$

Из раствора ферроцен выделяется в форме хорошо образованных красно-коричневых кристаллов.

Структурными аналогами ферроцена являются значительно менее устойчивые парамагнитные МОС — фиолетовый **кобальтоцен** $\mathbf{Co(C_5H_5)_2}$, окисляющийся на воздухе, и ярко-зеленый **никелоцен** $\mathbf{Ni(C_5H_5)_2}$, разлагающийся при 173°С.

Для всех $Э^{3+}$ получены соли $\mathbf{[Э^{III}(C_5H_5)_2]X}$, содержащие радикал Cp^- в катионе. Устойчивость этих МОС очень высока (стабилизация кристаллической структурой).

8—10.6. Промышленное получение металлов триады железа и сплавов на их основе

8—10.6.1. Получение железа. Черная металлургия

Получение **металлического железа** из его соединений можно осуществить различными способами. Долгое время (сначала для кустарных и затем промышленных целей) единственным методом восстановления железных руд был **доменный процесс**. В доменных печах, которые в современном варианте могут достигать громадных размеров (30 м и более в высоту) и иметь чрезвычайно высокую производительность, оксиды железа превращаются под действием углерода (в форме кокса) или его соединений в **чугун** — железо с высоким содержанием углерода:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO, \quad Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2,$$
$$C + CO_2 = 2CO.$$

Роль монооксида углерода как восстановителя Fe_2O_3 является очень существенной: хотя углерод и сам по себе восстанавливает Fe_2O_3, соответствующая твердофазная реакция протекает с низкой скоростью из-за затрудненного контакта между реагентами. Напротив, газообразный CO легко проникает между зернами

Fe_2O_3 и благодаря тесному соприкосновению восстановителя с окислителем реакция идет достаточно быстро.

Получаемый в доменном процессе чугун отличается высокой хрупкостью из-за большого содержания в нем карбида железа Fe_3C (цементита), образующегося в результате побочных реакций

$$3Fe + C = Fe_3C, \quad 3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2.$$

Модификации железа γ и δ могут содержать в растворенном состоянии так много цементита, что содержание углерода в чугуне повышается до 5% (мас.).

При охлаждении чугуна до 900°С цементит Fe_3C распадается на железо и углерод, причем последний растворяется только в β-Fe. Поэтому, если нагретый чугун медленно охладить до температуры, при которой устойчиво α-железо, то углерод обособляется и образует вкрапления в кристаллы α-Fe. Это так называемый **серый чугун**, отличающийся большой хрупкостью (вкрапления углерода нарушают целостность кристаллической структуры α-Fe).

Так как из руды, флюсов (добавок, понижающих $T_{пл}$ шлаков) и из кокса в чугун переходит большое число примесей, образующих с железом силициды (Fe_2Si, FeSi, $FeSi_2$), сульфиды, фосфиды др., механические качества металла ухудшаются. В результате необходима дальнейшая переработка чугуна — **передел чугуна в сталь**. Понижение содержания примесей и особенно углерода (до 1,9—0,3%) приводит к получению **сталей**, которые имеют чрезвычайно ценные свойства, отсутствующие у чугуна, — *ковкость*, *меньшую хрупкость*, *способность прокатываться* в тонкие листы, трубы, балки, рельсы, проволоку и др.

Передел чугуна в сталь осуществляют в специальных печах — **мартенах** и **конвертерах**. Основная задача такого передела — выжечь избыточный углерод из чугуна, удалить со шлаком и с отходящими газами другие содержащиеся в нем вредные примеси. С этой целью в чугун перед переплавкой добавляют кислородсодержащие соединения железа, в частности, железный лом с большим содержанием ржавчины ("скрап"). При конвертерной обработке через расплавленный металл продувают воздух или кислород. Для получения *специальных сталей* в расплав добавляют легирующие добавки — Mn, Cr, V, РЗМ и т. д.

В настоящее время система передела железных руд в сталь через стадию доменного процесса признана устаревшей. Все большее число предприятий черной металлургии ориентируются на **получение железа из руд "прямым" способом**, минуя стадию чугуна — путем восстановления железорудных "окатышей". Для приготовления окатышей железную руду (например, Fe_3O_4) измельчают, подвергают магнитной сепарации, а затем спекают с относительно небольшим количеством кокса (в громадных вращающихся пе-

чах). При этом достигается большая экономия кокса по сравнению с доменным производством. Затем железорудные окатыши подвергают действию газообразных восстановителей: природного газа (главным образом метана), водяного газа ($CO + H_2$) или водорода, например:

$$Fe_3O_4 + CH_4 = 3Fe + CO_2 + 2H_2O.$$

Восстановленные окатыши переплавляют в **электропечах**, т. е. минуя стадию получения чугуна, выплавляют железо, пригодное для изготовления различных сталей.

Сталь (как и чугун) может быть хрупкой, если ее *"закаливать"*, т. е. очень быстро охлаждать. Так, если нагретую до 900°С сталь быстро охладить (например, бросить в холодную воду), углерод остается в растворенном состоянии и придает стали высокую твердость, но одновременно и хрупкость. Чтобы сохранить характерную для закаленной стали твердость, но избавиться от хрупкости, сталь *"отпускают"*, т. е. нагревают закаленный металл до 200°С, а затем медленно охлаждают.

При отпуске сохраняется α-кристаллическая структура закаленного железа, придающая металлу высокую твердость и прочность, хотя углерод, находящийся в закаленной "неотпущенной" стали в виде пересыщенного твердого раствора, выделяется в форме собственных кристаллов. В зависимости от температурного режима закалки и отпуска размеры кристаллов α-Fe и углерода оказываются различными, что влияет на прочность и хрупкость получаемого металла.

Важное воздействие на ход кристаллизации α-Fe в стали оказывают не только углерод, но и другие примеси, как полезные, так и вредные. Часть вредных примесей (сера, фосфор и т. д.), понижающих качество стальных изделий, можно удалить введением легирующих добавок. Последние связывают вредные вещества и уводят их в шлак или препятствуют кристаллизации примесных соединений на границе зерен кристаллов металлического железа и вследствие этого понижают прочность стали (появление *"хладноломкости"* или *"красноломкости"*).

Все большую роль в производстве высококачественных сталей играет легирование чугуна редкоземельными металлами. Предполагается, что скоро ни одна тонна стали не будет выплавляться без введения в нее РЗМ. Добавки РЗМ резко увеличивают устойчивость стали к действию низких температур, что особенно важно для устранения хладноломкости. Детали из обычной стали в условиях Крайнего Севера через несколько месяцев выходят из строя; РЗМ-добавки удлиняют срок их службы в десятки раз.

Механизм действия РЗМ состоит в модифицирующем влиянии на примесь сульфидной серы. РЗМ связывают серу в оксосульфид и тем самым уводят ее с границ кристаллов железа внутрь зерна.

Некоторые легирующие добавки (например, металлические марганец, хром, молибден) способствуют сохранению у закаленной стали структуры γ-железа, что замедляет переход углерода из растворенного в обособленное состояние. *Легированные стали обладают особенно высокой прочностью.*

Стали, легированные Co и Ni, выделяют обособленные кристаллы углерода даже при очень медленном охлаждении металла. Такие стали называют *самозакаливающимися.* Они отличаются высокой твердостью и незаменимы при решении ряда важнейших технических задач.

8—10.6.2. Получение кобальта

Металлический кобальт получают из сульфидных минералов путем пирометаллургического передела с последующей гидрометаллургической переработкой. На первой стадии при обжиге арсенид-сульфидного сырья кобальт переходит в оксид (с примесью оксидов других металлов), а мышьяк и сера улетучиваются в форме As_2O_3 и SO_2. Затем обрабатывают смесь оксидов соляной кислотой, чтобы перевести кобальт и сопутствующие элементы-металлы в раствор в виде хлоридов. Для отделения железа через раствор пропускают Cl_2, чтобы окислить Fe^{II} до Fe^{III}, а затем нейтрализуют его карбонатом кальция. Так как Fe^{III} сильнее гидролизуется, чем Co^{II}, выпадает осадок гидроксида и основных хлоридов железа(III), которые отделяют фильтрованием, а Co^{II} остается в растворе. На следующей стадии повышают pH и селективно (избирательно) окисляют Co^{II} [но не Ni^{II}] до Co^{III} белильной (хлорной) известью. При этом Ni^{2+} и другие двухзарядные катионы остаются в растворе, а кобальт(III) образует осадок малорастворимого гидроксида $Co(OH)_3$:

$$2CoCl_2 + CaOCl_2 + 2Ca(OH)_2 + H_2O = 2Co(OH)_3\downarrow + 3CaCl_2.$$

Если в перерабатываемой руде много никеля, стадию разделения кобальта и никеля путем селективного осаждения гидроксида кобальта(III) повторяют многократно.

Полученный $Co(OH)_3$ прокаливанием переводят в оксид Co_3O_4, который затем восстанавливают коксом или древесным углем: $Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$. Образующийся порошкообразный металлический кобальт прессуют и сплавляют в электропечи для получения монолита.

8—10.6.3. Получение никеля

Металлический никель получают из сульфидных руд, основным компонентом которых являются сульфиды меди. Рассмотрим принципы такой переработки на примере медно-никелевой руды норильского месторождения.

Руда неоднородна; основной ее компонент — минерал серого цвета, представляющий собой сокристаллизовавшиеся пентландит с пирротином. **Пирротин** — это магнитный колчедан $Fe_{1-x}S$, состав которого колеблется в пределах от Fe_6S_7 до $Fe_{11}S_{12}$. Пирротин содержит примеси Cu, Ni, Co и других элементов-металлов. **Пентландит** состава $(Fe, Ni)_9S_8$ имеет металлический блеск, окрашен в цвет светлой бронзы, содержит 34—35% Ni, 1,3% Co, остальное — железо. Ионы Fe^{2+} и Ni^{2+} занимают в кристаллической структуре пентландита равноценные позиции, КЧ (по сере) равно 4. Руда содержит золотистые прожилки **халькопирита** $CuFeS_2$. Кроме того, в руде находятся примеси платиновых (самородных) металлов, в частности содержание платины в норильской руде составляет до 70 г на 1 т, т. е. $7 \cdot 10^{-3}$%.

Первой стадией переработки медно-никелевой руды является ее **обогащение**. Для отделения Cu—Ni-минералов от пустой породы руду измельчают и обогащают флотацией. Пустая порода оседает на дно барботера, а руда увлекается пеной, перетекает через борта барботера и затем поступает на фильтр. Полученный таким образом **концентрат** подвергается **обжигу** на многоподовой печи, снабженной гребками. Обжиг позволяет понизить содержание серы. Следующая технологическая стадия — **плавка в отражательной печи** (так называемая плавка на **"роштейн"** — "сырой (грубый) камень"). В этой печи факел пламени горящей нефти или газа отражается от верхнего свода печи (для повышения температуры) и направляется на раскаленную руду. Содержание серы еще более понижается, количество меди и никеля в роштейне составляет 16%; он состоит из Cu_2S и Ni_3S_2. Содержание сульфидов меди и никеля на стадии обработки в отражательной печи благодаря выгоранию серы и отделению расплава силикатов повышается от ~0,5 до ~50%.

Следующая стадия — **плавка на "файнштейн"** ("тонкий камень"), осуществляется в конвертере. Продувая воздух через расплав, выжигают и переводят в шлак, содержащий оксиды, большую часть примесей, главным образом легкоокисляющееся железо. В виде сульфидов все еще остаются никель и медь. Содержание сульфидов в файнштейне достигает 80%.

Полученную массу охлаждают, измельчают и подают на окончательное **"тотальное" окисление**, которое проводят в печах специальной конструкции. В результате сульфиды меди и никеля превращаются в оксиды (CuO + NiO), которые в виде примесей содержат оксид железа. Далее **смесь оксидов обрабатывают 10% H_2SO_4**. При этом в раствор переходят сульфаты железа и меди, а никель (в форме NiO) не растворяется.

Оксид NiO для получения металла **восстанавливают водяным газом** при 350°C:

$$2NiO + CO + H_2 = 2Ni + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow.$$

Тонкую очистку никеля можно провести, в частности, с использованием его карбонила. Для этого понижают температуру в печи, где находится мелкодисперсный "восстановленный" никель, до 50—80°С и пропускают ток CO. Никель образует при этом **летучий карбонил $Ni(CO)_4$**, конденсирующийся в виде жидкости в охлаждаемом сборнике или поступающий в горячую (~150—200°С) камеру, где происходит диссоциация $Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$ и получается металлический никель высокой чистоты.

Таким образом, переработка медно-никелевой руды представляет собой сложное многостадийное производство. Возможно, что сложившуюся исторически технологическую схему переработки сульфидных руд можно существенно упростить (как переработку железных руд при бездоменном производстве). Однако старая технология очень надежна, поэтому может пройти еще немало времени, пока будет создана столь же безотказная, как существующая, но более простая и эффективная схема получения Ni из сульфидной руды.

При переработке норильской руды не возникает проблемы отделения никеля от кобальта, поскольку содержание кобальта в руде очень мало. Однако чаще всего эти элементы сопутствуют друг другу (см. табл. 8—10.3) и **отделение кобальта от никеля** — достаточно сложная задача, решение которой предполагает использование различных методов, например, дробного осаждения гидроксидов или фракционной сублимации летучих КС, кстати, не столь токсичных, как карбонилы. Метод фракционной сублимации летучих соединений более технологичен, чем метод отделения никеля от кобальта путем многократного переосаждения гидроксидов.

8—10.6.4. Сплавы

Большое значение для науки и техники имеют **кобальтсодержащие сплавы**: жаропрочные, магнитные и химически неактивные. Примером химически инертного сплава может быть **виталлиум** (65% Co, 25% Cr, 3% Ni, 4% Mo), который служит материалом для деталей реактивных двигателей и газовых турбин, так как не подвергается коррозии в агрессивных газовых средах почти до 1000°С. Некоторые кобальтовые сплавы по химической инертности приближаются к платине. Незаменимы сверхтвердые сплавы на основе кобальта, которые как бы цементируют зерна карбидов вольфрама и титана и придают сплаву свойства монолита. Среди таких сплавов интересен **стеллит** (35—55% Co, 20—35% Cr, 9—15% W, 4—15% Fe, 2% C). Свое название он получил благодаря тому, что на воздухе не окисляется и поэтому "блестит, как звезда" ["стелла" — звезда (лат.)]. Твердость стеллита приближается к твердости алмаза, он пригоден для резки любых металлов. Стеллит используют и для сварки деталей, поскольку он, подобно виталлиуму, не окисляется при высоких температурах.

Для производства постоянных магнитов очень важными являются магнитные сплавы кобальта, среди которых одним из первых был **алнико** (50% Fe, 24% Co, 14% Ni, 9% Al, 3% Cu). Его сменили **самарийкобальтовые сплавы**, по мощности в десятки раз превышающие магниты на основе сплавов железа.

В последнее время активно используют как аккумуляторы водорода интерметаллиды на основе кобальта (например, $LaCo_5$), которые благодаря гибкости кристаллической структуры (в отличие от "чистого" кобальта) и обилию в ней пустот различной конфигурации энергично взаимодействуют с молекулярным водородом.

Никельсодержащие сплавы также нашли широкое применение в промышленности. Это **нихром** (67,5% Ni, 16% Fe, 15% Cr, 1,5% Mn), обладающий высокими жаростойкостью и удельным электросопротивлением, что позволяет изготавливать из него нагревательные элементы электрических печей. Мало чувствительные к изменениям температуры **константан** (40% Ni, 60% Cr) и **инвар** (36% Ni, 0,5% Mn, 0,5% C, остальное Fe) применяют в измерительных приборах высокой точности. Для изготовления термопар используют константан и **хромель**, в состав последнего, кроме никеля, входят Cr (до 10%) и Co (1%). Сплав железа с 48% Ni (**платинит**), имеющий коэффициент линейного расширения почти такой же, как у стекла, применяют в качестве токопроводящей проволоки, ведущей к вольфрамовым нитям в электрических лампочках. **Монель-металл** (68% Ni, 2,5% Fe, 28% Cr, 1,5% Mn), высоко устойчивый к химическим воздействиям и прочный, используют для изготовления химической аппаратуры. Среди никельсодержащих сталей особенно важны нержавеющие (5—10% Ni, 18—25% Cr, 0,14% C) и машиностроительные (2—5% Ni, 1—2% Cr). Никель входит в состав монетного сплава **мельхиора** (18—20% Ni, остальное Cu). Мельхиор, содержащий 29—33 % Ni, применяют в кораблестроении, из него изготавливают приборы точной механики, столовые приборы (вилки, ложки, ножи).

8—10.6.5. Коррозия и борьба с ней

Железо на воздухе в присутствии воды окисляется — ржавеет ("корродирует") — образуется рыхлый слой оксидов и гидроксидов переменного состава, в частности, гидрат оксида железа(III):

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$$

Слой продуктов коррозии не способен предохранить поверхность металла от дальнейшего разрушения. В результате коррозии в мире ежегодно теряется до 20% получаемого железа.

Существуют различные способы **борьбы против коррозии**. Широко используются электрохимические методы защиты стальных конструкций. На морских нефтяных промыслах (например, "Нефтяные Камни" в Каспийском море) используют так называемые протекторы, представляющие собой слитки сплава Mg и Al, т. е. металлов, еще более химически активных, чем железо. Протекторы на-

вешивают на погруженные в морскую воду части стальных эстакад. В результате возникновения разности потенциалов между электродами — железным (эстакада) и магний-алюминиевым (протектор) — Mg и Al растворяются, а железный электрод не расходуется, так как на нем концентрируются электроны растворяющегося протектора и за их счет образуется молекулярный водород (ион H^+ из воды "разряжается" на более электроположительном металле). Например, для магния:

$$Mg - 2e^- = Mg^{2+} \text{ (протектор)}, \quad 2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^- \text{ (эстакада)}.$$

Суммарный процесс: $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$.

Образующийся на протекторе гидроксид магния (или алюминия) быстро смывается морской водой и не мешает дальнейшему растворению Mg (или Al). Таким образом, ионы H^+ из воды разряжаются с выделением H_2 на железном электроде (эстакада) за счет электронов, потерянных Mg и Al при их растворении, а железо не корродирует.

Примерно такой же электрохимический принцип реализуется при защите железа от коррозии путем покрытия его цинком. В оцинкованном железе под действием воды растворяется цинк — металл более активный, чем железо, и это способствует сохранению железа даже в случае повреждения цинкового покрытия. Для покрытия железа используют и другие металлы (хром, олово, никель). Если для защиты от коррозии используются менее активные металлы, чем железо, например олово, хром, процесс ржавления железа не происходит до тех пор, пока защитный слой неактивного металла не нарушен. Однако при нарушении целостности такого покрытия коррозия железа не замедляется, так как растворяется железо, а водород выделяется на оловянном или хромовом покрытии.

При электрохимической защите железных конструкций, подверженных коррозии, пропускают электрический ток, препятствующий превращению $Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$.

Для защиты железа и его сплавов от коррозии на них наносят различные неметаллические антикоррозионные покрытия, например состоящие из полимеров — смолы, лаки, краски. Лучшими являются лаки и краски, растворенные в льняном масле: при высыхании они образуют плотное покрытие. Использование более дешевых искусственных полимерных масел понижает эффективность защиты от коррозии, так как пленка, получающаяся при высыхании таких красок или лаков, имеет большое количество пор, через которые кислород, CO_2 и влага воздуха проникают к поверхности железа и разрушают его.

В борьбе с коррозией широко используют также **ингибиторы** — добавки к металлу, подавляющие или замедляющие процесс окисления железа. В качестве ингибиторов коррозии предложены разнообразные химические соединения, в том числе и неорганические. Высокую активность при этом проявляют соединения хрома(VI), некоторые гетерополисоединения на основе молибдена и вольфрама и др. Точных данных о механизме ингибирования нет. Предполагают, что важную роль играет сорбция ингибиторов на активных центрах металла.

Одним из первых ингибиторов коррозии был экстракт опийного мака, полученный сотрудниками химического факультета МГУ в начале Великой Отечественной войны. Бурый экстракт (ингибитор) добавляли к сильной минеральной кислоте; в присутствии ингибитора заржавевшие металлические детали очищались от слоя ржавчины, становясь блестящими. При этом растворялся только оксид железа, а металл с кислотой не реагировал. Коррозионную стойкость повышает и **легирование железа**, например, никелем.

8—10.7. Биологическая роль элементов триады железа

Элементы триады железа выполняют важную биологическую роль.

Железо относится к жизненно необходимым, иначе — *незаменимым элементам* — "металлам жизни". Массовая доля железа в растениях составляет 0,02%, в животных организмах — 0,01%. В организме человека содержится 5 г железа, сосредо-

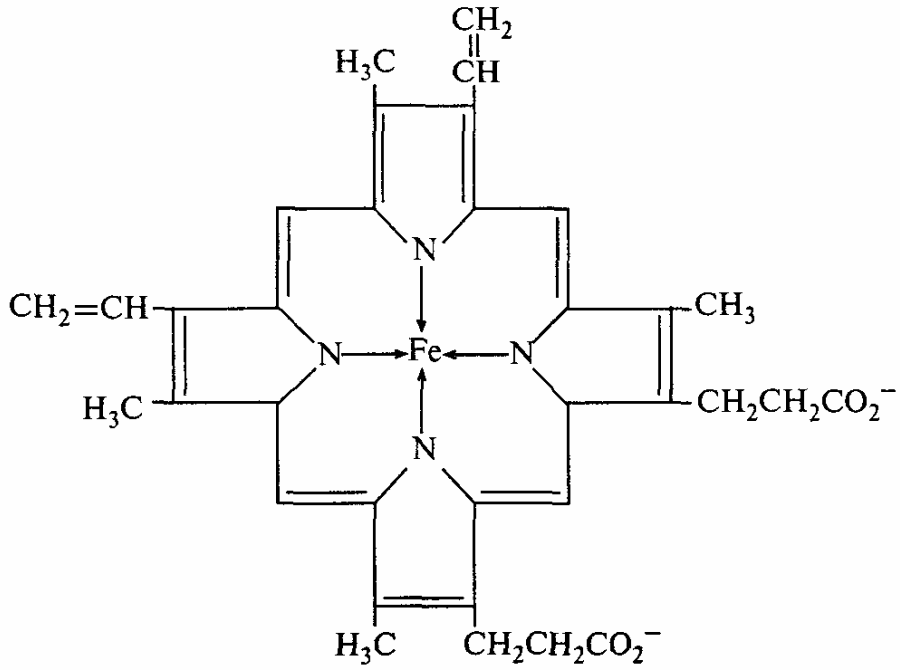
точенные главным образом в гемоглобине крови. Железо входит и в состав многих ферментов, например, цитохромов, каталазы, пероксидазы и др. Некоторые белки выполняют роль переносчика железа. Так, 57% железа в организме приходится на гемоглобин крови, 7% — на мышцы (миоглобин), 16% связаны с тканевыми металлоферментами, а 20% — это запас, отложенный в печени, селезенке, костном мозгу и почках. От избытка железа организм оберегает специальный фермент апоферритин, который находится в слизистой оболочке кишок и не допускает усвоения избытка железа.

При дефиците железа в организме человека развиваются болезни крови, появляются упадок сил, общее ухудшение состояния, неестественная бледность кожи (анемия, малокровие). В период формирования мозга ребенка дефицит железа вызывает нарушения в его развитии, так как за транспорт кислорода отвечают ионы железа.

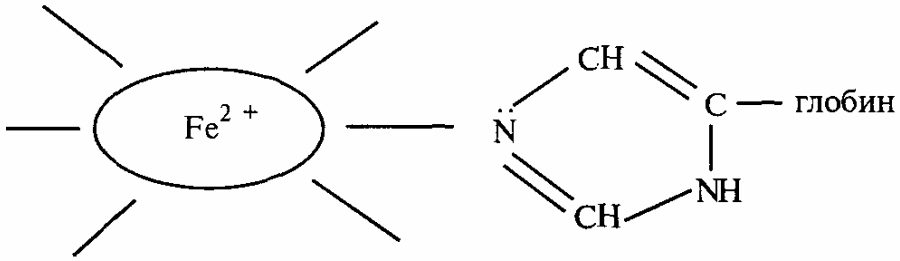
Суточная потребность человека в железе составляет около 15 мг, но лишь 10% всего железа, получаемого с пищей, усваивается организмом. Витамины и продукты растительного происхождения способствуют усвоению железа, но при наличии щавелевой и фитиновой кислот железо в кишечнике не всасывается. Это одна из причин, обусловливающих необходимость употребления в пищу продуктов, содержащих в 2—3 раза больше железа, чем суточная норма.

Много железа в сливовом соке, кураге, изюме, орехах, тыквенных и подсолнечных семечках. В 30 г проросшей пшеницы содержится 3 мг железа. Черный хлеб, отруби, хлеб грубого помола также богаты железом. Но из хлебных продуктов усваивается лишь 5% железа, из продуктов животного происхождения — 15—20%. Когда растительные продукты употребляются вместе с продуктами животного происхождения, усвоение железа возрастает втрое. В связи с этим рекомендуется продукты животного происхождения сочетать с растительной пищей. Желательно, чтобы растительного продукта было в три раза больше. Кроме того, железо практически не усваивается в отсутствие витаминов. Такой богатый витамином С продукт, как лук, значительно повышает усвоение железа.

Гемоглобин (Гм) — сложный по составу белок, содержащий и небелковую (простетическую) группу — **гем**, на долю которого приходится около 4% массы гемоглобина. Гем представляет собой комплекс железа(II) с макроциклическим лигандом — *порфирином и имеет плоское строение:*



В этом комплексе атом железа связан с четырьмя донорными атомами азота так, что атом железа находится в центре порфиринового кольца. Пятую связь атом железа образует с атомом азота имидазольной группы гистидина — аминокислотного остатка глобина:



Шестая орбиталь железа в геме используется для связывания кислорода. Эта же орбиталь участвует в образовании связи с монооксидом углерода, продуцируемым организмом или поступающим извне в виде угарного газа. *Физиологическая функция гемоглобина* состоит в обратимом связывании кислорода и переносе его от легких к тканям.

$$\underset{\text{Дезоксигемоглобин}}{[\text{Гм} \cdot Fe^{2+}]} + O_2 \rightleftarrows \underset{\text{Оксигемоглобин}}{[\text{ГмFe}^{2+} \cdot O_2]}$$

По такой же схеме взаимодействует гемоглобин с монооксидом углерода, но константа устойчивости карбонилгемоглобина $[\text{ГмFe}^{2+} \cdot \text{CO}]$ примерно в 200 раз больше, чем оксигемоглобина. Поэтому при вдыхании CO большая часть гемоглобина превращается в карбонилгемоглобин, что нарушает процесс переноса кислорода и вызывает быстрое отравление организма. С монооксидом углерода гемоглобин способен образовывать прочные связи и, если это происходит в организме, гемоглобин теряет способность переносить кислород и выводить из организма CO_2. Предполагается, что одна из причин заболевания раком состоит в недостатке кислорода и накоплении монооксида углерода в организме человека.

Окислительно-восстановительные процессы в организме человека и животных — главный источник жизненной энергии. Перенос электронов при этом осуществляется с участием **железосодержащих ферментов — цитохромов** (ЦХ):

$$\text{ЦХ} \cdot Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows \text{ЦХ} \cdot Fe^{2+}.$$

Фермент каталаза, имеющий в своей структуре гем, в центре которого находится железо(III), ускоряет разложение пероксида водорода, который образуется в реакциях метаболизма:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2.$$

Эта реакция идет с громадной скоростью — одна молекула каталазы может разложить 44000 молекул H_2O_2 в течение 1 с. Это важный источник жизненной энергии.

Другой гемсодержащий фермент — пероксидаза — ускоряет реакции окисления органических веществ (RH) пероксидом водорода (тоже с экзоэффектом) по схеме

$$H_2O_2 + H_2O \cdot RH \xrightarrow{\text{Пероксидаза}} 2H_2O + R\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}.$$

Депонирование (накопление) железа в организме осуществляется с помощью белка ферритина, который представляет собой биокластер с молярной массой 460000.

Транспорт ионов железа в ретикулоциты, где идет синтез гемоглобина, осуществляется железосодержащими белками, например трансферринами.

Проникновение акваионов элементов-металлов через клеточную мембрану затрудняется липидным слоем оболочки клетки. Если же ион металла окружен органическими лигандами, то он достаточно легко проходит через нее. Поэтому железо могут транспортировать в организме аминокислотные комплексы, которые образуются в результате возникновения координационной связи железа с азотом пептидных групп.

Трансферрин — это гликопротеин с молярной массой около 80000. Он состоит из одной полипептидной цепи, свернутой так, что она образует два компактных участка, каждый из которых способен связать по одному иону железа(III). Правда, связывание железа возможно лишь в присутствии подходящего аниона. В большинстве случаев в природных объектах для этого используется карбонат-анион, хотя активировать центр связывания металла способны и другие анионы, например, оксалат, малонат, цитрат и этилендиаминтетраацетат.

В органах млекопитающих железо в основном запасается в двух формах — ферритине и гемосидерине. Гемосидерин изучен недостаточно хорошо и, возможно, является продуктом распада ферритина — водорастворимого белка, состоящего из 24 одинаковых субъединиц. Они образуют пустотелую сферическую оболочку с внешним диаметром около 125 Å и диаметром полости примерно 70 Å. Во внутренней полости находится мицеллярное ядро из неорганического комплексного оксогидроксофосфата железа(III) состава $[FeO(OH)]_8[FeO(H_2PO_4)]$. Содержание железа в мицелле примерно 57%. Мицелла может содержать до 4500 атомов железа, если ферритин полностью насыщен железом (что не является обязательным). Белковую оболочку пронизывают шесть каналов диаметром около 10 Å. Это пути запасания и отдачи железа.

Железо запасается при каталитическом окислении Fe^{II} апоферритином в Fe^{III}, а высвобождается при восстановлении до Fe^{II} восстановленными флавинами. В большинстве клеток синтез ферритина значительно ускоряется в присутствии железа.

В красных кровяных тельцах, транспортирующих кислород, диаметр которых около 7 мкм, а толщина ~2 мкм, содержится в среднем 280 млн. молекул гемоглобина, а в каждой молекуле — 1 атом железа. Красные кровяные тельца образуются в костном мозгу, оттуда поступают в мозг и циркулируют в нем в течение 6 недель, а затем распадаются на составные части в селезенке и печени, отдавая этим органам железо, которое там накапливается "до востребования". Остатки красных кровяных телец после удаления из них железа выделяются с другими продуктами обмена веществ из организма.

Железо необходимо не только для создания красных кровяных телец, но и для работы мышц, а также для синтеза металлоферментов, приводящих в действие разнообразные жизненно важные процессы, особенно в тканях мозга.

Дефицит железа вызывает анемию у человека и животных, а также заболевания растений. При хлорозе у растений желтеют листья, понижается урожайность (винограда, хлопчатника и т. д.). Недостаток железа в рационе животных резко уменьшает их жизнестойкость — увеличивается падеж скота, замедляются темпы роста молодняка. Из-за того, что норок на звероферме кормят рыбой, в которой содержится мало железа, необходимо вводить в рацион препараты железа — это уменьшает "белопухость", снижающую ценность меха.

Поросята при недостатке железа массово заболевают малокровием и гибнут. Спасти их может только введение в рацион добавок препаратов железа. При этом

очень важно, в каком виде вводить железо. Поскольку pH плазмы крови несколько выше семи, акваионы железа(II и III), попадая в организм животного (или человека), гидролизуются и не проходят через биомембраны. То же происходит, когда соли железа вводят в карбонатные почвы, на которых выращивают виноградники и хлопок: железо гидролизуется и не усваивается растениями. Чтобы гидролиз не происходил, нужно ввести железо в состав устойчивых КС. Наилучший результат был получен при использовании высокодентатных лигандов — комплексонов для переведения железа в КС.

Для лечения анемии успешно используют ферроцен (см. разд. 8—10.5).

Кобальт, как и железо, является жизненно необходимым элементом. Он относится к микроэлементам, но играет важную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов, выполняя разнообразные функции. Содержание кобальта в растениях ($2—10^{-5}\%$) и животных ($10^{-6}—10^{-5}\%$) достаточно ощутимо, в организме человека в среднем находится $10^{-5}—10^{-3}\%$ кобальта. В организме кобальт прежде всего присутствует в виде **витамина B_{12}** — комплексного порфирината Co^{3+}. КЧ кобальта в этом комплексе равно 6, строение аналогично гемоглобину.

В составе многих ферментативных систем действует не "свободный" витамин B_{12}, а так называемые **B_{12}-коферменты** (*кофакторы*). Кофактором является активная и легко отделяющаяся часть фермента. Оставшаяся неактивная белковая часть называется *апоферментом*. Как кофермент витамин B_{12} выполняет две основные функции: 1) обеспечивает транспорт метильных групп и 2) принимает участие в реакциях переноса водорода по схеме

$$HR \cdot Co^{3+} \underset{-e^-}{\overset{+e^-}{\rightleftharpoons}} RCo^{2+} + H^+.$$

Кобальт участвует в процессе кроветворения, а также оказывает влияние на углеводный, минеральный, белковый и жировой обмен.

Без кобальта невозможно создание здоровых кровяных телец. Следовательно, все болезни, связанные с любым видом малокровия — инфекционным, токсическим, злокачественным, главной причиной имеют недостаток кобальта. При анемии врачи обычно назначают от 50 до 150 мг кобальта (в виде различных препаратов) в сутки. В местностях, где наблюдается недостаток кобальта в почве, что сказывается на его содержании в пищевых продуктах, люди и домашние животные, как правило, болеют малокровием. Ранняя седина волос частично также вызвана недостатком кобальта в организме.

Кобальт имеет важное значение для питания больных диабетом, поскольку он обеспечивает нормальную деятельность поджелудочной железы. Кроме того, кобальт регулирует обменные процессы, особенно содержание адреналина в крови, и необходим для обмена аминокислот при образовании белка. Активно участвует кобальт в восстановлении (регенерации) организма, особенно после тяжелых заболеваний.

Из продуктов питания больше всего кобальта содержится в пшенице и гречихе (0,35 мг на 1 кг), а также в кукурузе и какао. Основные пищевые источники кобальта — печень, почки, кислое молоко, яйца. Для полноценной диеты продукты, богатые кобальтом, необходимо сочетать с продуктами, богатыми марганцем.

Никель является примесным элементом, но постоянно присутствует в растениях ($5 \cdot 10^{-5}\%$) и животных ($1 \cdot 10^{-6}\%$). Более скромная роль никеля в организме человека по сравнению с кобальтом и железом обусловлена большей химической инертностью многих его соединений, в том числе комплексных. Однако никель, как и кобальт, участвует в кроветворении, влияет на углеводный обмен. Тем не менее никель относят к числу *токсичных* элементов, так как его макроколичества, попадая в живой организм, вызывают отравление.

Платиновые элементы

8—10.8. Простые вещества

Платиновые элементы (ПЭ) в форме простых веществ — блестящие серебристо-белые (кроме синевато-серого осмия) металлы. Как видно из табл. 8—10.1, их металлические радиусы почти одинаковы, что обусловливает большое сходство химических свойств и, в частности, совместное присутствие ПЭ в рудах.

Рутений и осмий кристаллизуются в гексагональной структуре с плотнейшей упаковкой, остальные — в структуре ГЦК (табл. 8—10.6.). Платиновые металлы (ПМ) тугоплавки и труднолетучи. В обеих триадах слева направо $T_{пл}$ металла понижается (как и в триаде железа).

Самым тугоплавким является осмий. У него и самая высокая плотность (22,7 г/см^3), причем не только среди ПМ, но и среди всех известных на Земле веществ, что объясняется, по-видимому, образованием большого числа связей металл—металл (характер их близок к ковалентному) и возникающей в результате очень плотной упаковкой атомов. Плотность остальных металлов триады платины также очень велика (около 22 г/см^3), а металлы триады палладия — не такие плотные (~12 г/см^3).

При малом содержании примесей платиновые металлы обладают высокой пластичностью. Она максимальна у палладия и платины.

Привлекательный внешний вид ПМ обусловлен химической инертностью ("благородством"). Малая склонность к вступлению в химическое взаимодействие платиновых элементов в металлическом состоянии иллюстрируется значениями стандартных ОВП (см. табл. 8—10.6): во всех случаях равновесие $Э^{2+} \rightleftarrows Э^0$ сдвинуто в сторону металла. Это соответствует их положению в ряду напряжения (правее водорода). Термодинамическая стабильность металлического состояния для ПЭ подтверждается также высоки-

Таблица 8—10.6. **Важнейшие свойства ПЭ в металлическом состоянии**

Элемент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура металла	Плотность, г/см^3	E^0 ($Э^{2+}/Э^0$), В
Ru	2310	4100	ГПУ	12,37	+0,45
Rh	1960	3670	ГЦК	12,41	+0,6*
Pd	1552	2900	ГЦК	12,02	+0,99
Os	3050	5000	ГПУ	22,7	+0,85
Ir	2443	4500	ГЦК	22,63	>+1,1**
Pt	1796	3800	ГЦК	21,46	+1,2

* E^0 (Rh^{3+}/Rh^0) = 0,8 В; **E^0 (Ir^{3+}/Ir^0) = 1,15 В.

ми значениями ПИ и данными диаграмм Латимера (см. разд. 8—10.1.2).

Нельзя сказать, однако, что ПЭ в металлическом состоянии вообще не реакционноспособны. Они термодинамически стабильны в нормальных земных условиях, и с этим связано их присутствие в земной коре в самородном состоянии, но при нагревании платиновые металлы взаимодействуют с большим числом простых (металлы и неметаллы) и сложных веществ.

Так, металлические **рутений** и **осмий** при нагревании на воздухе **окисляются** с образованием оксидов состава RuO_2 и OsO_4. Наиболее реакционноспособен осмий, он окисляется кислородом уже при комнатной температуре. Вероятно, этому способствует удаление продукта окисления с поверхности осмия в форме летучего OsO_4. Поскольку OsO_4 образуется при пирометаллургической обработке арсенидно-сульфидного медно-никелевого сырья, содержащего примеси ПЭ, при таком переделе происходит улетучивание основной массы осмия. **Родий** и **иридий** в тех же условиях окисляются до Rh_2O_3 и IrO_2. **Палладий** под действием O_2 переходит в оксид PdO. **Платина** при нагревании в атмосфере O_2 окисляется только с поверхности, и можно считать, что лишь она стабильна в кислородной атмосфере.

По отношению к другим неметаллам ПМ мало реакционноспособны. Однако при нагревании они реагируют практически со всеми неметаллами, образуя галогениды, халькогениды, фосфиды, силициды, бориды, но не взаимодействуют с азотом.

Долго изучался и все еще не полностью расшифрован механизм **взаимодействия Pt** и **Pd с молекулярным водородом**. При 80°С и атмосферном давлении Pt поглощает 100, а Pd 900 объемов H_2. Для палладия это отвечает гидриду состава $PdH_{0,7}$. До сих пор не ясно, образуется ли в ходе такого процесса химическое соединение — гидрид палладия — или происходит "физическое" растворение водорода в металле. Так или иначе, это явление — реальность, и его используют в практических целях для очистки водорода: H_2, растворяясь в палладии, диффундирует через палладиевые мембраны, а примеси, загрязняющие водород, остаются за мембранной перегородкой. Это один из важнейших *способов получения высокочистого водорода*, необходимого для современного неорганического и органического синтеза.

В присутствии палладия водород активируется и изменяет свои химические свойства — при комнатной температуре и в темноте он способен перевести SO_2 в H_2S, ClO_3^- в Cl^-, $FeCl_3$ в $FeCl_2$ и т. д. При одновременном присутствии кислорода и воды водород, насыщающий палладий, превращает N_2 в NH_4NO_2, т е. осуществляет связывание молекулярного азота при обычных температуре и давлении. Таким образом, каталитическое воздействие Pd на растворенный в нем водород несомненно.

Платиновые металлы образуют непрерывные твердые растворы между собой, с металлами триады железа, а также с изоструктурными металлами с близкими значениями атомных радиусов и сходным строением валентных электронных оболочек. Интересно отметить, что Ru и Os образуют непрерывные растворы с γ-Mn, Tc, Re, а Pd и Pt — с Cu, Ag, Au, что говорит о некотором сходстве элементов 7-й и 8-й, а также 10-й и 11-й групп, соответственно. Родий и иридий не образуют непрерывных твердых растворов с металлами 7-й и 11-й групп.

Для ПМ характерны нестехиометрические интерметаллические соединения с широкими областями гомогенности.

По отношению к кислотам наиболее реакционноспособны металлические платина и палладий. Палладий растворяется в HNO_3, платина — в царской водке:

$$Pd + 4HNO_3 = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

Металлические Ru, Rh, Os и Ir, если они находятся в компактном (слиток), а не мелкораздробленном состоянии, не растворяются даже в царской водке. Однако рутений и осмий можно перевести в растворимые соединения сплавлением со щелочами в присутствии окислителей:

$$Э + 3KNO_3 + 2KOH \overset{t^\circ}{=} K_2ЭO_4 + 3KNO_2 + H_2O.$$

При сплавлении Rh и Ir с пероксидом бария образуются оксиды различного состава:

$$2Rh + 3BaO_2 \overset{t^\circ}{=} Rh_2O_3 + 3BaO, \quad Ir + 2BaO_2 \overset{t^\circ}{=} IrO_2 + 2BaO.$$

Можно перевести ПЭ из металлического состояния в водорастворимые комплексы хлорированием при температуре красного каления смеси мелкораздробленных металлов и NaCl. Например, родий и иридий (а также палладий и платина) образуют в этих условиях гексахлорокомплексы $Э^{IV}$:

$$2Rh + 3Cl_2 + 6NaCl \overset{t^\circ}{=} 2Na_3[RhCl_6],$$
$$Ir_{(губка)} + 2Cl_2 + NaCl \overset{t^\circ}{=} Na_2[IrCl_6].$$

Выделение, разделение и очистка платиновых элементов — сложнейшая технологическая задача. Принципы переработки сырья, содержащего ПЭ, коротко рассмотрены в разд. 8—10.12.

Наибольшее **применение** среди ПМ находит **платина**. Из нее делают химическую посуду и детали химической аппаратуры, работающие в агрессивных средах при высокой температуре. Из пла-

тины и ее сплава с родием (10%) изготовляют платина-платинородиевые термопары, пригодные для измерения высоких температур.

Способность платины сорбировать значительные количества кислорода дает возможность использовать ее в качестве катализатора процессов окисления, например, NH_3 до NO в производстве HNO_3 (см. разд. 15.3.3.1), SO_2 до SO_3 в контактном способе получения серной кислоты (см. разд. 16.3.2.1).

Палладий применяют для глубокой очистки водорода и в качестве катализатора в реакциях гидрирования и дегидрирования, так как он способен растворять большие количества водорода. Палладий и **родий** используют для изготовления зеркал, способных сохранить свою отражающую способность при высокой температуре и не темнеющих при действии сероводорода.

Из платины и палладия изготавливают ювелирные изделия. Платиновые металлы используют как валютные резервы.

Иридий и родий применяют для нанесения защитных покрытий на электроконтакты, изготовления тиглей, пригодных для получения лазерных материалов, синтеза сложных оксидов для микроэлектроники и изготовления искусственных полудрагоценных камней.

Рутений используют для нанесения защитных покрытий на электрические контакты и на титановые электроды, нанесения декоративных покрытий на ювелирные изделия. Рутений входит в состав сплавов с другими платиновыми металлами, например, с Pt и Rh (для изготовления фильер, используемых в производстве стекловолокна и вискозы), с Pd (катализаторы гидрирования), с Ir (для высокотемпературных термопар).

Сплавы иридия с **осмием** обладают высокой твердостью и износоустойчивостью, что позволяет изготавливать из них ответственные детали точных механизмов, лезвия хирургических инструментов, наконечники шариковых и перьевых авторучек. Сложные соединения ПЭ используют в меньшей степени, чем металлы (см. разд. 8—10.9.).

8—10.9. Сложные соединения платиновых элементов

8—10.9.1. Кислородные соединения

Спецификой ПЭ является *неустойчивость их гетероатомных, в частности кислородных, соединений* (см. разд. 8—10.1.2), что обусловлено стремлением ПЭ завершить заполнение *d*-подуровня электронами. По этой причине ПЭ не образуют устойчивых ионных соединений, содержащих катионы $Э^{2+}$, $Э^{3+}$, $Э^{4+}$. Образование же ковалентных связей, напротив, характерно для ПЭ, но кислород слишком электроотрицательный элемент, чтобы "мягкие" ПЭ могли эффективно притянуть к себе электроны "жесткого" кислорода и образовать прочную ковалентную связь.

Термодинамическая и термическая неустойчивость оксидов, гидроксидов, солей, содержащих ПЭ в форме окосоанионов или в форме катионов (в солях кислородсодержащих кислот), делает эти соединения неудобными для практического использования. Так, например, в металлургии ПЭ из их кислородных соединений используются только OsO_4 и RuO_2. Однако закономерности в изменении стабильности кислородных соединений ПЭ в группах и периодах очень важны для понимания Периодического закона в целом: свойства именно кислородных соединений — одна из важнейших характеристик всех элементов ПС. Поэтому информация о кислородных соединениях, пусть даже неустойчивых, имеет важное значение для сравнения ПЭ с другими элементами ПС.

8—10.9.1.1. Оксиды

Непрочность связи Э—О делает оксиды ПЭ трудными объектами для синтеза, идентификации и исследования. Во многих случаях при синтезе образуются смеси оксидов различного состава, которые трудно разделить, очистить и охарактеризовать. Наиболее устойчивые и лучше других изученные оксиды ПЭ представлены в табл. 8—10.7.

Только OsO_4 бесцветен, а RuO_4 окрашен в оранжевый цвет, остальные оксиды черные или черно-коричневые, что указывает на

Таблица 8—10.7. **Состав и термическая устойчивость оксидов ПЭ***

ПЭ	$Э_2O$	ЭО	$Э_3O_4$	$Э_2O_3$	$ЭO_2$	$ЭO_{2,7}$	$ЭO_3$	$ЭO_4$
Ru	—	—	—	—	>1300 °C диспр. и разл.	—	—	$T_{пл}$ = 25 °C, $T_{субл}$ = 27 °C, >100 °C переход в RuO_2
Rh	?	?	—	?	?	—	—	—
Pd	—	>900 °C разл.	—	—	>200 °C переход в PdO	—	—	—
Os	—	?	—	—	>500 °C диспр.	—	—	$T_{пл}$ = 40 °C, $T_{кип}$ = 130 °C
Ir	—	—	—	при нагревании диспр.	>1000 °C разл.	?	—	—
Pt	—	>500 °C разл.	?	?	>650 °C разл.	—	при 20 °C переход в PtO_2	—

* "разл." — разложение оксида с образованием ПМ и кислорода; "диспр." — диспропорционирование; "?" — недостаточно полно охарактеризованные оксиды.

дефектность образуемой ими кристаллической структуры и нестехиометричность соединения. Установлено, что RuO_2, OsO_2 и IrO_2 имеют структуру рутила, Rh_2O_3 — структуру корунда.

Главным методом синтеза оксидов ПЭ является прямое взаимодействие кислорода с соответствующим ПМ. В зависимости от температуры синтеза, давления кислорода, природы ПЭ состав оксидов изменяется. Для синтеза оксидов ПЭ используют и косвенные методы (см. ниже).

Хотя сведения об оксидах ПЭ неполны, все же из табл. 8—10.7 следует, что, согласно известной закономерности, устойчивость оксидов, содержащих ПЭ в высшей степени окисления, растет сверху вниз по группе, как и в случае других переходных элементов, а в низких степенях окисления — в обратном направлении. Например, в 8-й группе у рутения термически более устойчив диоксид RuO_2, а у осмия тетраоксид OsO_4.

Термодинамические характеристики это подтверждают:

Оксид	RuO_2	RuO_4	OsO_2	OsO_4
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	−184,1	−150,6	−209,2	−302,5

Такие же закономерности наблюдаются в 9-й и 10-й группах: высшие оксиды иридия и платины $ЭO_2$ более устойчивы, чем низшие (Ir_2O_3 и PtO), а у родия и палладия, напротив, более устойчивы низшие оксиды (Rh_2O_3 и PdO).

При нагревании оксидов, как правило, происходит постепенное отщепление кислорода и последующее разложение на простые вещества. С этой реакцией конкурирует процесс диспропорционирования, при котором низший оксид переходит в высший и выделяется "лишний" металл. Это характерно, например, для рутения. При температуре выше 1300°С происходит диспропорционирование низшего оксида:

$$2RuO_2 = RuO_4 + Ru.$$

Образовавшийся при этом тетраоксид рутения в результате дальнейшего нагревания разлагается на простые вещества:

$$RuO_4 = Ru + 2O_2.$$

Под действием водорода оксиды ПЭ восстанавливаются до металла, проявляя тем самым окислительные свойства. *Окислительные свойства* у высших оксидов ПЭ 8-й группы более сильно выражены в случае рутения, что согласуется с большей термической и термодинамической устойчивостью высшего оксида осмия. Так,

RuO_4 реагирует с разбавленной соляной кислотой, образуя $RuCl_3$, а на OsO_4 действует только концентрированная соляная кислота:

$$2RuO_4 + 16HCl = 2RuCl_3 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O,$$
$$OsO_4 + 8HCl_{конц} = OsCl_4 + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O.$$

Тетраоксид осмия OsO_4 медленно восстанавливается спиртом, а RuO_4 взаимодействует со спиртом со взрывом. Оксид осмия(VIII) используется как окислитель в органическом синтезе.

Платиновые элементы 8-й группы ПС Ru и Os при нагревании в атмосфере кислорода проявляют *максимальную для элементов ПС степень окисления +8*, образуя летучие **оксиды RuO_4** и **OsO_4**, молекулы которых имеют тетраэдрическое строение (на воздухе образуются RuO_2 и OsO_4). Наиболее устойчивый для **рутения оксид RuO_2** образуется при окислении металла кислородом при более низкой температуре, чем RuO_4. Оксид рутения(VIII) можно получить также обработкой раствора рутената(VI) избытком хлора:

$$K_2[RuO_3(OH)_2] + Cl_2 = RuO_4 + 2KCl + H_2O.$$

Оксид осмия OsO_2 образуется при осторожном восстановлении OsO_4 водородом при комнатной температуре или металлом, а также путем дегидратации $Os(OH)_4$ в инертной атмосфере.

Сходные закономерности характерны для оксидов **ПЭ 9-й группы**. При нагревании на воздухе родия или его нитрата $Rh(NO_3)_3$ можно получить темно-серый **оксид родия(III) Rh_2O_3**, изоструктурный корунду и нерастворимый в кислотах и щелочах. Мелкодисперсный иридий реагирует с кислородом при температуре >1000°C, образуя черный **оксид иридия(IV) IrO_2**, который при более высокой температуре диссоциирует на простые вещества. Оксид IrO_2 относится к структурному типу рутила, растворяется в HCl. **Оксид иридия(III) Ir_2O_3** при нагревании диспропорционирует на металл и IrO_2.

Прямой синтез **оксидов ПЭ 10-й группы** приводит к получению производных палладия(II) и платины(II). Так, нагревание мелкораздробленных палладия и платины при 500°C в токе кислорода позволяет получить **оксид палладия(II) PdO**, нерастворимый в кислотах, и **оксид платины(II) PtO**, растворимый в царской водке. Если платину нагревать при повышенном давлении кислорода, то, в соответствии с отмеченной выше закономерностью, образуется **оксид платины(IV) PtO_2**, что не характерно для палладия — легкого аналога платины. Оксид платины(IV) можно получить и дегидратацией $PtO_2 \cdot nH_2O$ (см. ниже), однако дегидратация никогда не бывает полной и сопровождается частичной потерей кислорода.

При электролизе щелочных растворов с использованием Pt-электродов на аноде образуется **оксид платины(VI) PtO_3**, который разлагается при комнатной температуре ($2PtO_3 = PtO_2 + O_2$)

и проявляет свойства сильного окислителя, в частности, выделяет хлор из HCl:

$$PtO_3 + 8HCl = H_2[PtCl_6] + Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

Взаимодействуя с KOH, триоксид платины образует **платинат** состава $\mathbf{K_2Pt_3O_{10}}$.

Известны также **оксиды платины** состава $\mathbf{Pt_3O_4}$ и $\mathbf{Pt_2O_3}$, но они недостаточно изучены.

8—10.9.1.2. Гидраты оксидов

Гидратированные оксиды ПЭ крайне неустойчивы, равновесие гидратации резко смещено влево:

$$(ПЭ)O_x + aq \rightleftarrows (ПЭ)O_x \cdot aq \rightleftarrows (ПЭ)(OH)_{x+y}\ aq.$$

Неустойчивость гидратов оксидов и образующихся из них гидроксидов объясняется слабой полярностью связи ПЭ—О в оксидах, имеющих преимущественно ковалентный характер. Очевидно, кроме того, что если связь ПЭ—О в оксидах слаба, то в гидратированных оксидах и в гидроксидах она еще менее прочная, так как кислород в них образует связь не только с ПЭ, но и с атомами водорода (в воде и в гидроксид-ионах), а это оттягивает электронную плотность, "обслуживающую" связь ПЭ—О, в межатомное пространство связи кислород—водород. В связи с этим *оксиды большинства ПЭ с водой практически не взаимодействуют и в ней не растворяются.*

Только высшие оксиды **ПЭ 8-й группы** осмия и рутения способны растворяться в воде (и в CCl_4). При растворении OsO_4 в воде образуется раствор, содержащий комплекс $\mathbf{H_2[OsO_4(OH)_2]}$, реакция которого близка к нейтральной из-за слабых кислотных ($pK_a^I = 12$, $pK_a^{II} = 15$) и основных ($pK_b^I = 15$) свойств. При действии на этот раствор концентрированных щелочей выделяется красный осадок кристаллических **осматов(VIII)** (или **пересматов**) состава $\mathbf{(ЩЭ)_2[OsO_4(OH)_2]}$, содержащих октаэдрический анион.

Оксид RuO_4 при действии щелочей отщепляет O_2 и образует **рутенаты(VII)** (или **перрутенаты**) состава $\mathbf{(ЩЭ)[RuO_4]}$, а при нагревании (200°C) щелочных растворов — **рутенаты(VI)** $\mathbf{(ЩЭ)_2[RuO_3(OH)_2]}$, содержащие анион тригонально-бипирамидального строения (раньше это соединение представляли как $(ЩЭ)_2RuO_4 \cdot H_2O$ с тетраэдрическим анионом). Эти реакции еще раз доказывают меньшую устойчивость кислородных соединений рутения в высших степенях окисления по сравнению с соединениями осмия.

Низшие оксиды RuO_2 и OsO_2 в отличие от высших оксидов этих ПЭ не растворяются в воде, но соответствующие **гидрат ок-**

сида $RuO_2 \cdot nH_2O$ и **гидроксид $Os(OH)_4$** можно получить гидролизом тетрахлоридов.

Хотя оксиды рутения и осмия в степени окисления +7 и +6 не удалось синтезировать, соли, содержащие соответствующие оксоанионы, известны. Это **рутенаты(VI и VII)**, **осматы(VI)** состава ***транс*-(ЩЭ)$_2$[$OsO_2(OH)_4$]** [ранее они считались гидратами оксосолей $(ЩЭ)_2OsO_4 \cdot 2H_2O$] и **(ЩЗЭ)$_2$[$OsO_3(OH)_2$]$_2$**, при нагревании переходящие в соли оксокислот $(ЩЗЭ)OsO_4$, а также **осматы(VII) (ЩЭ)$_5$[OsO_6]** [под действием воды диспропорционируют на осматы(VI) и OsO_4] и **[R_4As][OsO_4]**.

Оксиды **ПЭ 9-й группы** Rh и Ir в воде, кислотах и щелочах не растворяются, поэтому соответствующие гидраты оксидов и гидроксиды получают косвенным путем. Действием щелочи на растворы солей родия(III) можно получить **гидроксид $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O$** желтого цвета, легко растворимый в кислотах и концентрированных щелочах. При его нагревании образуется **оксогидроксид RhOOH** (изоструктурен CrOOH), при дальнейшей дегидратации переходящий в Rh_2O_3.

В щелочной среде $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O$ окисляется кислородом до **гидрата оксида $RhO_2 \cdot nH_2O$** темно-зеленого цвета, растворимого в щелочах, и восстанавливается оловом(II) до синего нерастворимого **гидроксида $Rh(OH)_2$**. Гидрат оксида $RhO_2 \cdot nH_2O$ может быть получен также анодным окислением $Na_3[RhCl_6]$ в щелочной среде и гидролизом RhF_4. Нагреванием $RhO_2 \cdot nH_2O$ нельзя обезводить: он выделяет кислород и воду, переходя в Rh_2O_3. Однако гидротермальным синтезом в щелочной среде из Rh_2O_3 все же удалось получить **RhO_2**.

Гидроксид иридия(IV) $Ir(OH)_4$ растворим в HCl за счет образования комплекса $H_2[IrCl_6]$, но нерастворим в щелочах. Его можно получить гидролизом галогенидов и иридатов(IV). Спеканием при высокой температуре с оксидами ЩЭ и ЩЗЭ получают **иридаты(IV)** различного состава: **(ЩЭ)$_2$$IrO_3$**, **(ЩЭ)$_8$[$IrO_6$]** и др.

При действии щелочи на $Na_3[IrCl_6]$ в инертной или восстановительной атмосфере образуется **гидрат оксида $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$**, который растворяется только в кислотах и легко окисляется кислородом воздуха.

Гидроксиды (и оксиды) родия и иридия в более высоких, чем +4, степенях окисления не получены, за исключением $IrO_{2,7}$, являющегося сильным окислителем.

Для **ПЭ 10-й группы** выделены гидраты оксидов, в которых палладий и платина проявляют степени окисления +2 и +4.

Гидрат оксида палладия(II) $Pd(OH)_2 \cdot nH_2O$ образуется при действии щелочей на соли Pd^{2+}. Свежеосажденный, он легко растворяется в кислотах и щелочах.

Гидрат оксида палладия(IV) $PdO_2 \cdot nH_2O$ темно-красного цвета осаждают действием щелочей на растворы, содержащие соедине-

ния палладия(IV). Он растворим в кислотах и концентрированных щелочах. При нагревании до 200°C $PdO_2 \cdot nH_2O$ теряет не только воду, но и кислород, переходя в PdO:

$$2PdO_2 \cdot nH_2O = 2PdO + O_2\uparrow + 2nH_2O.$$

Гидрат оксида палладия(IV) является сильным окислителем.

Гидроксид $Pt(OH)_2 \cdot nH_2O$ красного цвета получают действием щелочи на соединения Pt^{II} в отсутствие кислорода. При нагревании гидроксид платины(II) сначала теряет воду и диспропорционирует на Pt и PtO_2. Затем образовавшийся PtO_2 разлагается на простые вещества.

Гидрат оксида $PtO_2 \cdot nH_2O$ получают добавлением щелочи к водному раствору $PtCl_4$. Это желтый амфотерный осадок, который при нагревании превращается в почти черный PtO_2. $PtO_2 \cdot nH_2O$ имеет несколько гидратных форм (различно окрашенных), растворяется в кислотах и щелочах (при кипячении) с образованием КС:

$$PtO_2 \cdot nH_2O + 6HCl = H_2[PtCl_6] + (n + 2)H_2O,$$
$$PtO_2 \cdot nH_2O + 2KOH = K_2[Pt(OH)_6] + (n - 2)H_2O.$$

Гексагидроксоплатинат(IV) калия $K_2[Pt(OH)_6]$ можно получить также кипячением раствора $H_2[PtCl_6]$ со щелочью:

$$H_2[PtCl_6] + 8KOH = K_2[Pt(OH)_6] + 6KCl + 2H_2O.$$

При подкислении раствора $K_2[Pt(OH)_6]$ минеральной кислотой выпадает белый осадок **гексагидроксоплатиновой(IV) кислоты**:

$$[Pt(OH)_6]^{2-} + 2H^+ = H_2[Pt(OH)_6]\downarrow.$$

В этом соединении соседствуют протоны и ионы гидроксила, но реакции нейтрализации не происходит — настолько прочно связывает Pt^{IV} ионы OH^-, находящиеся во внутренней координационной сфере. Здесь важнее всего не термодинамическая, а кинетическая устойчивость соединений платины. Даже очень термодинамически устойчивый, но кинетически лабильный комплекс состава $H_2[Э^{IV}(OH)_6]$ не мог бы существовать сколько-нибудь продолжительное время из-за обмена ионов OH^- на молекулы воды из маточного раствора с последующей нейтрализацией OH^- внешнесферными ионами H^+ из раствора.

Сильнощелочная реакция водного раствора $K_2[Pt(OH)_6]$ свидетельствует о слабости кислотных свойств $H_2[Pt(OH)_6]$.

Оксиды платины состава Pt_3O_4 и Pt_2O_3 мало изучены, но известно, что последнему соответствует нерастворимый в воде **гидрат оксида платины(III) $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$**, получаемый при действии щелочи на $H[Pt(SO_4)_2]$ и отщепляющий при нагревании воду с переходом в результате окисления кислородом воздуха в производные Pt^{IV}.

8—10.9.2. Соли кислородсодержащих кислот

Соли кислородсодержащих кислот, содержащие *ПЭ в катионной форме*, малочисленны из-за нестабильности для ПЭ катионного состояния (см. разд. 8—10.1.2).

ПЭ 8-й группы практически не образуют солей, где Ru и Os выполняют катионную функцию, так как для этих элементов наиболее характерны высокие степени окисления, не стабильные в катионной форме и реализующиеся только в ковалентных соединениях. Можно упомянуть лишь желтого цвета нитрат рутения(III) $Ru(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, оксоацетаты рутения $[Ru_3^{II,III}O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]_n$ и $[Ru_3O(CH_3COO)_6]CH_3COO$, а также черного цвета малорастворимый сульфит осмия(II) состава $OsSO_3$.

Для **ПЭ 9-й группы** в степени окисления +3 из солей кислородсодержащих кислот синтезированы сульфаты $Э_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, а также квасцы $(ЩЭ)Э(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Кроме того, описан гигроскопичный нитрат родия $Rh(NO_3)_3$, фосфат $RhPO_4$, арсенат $RhAsO_4$. Для иридия и родия получены сульфиты $Э_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Стабилизация многих солей Rh и Ir обусловлена образованием кристаллогидратов. Существует и ацетат родия(II) $[Rh(CH_3COO)_2H_2O]_2$, строение которого аналогично строению ацетата хрома(II) (см. разд. 6.3.1.4).

Более многочисленны соли кислородсодержащих кислот, включающие в состав катионы **ПЭ 10-й группы**, главным образом $Э^{2+}$. Так, для палладия получены перхлорат $Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, сульфат $PdSO_4 \cdot 2H_2O$, селенат $PdSeO_4$, нитрат $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Платина(II) и палладий(II) образуют ацетаты $[Э(CH_3COO)_2]_3$. Из солей $Э^{IV}$ удалось выделить лишь малоустойчивый нитрат $Pd(NO_3)_4$, который количественно окисляет иодид-ион до иода, но не реагирует с Fe^{2+}:

$$Pd(NO_3)_4 + 2KI = Pd(NO_3)_2 + I_2 + 2KNO_3.$$

Растворы катионных солей ПЭ в присутствии избытка аниона кислородсодержащей кислоты образуют КС (см. разд. 8—10.10).

8—10.9.3. Галогениды

В соответствии с общими закономерностями, фтор и хлор как сильные окислители способствуют образованию галогенидов, в которых ПЭ находятся в наиболее высоких степенях окисления (табл. 8—10.8). Максимальное число атомов галогенов в галогенидах ПЭ уменьшается от фторидов к иодидам, например: OsF_7, $OsCl_5$, $OsBr_4$, OsI_3.

Таблица 8—10.8. **Галогениды платиновых элементов**

Э	Фторид	Хлорид	Бромид	Иодид
Ru	RuF_3, коричневый, $T_{разл}$ = 650 °C	$RuCl_2$, коричневый	$RuBr_2$, черный	RuI_2, голубой
	RuF_4, желтый	$RuCl_3$, черный	$RuBr_3$, темно-коричневый, $T_{разл}$ = 400 °C	RuI_3, черный, $T_{разл}$ = 300 °C
	RuF_5, зеленый, $T_{пл}$ = 86 °C, $T_{кип}$ = 227 °C			
	RuF_6, красно-коричневый, $T_{пл}$ = 54 °C			
	RuF_8 (?)			
Rh	RhF_3, красный	RhCl	$RhBr_3$, темно-красный	RhI_3, черный
	RhF_4, красный	$RhCl_2$, красный		
	$(RhF_5)_4$, красный	$RhCl_3$, красный, $T_{разл}$ = 800 °C		
	RhF_6, темно-красный, $T_{пл}$ = 70 °C			
Pd	PdF_2, светло-фиолетовый	$PdCl_2$, красный, $T_{пл}$ = 680 °C	$PdBr_2$, коричневый	PdI_2, черный, $T_{разл}$ = 350 °C
	$PdPdF_6$, черный			
	PdF_4, красный			
Os	OsF_4, желтый, $T_{пл}$ = 230 °C	$OsCl_2$, коричневый	$OsBr_2$	OsI, серый
	OsF_5, серо-голубой, $T_{пл}$ = 70 °C, $T_{кип}$ = 226 °C	$OsCl_3$, коричневый, $T_{субл}$ = 350 °C	$OsBr_4$, черный, $T_{разл}$ = 350 °C	OsI_2, черный
	OsF_6, желтый, $T_{пл}$ = 33 °C, $T_{кип}$ = 47 °C	$OsCl_4$, коричневый, $T_{субл}$ = 650 °C		OsI_3, черный, $T_{разл}$ = 325 °C
	OsF_7, светло-желтый, $T_{разл}$ = −100 °C	$OsCl_5$, черный, $T_{разл}$ = 160 °C		
Ir	IrF_3, черный, $T_{разл}$ = 250 °C	IrCl, красный	$IrBr_3$, коричневый	IrI_3, черный
	IrF_4, желтый, $T_{пл}$ = 106 °C, $T_{субл}$ = 180 °C	$IrCl_2$, коричневый	$IrBr_4$ (?)	IrI_4 (?)
	$(IrF_5)_4$, желтый, $T_{пл}$ = 104 °C	$IrCl_3$, оливково-зеленый		
	IrF_6, желтый, $T_{пл}$ = 44 °C, $T_{кип}$ = 53 °C			
Pt	PtF_2 (?)	PtCl, светло-зеленый	PtBr	PtI_2, черный, $T_{разл}$ = 400 °C
	PtF_3, желтый	$PtCl_2$, светло-коричневый, $T_{разл}$ = 581 °C	$PtBr_2$, коричневый, $T_{разл}$ = 250 °C	Pt_3I_8, $T_{разл}$ = 350 °C
	PtF_4, коричневый, $T_{субл}$ = 300 °C	$PtCl_3$, темно-зеленый, $T_{разл}$ = 475 °C	$PtBr_3$, черно-зеленый, $T_{разл}$ = 200 °C	PtI_3, $T_{разл}$ = 310 °C
	$(PtF_5)_4$, красный, $T_{пл}$ = 80 °C	$PtCl_4$, красно-коричневый, $T_{разл}$ = 370 °C	$PtBr_4$, черно-коричневый, $T_{разл}$ = 180 °C	PtI_4, черно-коричневый, $T_{разл}$ = 300 °C
	PtF_6, красный, $T_{пл}$ = 61 °C, $T_{кип}$ = 69 °C			

У низших галогенидов ПЭ ($ЭX_2$, $ЭX_3$, $ЭX_4$) достаточно выражен солеобразный характер, а у высших растет ковалентная составляющая связи ПЭ с галогеном, что обусловливает молекулярный характер галогенидов и их склонность к гидролизу.

Все ПЭ, кроме Pd, образуют **гексафториды**. Например, нагревание платины электрическим током в атмосфере F_2 приводит к образованию PtF_6, сопровождающемуся экзоэффектом. Кроме гексафторидов существуют **пента-**, **тетра-**, **три-** и **дифториды ПЭ**. Описаны также **оксофториды**, например, $RuOF_4$, $OsOF_5$, OsO_3F_2, OsO_2F_4. В частности, оксофторид рутения образуется при обработке металлического рутения таким сильным фторирующим агентом, как BrF_3. Кислород при этом поступает в оксофторид рутения из стенок стеклянного или кварцевого сосуда, в котором проводится фторирование (обмен атомов O и F).

Изучение свойств **гексафторида платины** — летучего вещества, образующего красно-коричневые пары́, — привело к важным последствиям в развитии неорганической химии.

В 1960 г. Н. Бартлетту, работавшему в Ванкувере (Канада), удалось показать, что PtF_6 может отщеплять фтор с образованием пентафторида, который затем диспропорционирует:

$$2PtF_6 = 2PtF_5 + F_2, \quad 2PtF_5 = PtF_6 + PtF_4.$$

Побочным результатом этих опытов было обнаружение на стенках реакционного сосуда коричневого налета, оказавшегося оксигенильным производным гексафторида платины:

$$PtF_6 + O_2 = [O_2]^+[PtF_6]^-.$$

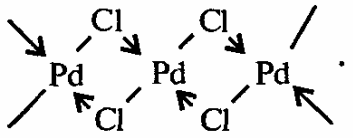
Образование этого соединения доказывало, что PtF_6 является сильнейшим окислителем, способным оторвать электрон от молекулярного кислорода. Это наблюдение затем привело Бартлетта к мысли о возможности окислить гексафторидом платины ксенон, что положило начало химии фторидных и кислородных соединений благородных газов (см. разд. 18.1.2).

Гексафторид PtF_6 — сильнейший окислитель, по-видимому, превосходящий по действию молекулярный фтор, так как связь Pt—F в PtF_6 менее прочна, чем связь F—F в F_2. Это делает PtF_6 источником атомного фтора, вероятно, самого сильного из существующих химических окислителей и действующего в более мягких условиях (при более низкой температуре), чем F_2 и многие другие фторокислители.

Высшие фториды ПЭ — типичные молекулярные соединения, $T_{пл}$ которых уменьшается по мере роста степени окисления, что свидетельствует о нарастании ковалентного внутримолекулярного и ослаблении межмолекулярного взаимодействия.

Низшие **хлориды ПЭ**, как правило, имеют мостиковое строение. Например, для дихлорида палладия (красные гигроскопич-

ные кристаллы), образующегося при действии Cl_2 на металлический палладий, установлена структура



Безводный $PdCl_2$ хорошо растворим в воде и выделяется из водного раствора в виде кристаллогидрата $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, имеющего мономерное строение. То же относится и к **тетрахлориду $PtCl_4$**, который, гидратируясь, растворяется в воде, ацетоне и др.

В растворе $PdCl_2$ при обычной температуре легко восстанавливается до металла, например монооксидом углерода:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd\downarrow + CO_2 + 2HCl.$$

Эта реакция используется для обнаружения CO в газовых смесях.

Хлориды платины можно **получить** прямым синтезом:

$$Pt + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} PtCl_2, \qquad Pt + 2Cl_2 \xrightarrow{250^\circ C} PtCl_4.$$

Дихлорид $PtCl_2$ образуется и при диссоциации $PtCl_4$, а также при нагревании гексахлороплатиновой кислоты:

$$H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O \xrightarrow{>600^\circ C} PtCl_2 + 2HCl + nH_2O + Cl_2.$$

Превращения безводных хлоридов платины передает следующая схема:

$$PtCl_4 \xrightarrow{370^\circ C} PtCl_3 \xrightarrow{475^\circ C} PtCl_2 \xrightarrow{581^\circ C} PtCl \xrightarrow{583^\circ C} Pt.$$

Обращает на себя внимание очень малая величина температурного интервала, разделяющего области существования хлоридов платины различного состава. Это одно из специфических свойств соединений Pt, обусловленных высококовалентной кинетически инертной химической связью.

Бромиды и иодиды ПЭ, как правило, термически менее устойчивы, чем фториды и хлориды. Многие бромиды и иодиды при нагревании распадаются сразу на простые вещества. Исключением является PtI_4, нагревание которого ведет к постепенному отщеплению иода:

$$PtI_4 \xrightarrow{300^\circ C} Pt_3I_8 \xrightarrow{350^\circ C} PtI_2 \xrightarrow{400^\circ C} Pt.$$

Из **псевдогалогенидов ПЭ** известны цианиды $Э(CN)_2$ и роданиды $Э(SCN)_2$, содержащие (предположительно) катионы $Э^{2+}$.

Для палладия(IV) получен цианид $Pd(CN)_4$, разлагающийся уже при комнатной температуре с выделением дициана $(CN)_2$. Синтезирован малорастворимый цианид $Ru(CN)_3 \cdot nH_2O$ и роданид $Rh(SCN)_3 \cdot 2H_2O$.

8—10.9.4. Другие бинарные соединения

Как уже указывалось, ПМ, реагируя с неметаллами, образуют соответствующие бинарные соединения различного состава.

Среди **халькогенидов** наиболее типичны соединения типа ЭZ и $ЭZ_2$, где Z — сера, селен, теллур. ПЭ 8-й группы образуют только RuZ_2 и OsZ_2, а ПЭ 10-й группы (Pd и Pt) — моно- и дихалькогениды. У палладия существуют и халькогениды Pd_2Z. Для элементов 9-й группы (Rh и Ir) синтезировано больше халькогенидов, чем для Os и Ru, и меньше, чем для Pd и Pt. Платиновые элементы 8-й группы ярче проявляют сродство к кислороду, а 10-й группы — к халькогенам. Такая закономерность обусловлена увеличением мягкости валентных электронных оболочек по мере приближения *d*-уровня к завершению. Этот факт еще раз подчеркивает закономерный характер горизонтальной аналогии химических свойств более "жестких" Ru и Os с элементами 7-й группы ПС, а более "мягких" Pd и Pt — с элементами 11-й группы ПС.

Монохалькогениды ЭZ кристаллизуются в структурном типе **куперита PtS**, имеющем тетрагональную структуру (близкую к сфалериту), в которой каждый атом Pt образует квадрат из атомов S, а каждый атом S — тетраэдр из атомов Pt (реальные валентные углы отличаются от 90° для PtS_4 и 109,5° для SPt_4). Все $ЭZ_2$, за исключением PtS_2 и PdS_2, которые построены по типу CdI_2, кристаллизуются в структурном типе пирита.

Черно-коричневый осадок **сульфида PdS** выпадает при действии H_2S на растворы солей Pd^{II}. Он не растворяется в разбавленной HCl и растворе $(NH_4)_2S$. При действии H_2S на раствор $H_2[PtCl_4]$ осаждается черный **сульфид PtS**, который можно получить также нагреванием смеси очень тонких порошков простых веществ при температуре около 1000°С. Кристаллический PtS устойчив по отношению к щелочам и кислотам, почти не растворяется даже в царской водке.

Дихалькогениды $ЭZ_2$ получают при нагревании простых веществ. Сульфид PtS_2 может быть выделен в мелкораздробленном состоянии действием H_2S на раствор $H_2[PtCl_6]$.

Для **фосфидов** характерны соединения типа $ЭP_3$ (Rh, Pd, Ir), $ЭP_2$ (Ru, Rh, Pd, Os, Pt), ЭР (Ru), $Э_2P$ (Ru, Rh, Ir), $Э_3P$ (Pd, Pt), для **силицидов** — $ЭSi_2$ (Os), $Э_2Si_3$ (Ru, Rh, Os, Ir), ЭSi (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), $Э_3Si_2$ (Ru, Rh, Ir), $Э_3Si$ (Pd, Pt), для **боридов** — $Э_2B_5$ (Ru, Os), $ЭB_2$ (Ru, Rh, Os, Ir), $Э_2B_3$ (Ru), ЭВ (Ru, Rh, Os, Ir, Pt), $Э_3B_2$ (Pd,

Ir, Pt), $Э_2B$ (Ru, Rh). Из **карбидов** получены OsC и RuC. Последний — самое твердое соединение среди карбидов элементов-металлов.

Многие бинарные соединения ПЭ являются фазами переменного состава с областями гомогенности различной протяженности.

8—10.10. Платиновые элементы как комплексообразователи

8—10.10.1. Комплексные соединения платиновых элементов в разных степенях окисления

Изучение комплексообразования ПЭ началось еще в XIX веке, и это наложило свой отпечаток на методы синтеза, исследования и, в конце концов, на состояние и пути развития химии КС платиновых элементов. В частности, многие из синтезированных в прежние времена КС носят имя исследователей, их синтезировавших. Например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — соль Пейроне, $[Os(NH_3)_4O_2]Cl_2$ — соль Фреми, $K_2[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ — соль Цейзе и т. д.

По склонности к комплексообразованию платиновым элементам уступают даже элементы триады железа: валентные орбитали ПЭ имеют бóльшую протяженность, что способствует донорно-акцепторному взаимодействию (МВС) и увеличивает энергию расщепления *d*-орбиталей кристаллическим полем лигандов (ТКП). Другими словами, электронные оболочки ПЭ обладают достаточной мягкостью для образования ковалентных связей с донорными атомами лигандов. Вследствие этого значительная часть комплексов ПЭ, даже с лигандами слабого поля (например, с галогенид-ионами), являются низкоспиновыми.

ПЭ образуют комплексные соединения различных типов:

катионные с нейтральными монодентатными лигандами, такими как вода, аммиак, амины и др.;

анионные с моно- или бидентатными лигандами — анионами сильных и слабых кислот (галогенидные, сульфатные, нитритные, оксалатные, цианидные, роданидные, ацетатные и др.);

нейтральные с такими моно- или полидентатными лигандами, как оксид углерода(II), триалкил- и трифенилфосфин и др.

Есть комплексы ПЭ с хелатообразующими полидентатными лигандами.

Нулевую степень окисления ПЭ, как и элементы триады железа и других элементов-металлов ПС, имеют в **карбонилах** различного состава, причем карбонилы ПЭ данной группы ПС одинаковы по стехиометрическому составу, свойствам и строению.

Так, карбонилы $\mathbf{Ru(CO)_5}$ и $\mathbf{Os(CO)_5}$ представляют собой летучие жидкости, состоящие из молекул тригонально-бипирамидального строения (аналогия с пентакарбонилом железа). Известны

и термически более устойчивые полиядерные кластеры $Э_3(CO)_{12}$, а также кластеры более сложного состава, например, $Os_6(CO)_{18}$.

Кластерные карбонилы $Э_2(CO)_8$, где Э = Rh и Ir, — легкоплавкие кристаллические вещества, способные сублимироваться. Как и в случае кобальта, для родия и иридия получены многоядерные твердые карбонилы $Э_4(CO)_{12}$ и $Э_6(CO)_{16}$.

В отличие от никеля, **платина** и **палладий** *не образуют карбонилов* состава *$Э(CO)_4$*. Для платины известен неустойчивый на воздухе твердый полимер $[Pt(CO)_2]_n$. Однако, для ПЭ 10-й группы синтезированы многочисленные смешанно-лигандные карбонильные комплексы, известные и для ПЭ других групп.

КС, образованные ПЭ в **степени окисления +2**, наиболее характерны для **палладия и платины**, которые проявляют в них КЧ = 4 (координационный полиэдр — квадрат). Это очень устойчивые комплексы с аммиаком $[Э(NH_3)_4]^{2+}$ и галогенид-ионами $[ЭX_4]^{2-}$ (фторидные производные получены лишь для палладия), а также смешанно-лигандные комплексы типа $[Pt(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$. Еще более устойчивы тетрацианопалладат(II)- и тетрацианоплатинат(II)-анионы. **Тетрацианоплатиновая кислота $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$** выделена в кристаллическом состоянии: в водном растворе она проявляет свойства сильной кислоты. Для палладия(II) и платины(II) получены роданидные $[Э(SCN)_4]^{2-}$ и оксалатные $[Э(C_2O_4)_2]^{2-}$ комплексы. Об изомерии КС платины(II) и палладия(II) см. разд. 8—10.10.2.

Рутений(II) и **осмий(II)** образуют цианидные комплексы с КЧ = 6, аналогичные соединениям железа(II).

Степень окисления +3 в КС наиболее характерна для ПЭ 8-й и 9-й групп, проявляющих, как правило, КЧ = 6. В качестве лигандов выступают галогенид-ионы и аммиак (для ряда элементов получены смешанно-лигандные комплексы, содержащие во внутренней сфере как аммиак, так и ионы галогенов), оксалат- и роданид-ионы (для Ru, Rh, Ir), цианид-ионы (для Rh и Ir) и др.

Все платиновые элементы образуют КС, в которых они проявляют **степень окисления +4**, но наиболее характерны они для платины. В основном, это **низкоспиновые** комплексы **октаэдрической** координации — галогенидные, аммиачные и смешанно-лигандные комплексы, например, $[Pt(NH_3)_nCl_{6-n}]^{n-2}$. Действием оксалат-иона эти комплексы восстанавливаются до производных платины(II). Получают комплексы платины(IV), окисляя хлором производные платины(II), например $[Pt(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$.

Среди КС платины наиболее практически важным соединением является **гексахлороплатиновая (платинохлористоводородная) кислота $H_2[PtCl_6]$**. Этот комплекс обычно используют для приготовления других соединений платины. Твердая кислота $H_2[PtCl_6]$ представляет собой красно-коричневые кристаллы. Ее растворы окрашены в желтый цвет. Хотя соли этой кислоты с многозаряд-

ными катионами растворимы, однозарядные катионы K^+, Rb^+, Cs^+ и NH_4^+ образуют с анионом $[PtCl_6]^{2-}$ малорастворимые соединения, поэтому гексахлороплатиновая кислота используется как реактив на тяжелые ЩЭ:

$$H_2[PtCl_6] + 2KCl = K_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl.$$

$K_2[PtCl_6]$ кристаллизуется в структуре антифлюорита: положения Ca^{2+} в структуре CaF_2 занимают октаэдры $[PtCl_6]^{2-}$, а ионов F^- — катионы K^+.

Аммонийную соль **$(NH_4)_2[PtCl_6]$** используют для выделения платины из растворов при переработке руды и при регенерации растворов, поскольку термолиз этой соли приводит к получению металлической платины (в виде мелкодисперсного черного порошка с сильно развитой поверхностью — так называемой **платиновой черни**):

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2Cl_2\uparrow + 2NH_4Cl\uparrow.$$

Гексахлороплатиновую кислоту $H_2[PtCl_6]$ получают, растворяя металлическую платину в царской водке. Считают, что окислительным началом смеси концентрированных HCl и HNO_3 служат Cl_2, HNO_3 и, возможно, хлорид нитрозила NOCl:

$$2HNO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + 2NO + 4H_2O,$$
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl.$$

Напомним, что царская водка содержит соляную и азотную кислоты в мольном соотношении $[HCl_{конц}] : [HNO_{3\,конц}] = 3 : 1$. Название свое она получила, благодаря способности растворять даже золото — "царя металлов".

На важную роль Cl_2, присутствующего в царской водке (как продукта взаимодействия соляной и азотной кислот), указывает то, что не только Pt, но и золото, по химической инертности превосходящее платину, растворяется просто в хлорной воде. Поэтому присутствие собственно HNO_3 и особенно хлорида нитрозила не обязательно для растворения платины, достаточно только хлора. Азотная кислота нужна для получения молекулярного хлора из соляной кислоты (хлорид нитрозила — побочный продукт взаимодействия кислот). В то же время важное значение имеет высокая концентрация Cl^--ионов в царской водке: окисленная хлором металлическая платина, превратившись в тетрахлорид, взаимодействует с избытком HCl, образуя гексахлороплатиновую кислоту:

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6],$$

которая может быть выделена из раствора в виде кристаллов, а затем нагреванием до ~600°C снова превращена в металл.

При получении платины прокаливанием $H_2[PtCl_6]$ и ее солей, например $(NH_4)_2[PtCl_6]$, необходимо принимать *меры предосторожности*, чтобы не загрязнить платину материалом, из которого изготовлены тигли для прокаливания. В лабораторных условиях в тигли укладывают малозольную фильтровальную бумагу, а на нее — соединения платины. Тончайший слой бумаги и продуктов ее обугливания защищает платину от примесей Si, Al и других элементов, содержащихся в материале тигля.

ПЭ в **степени окисления +5** имеет только фторидные комплексные соединения $[ЭF_6]^-$, в том числе $O_2[PtF_6]$ и $[XeF][PtF_6]$ (см. разд. 18.1.2 и 18.4).

Степень окисления +6, как и следовало ожидать, наиболее характерна для комплексов рутения и осмия. Практически все они являются смешанно-лигандными и содержат наряду с галогенид-, цианид- и другими анионами атомы кислорода, например, $M_4[OsO_4F_2]$, $M_2[OsO_2F_4]$, $M_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$, т. е. представляют собой оксокомплексы.

8—10.10.2. Кинетическая инертность и изомерия комплексов

Инертность комплексов платины настолько велика, что для них нельзя определить столь важную характеристику, как константа устойчивости.

Для определения константы устойчивости необходимо знать степень диссоциации комплекса в равновесных условиях ($K_{уст}$ — это характеристика термодинамическая, т. е. равновесная). Например, для тетрахлороплатината(II) расчет последовательных и общих констант устойчивости требует изучения следующих равновесий:

$$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows [PtCl_3]^- + Cl^- \rightleftarrows [PtCl_2] + 2Cl^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [PtCl]^+ + 3Cl^- \rightleftarrows Pt^{2+} + 4Cl^-.$$

Если бы равновесие установилось, возможно было бы определение последовательных констант устойчивости

$$K_4 = \frac{[PtCl_4^{2-}]}{[PtCl_3^-][Cl^-]}, \quad K_3 = \frac{[PtCl_3^-]}{[PtCl_2][Cl^-]}, \quad K_2 = \frac{[PtCl_2]}{[PtCl^+][Cl^-]},$$

$$K_1 = \frac{[PtCl^+]}{[Pt^{2+}][Cl^-]}$$

и общей константы устойчивости $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = [PtCl_4^{2-}]/[Pt^{2+}][Cl^-]^4$.

Однако вследствие инертности комплексов ПЭ равновесие в указанной и аналогичных системах не достигается. Эта особенность комплексов ПЭ предоставляет уникальные возможности для конструирования из одних и тех же "блоков" комплексов раз-

ного строения. Примерно та же ситуация наблюдается в органическом синтезе, когда из нескольких видов атомов (C, H, O, N, P, S), сочетаемых синтетиками в различном порядке, вследствие несклонности ковалентных связей к обменным взаимодействиям удается "заморозить" равновесие и получить множество соединений, в том числе изомеров, имеющих одинаковый суммарный состав, но разные строение и свойства.

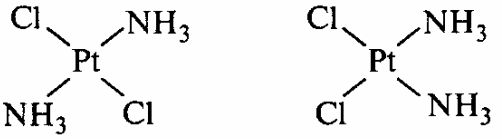
Кинетическая заторможенность комплексов резко возрастает при движении сверху вниз в 8—10-й группах. Например, при прочих равных условиях скорость обмена лигандами и центральными ионами падает в ряду Ni^{II}— Pd^{II}— Pt^{II}. По-видимому, рост в этом ряду кинетической инертности КС является следствием увеличения энергии расщепления *d*-орбиталей в поле лигандов (ТКП) и упрочения ковалентной связи Э—лиганд вследствие повышения деформируемости электронных оболочек у тяжелых атомов и проявления эффекта дополнительной поляризации (поляризационная теория).

Разница в кинетических характеристиках комплексов элементов триады железа и ПЭ увеличивается еще и потому, что часто различается симметрия комплекса одного и того же состава. Например, комплексы $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ имеют квадратную форму, а $[NiCl_4]^{2-}$ тетраэдрическую. Тетраэдр не превращается в квадрат для Ni^{II}, так как энергия расщепления Δ у легких элементов 8—10-й групп относительно мала, а Cl^- — лиганд слабого поля. Если бы такое превращение происходило, квадратный КС никеля обладал бы большей термодинамической устойчивостью и, по-видимому, большей кинетической инертностью, сближающей его с такими же КС платиновых элементов.

Кинетическая инертность комплексов элементов 8—10-й групп ПС, прежде всего кобальта(III) и платины(II, IV), делает их особенно удобными для экспериментального изучения различных видов **изомерии**.

8—10.10.2.1. цис-транс-Изомерия

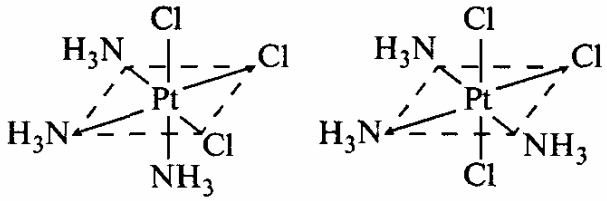
Важнейшим типом изомерии КС платиновых элементов является ***цис-транс*-изомерия** — разновидность **геометрической**, или **пространственной**, изомерии:



транс-Изомер *цис*-Изомер

Как видно из приведенных формул, *транс*-заместители находятся на линии, проходящей через центральный атом, *цис*-заместители — на линии, не проходящей через центральный атом.

цис- и ***транс-*Изомеры** всегда различаются (иногда сильно) по растворимости в воде, в кислотах, а также по кинетическим и термодинамическим характеристикам. То же относится к ***гран-(фас-)*** и ***ос-(мер-)*изомерам** комплексов состава $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$:



гран-Изомер *ос*-Изомер

Способность ПЭ давать (вследствие высокой степени ковалентности образуемых связей) кинетически заторможенные метастабильные *цис-* и *транс*-изомеры нашла свое отражение в *правиле транс-влияния*, сформулированном в 1926 г. профессором МГУ И. И. Черняевым: *"Поведение комплексов зависит от транс-заместителей".*

Черняев установил **ряд трансвлияния**:

$$CN^- > NO > R_2S > R_3P > NO_2^- > I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- >$$
$$> F^- > OH^- > RNH_2 > NH_3 > Py > H_2O.$$

Этот ряд убывания слева направо трансвлияния справедлив для комплексов Pt^{II}. Для Pt^{IV} последовательность изменения транс-влияния несколько иная:

$I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > NO_2^-$ (приведена часть ряда).

Закономерность трансвлияния выполнятся (с некоторыми изменениями) и для комплексов Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}.

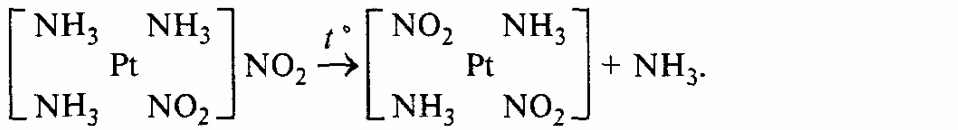
В чем выражается эффект трансвлияния и что является физико-химической основой этого эффекта? В соответствии с правилом и рядом трансвлияния, *лиганды, находящиеся в транс-положении к сильно трансвлияющим заместителям, лабилизируются* (связь центрального иона с лигандом становится более подвижной) *и быстрее, чем другие заместители, подвергаются обмену на другой лиганд.*

Правило Черняева имеет важное значение для выбора условий синтеза кинетически инертных комплексных соединений ПЭ (и некоторых других элементов-металлов). Рассмотрим с позиций трансвлияния синтез некоторых КС Pt^{II}.

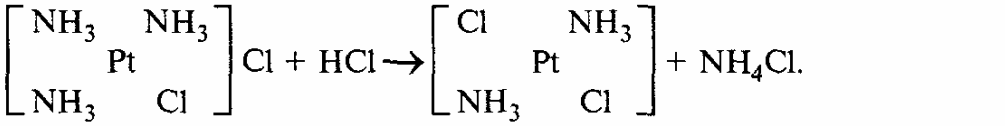
Зададим себе вопрос: можно ли в нитрите нитритотриамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ перевести внешнесферный ион NO_2^- во внутреннюю координационную сферу комплекса и если да, то в каком положении к уже имеющемуся NO_2^--иону он будет находиться? Согласно ряду трансвлияния для Pt^{II}, ион NO_2^- сильнее лабилизирует транс-заместитель, чем другой лиганд — аммиак. Значит,

ион из внешней сферы должен занять транс-положение по отношению к внутрисферному иону NO_2^-, вытеснив одну молекулу NH_3.

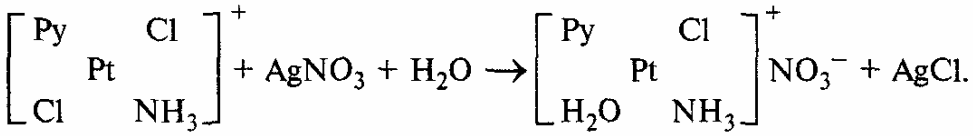
Исследования подтвердили справедливость такого прогноза. При нагревании раствора $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$, ускоряющем обмен лигандов, одна молекула NH_3 действительно замещается на внешнесферный NO_2^-:



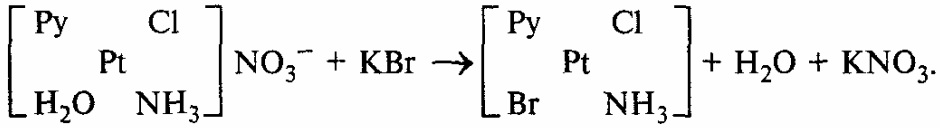
Еще один пример: что будет, если хлорид хлоротриамминплатины(II) обработать HCl? Можно прогнозировать образование транс-изомера: обмениваться будет лиганд (аммиак), находящийся во внутренней сфере комплекса в транс-положении к иону Cl^-, сильнее трансвлияющему, чем NH_3. Действительно, экспериментально установлено следующее строение продукта перехода внешнесферного иона хлора во внутреннюю сферу КС:



Сильно трансвлияющий ион при обмене лигандов ставит в *транс*-положение к себе более слабо влияющий заместитель. Примером может быть реакция



На этой стадии обмена наиболее сильно влияющий в данной системе ион Cl^- "поставил против себя" воду со слабым трансвлиянием. Оставшаяся незатронутой обменом связь Pt—Cl кинетически упрочилась, так как лиганд H_2O слабо трансвлияет. Полученное соединение можно использовать для дальнейшего обмена, например заместить внутрисферную H_2O на ион Br^-:



Такой синтез впервые осуществила А. Д. Гельман (Институт физической химии АН СССР), она получила комплекс Pt^{II}, в котором *все четыре заместителя разные*.

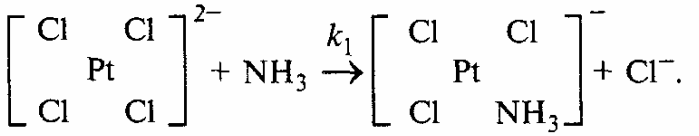
Зная закономерность трансвлияния, можно "конструировать" комплексы не только Pt^{II}, но и Pt^{IV}, а также других ПЭ, учитывая при этом, что для каждого центрального атома последовательность трансвлияния иная. Уже упоминалось, что трансвлияние NO_2^--иона в комплексах Pt^{IV}, в отличие от комплексов Pt^{II}, слабее, чем иона OH^-. Использование этой закономерности позволило получить комплекс платины(IV) с шестью различными лигандами — $[PtPy(NH_3)(NO_2)ClBrI]$.

Природа трансвлияния широко обсуждается в научной литературе. Единого взгляда не выработано, однако, несомненно, что индукционный эффект транс-заместителей связан с поляризационным, возможно, π-взаимодействием лигандов и центрального иона.

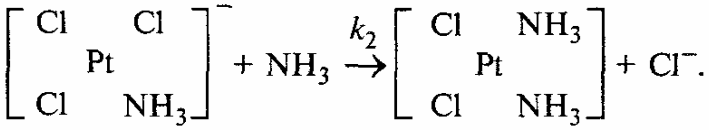
Эффект трансвлияния является суммарным и зависит от взаимного влияния лигандов и трансляционной способности центрального иона.

Сложная и не до конца раскрытая природа закономерности трансвлияния проявляется не только в том, что для каждого цен-

трального иона (из числа ПЭ и некоторых элементов триады железа) имеется своя последовательность изменения "силы" трансвлияния, но и в существовании "**цисвлияния**", открытого А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным (Радиевый институт, Ленинград) при изучении скорости обмена ионов хлора в тетрахлороплатинат(II)-ионе на аммиак. Удалось вычленить две стадии обмена лигандами. На первой стадии (с константой скорости k_1) происходило замещение одного иона хлора на NH_3:



На следующей стадии можно было ожидать образования диамминиаката за счет обмена второго Cl^- на NH_3 с примерно такой же константой скорости:



Однако оказалось, что скорость обмена по второй стадии, приводящего к образованию *цис*-диамминдихлороплатины(II), в три раза выше, чем по первой стадии: $k_2/k_1 \approx 3$.

Таким образом, лиганд NH_3 в моноаммиакате лабилизирует связь Pt с атомом Cl, находящимся по отношению к NH_3 в *цис*-положении. Это проявляется в увеличении константы скорости второй стадии обмена и указывает на сложный характер взаимного влияния всех лигандов, координированных центральным атомом (ионом).

8—10.10.2.2. Координационная полимерия

Примером КС, иллюстрирующего координационную полимерию, является **соль Воклена**, а именно, **тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия(II) $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$**. Она окрашена в *красный цвет* и содержит в молекуле КС два различающихся по составу координационной сферы четырехкоординационных атома палладия: один координирует четыре молекулы NH_3, другой — четыре иона Cl^-. Соль Воклена стабильна — не происходит усреднения положения лигандов двух типов во времени с переходом в $[Pd(NH_3)_3Cl][Pd(NH_3)Cl_3]$ или $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

Синтезируют соль Воклена путем *дозированного добавления аммиака* к тетрахлоропалладиевой кислоте:

$$H_2[PdCl_4] + 6NH_3 = [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl,$$
$$H_2[PdCl_4] + [Pd(NH_3)_4]Cl_2 = [Pd(NH_3)_4][PdCl_4]\downarrow + 2HCl.$$

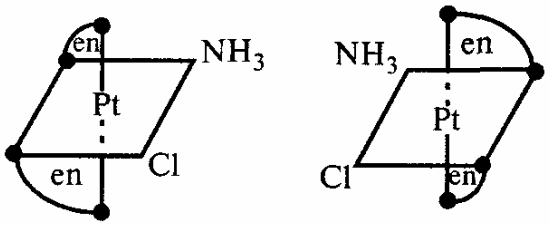
Если к $H_2[PdCl_4]$ *сразу добавить избыток аммиака*, образуется *желтый осадок* комплекса "усредненного" состава — дихлородиамминпалладия(II) $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

Таким образом, при синтезе данного КС важную роль играет не только природа реагентов, но и порядок их смешения. Важны также временны́е и концентрационные соотношения.

Желтый $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ и красный $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ одинаковы по стехиометрическому составу, но различны по молярной массе, по строению и, конечно, по свойствам. Это **координационные полимеры**.

8—10.10.2.3. Оптическая изомерия

Внутренняя координационная сфера двух оптических изомеров представляет собой зеркальное отображение друг друга. Эти комплексы не могут быть совмещены в пространстве. Например, оптическими антиподами являются октаэдрические комплексы:



где дугой обозначен бидентатный азотдонорный лиганд этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$.

8—10.10.2.4. Координационная изомерия

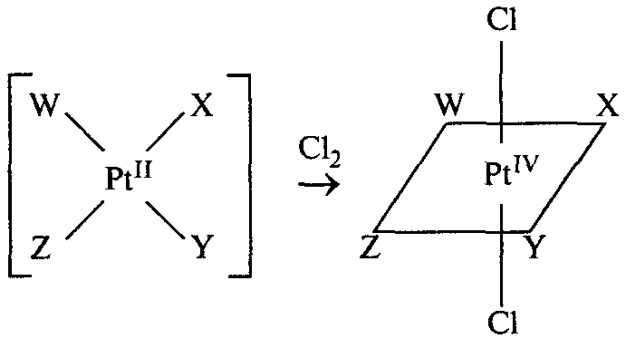
Примером **координационных изомеров** являются кинетически инертные комплексы Co^{III} и Cr^{III}: гексацианохромат(III) гексаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(CN)_6]^{3-}$ коричневого цвета и гексацианокобальтат(III) гексаамминхрома(III) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}[Co(CN)_6]^{3-}$ зеленого цвета, в которых хром и кобальт занимают положение либо в катионной, либо в анионной части комплекса.

8—10.10.2.5. Ионизационная изомерия

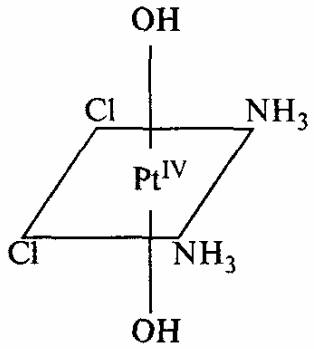
При этом виде изомерии лиганд в одном изомере находится во внутренней сфере, а в другом во внешней: сульфат бромопентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ имеет красно-фиолетовый цвет, а бромид сульфатопентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ — красный.

Классификация различных видов изомерии, конечно, условна. Однако она полезна при рассмотрении КС элементов 8—10-й групп. Существование разных видов изомеров подчеркивает кинетическую инертность комплексов ПЭ, наиболее ярко выражен-

ную именно в химии этих элементов. Кинетическую инертность комплексов ПЭ используют в неорганическом синтезе. Например, комплексы платины(II) можно подвергнуть окислительному воздействию с превращением $Pt^{II} \rightarrow Pt^{IV}$, не нарушая состава и симметрии первоначальной координационной сферы:



Аналогичный процесс был осуществлен Н. Н. Желиговской с сотр. (химический факультет МГУ) при окислении соли Пейроне $[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$ в "диоксосоль" XXXII.



XXXII

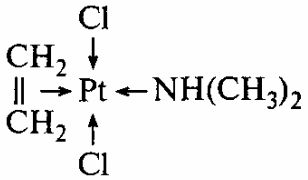
Это соединение Pt^{IV} интересно тем, что, обладая такой же биологической активностью, как комплекс Pt^{II} — соль Пейроне, оно менее токсично и поэтому лучше переносится больными при лечении им онкологических заболеваний (важно отсутствие изомеризации в условиях медикаментозного лечения). Несомненно, именно инертность комплексов платины является причиной того, что зачастую только один из возможных изомеров проявляет биологическую активность. Например, замена соли Пейроне или построенной на ее основе "диоксосоли", представляющих собой *цис*-диаммины, на *транс*-изомеры приводит к полной потере противораковой активности. Значит, изомеризация *транс*-изомеров в условиях организма практически не происходит и ее не усиливает даже смещение равновесия *цис*- — *транс*-изомер за счет связывания первого в результате "сшивания" ДНК и РНК, реплицирующих клетки злокачественных опухолей.

8—10.11. Металлоорганические соединения ПЭ

Платиновые элементы, как и другие переходные элементы-металлы, образуют устойчивые МОС типа π-комплексов, где связь осуществляется (в отличие от МОС непереходных и постпереходных элементов-металлов) не с алкильными радикалами, а с ненасыщенными углеводородами — алкенами, алкинами, и с ареновыми углеводородами (прежде всего с циклопентадиенильными радикалами и бензолом). В π-комплексах ковалентные связи углеводородного радикала с атомом элемента-металла могут быть и донорно-акцепторными, и π-дативными.

К числу хорошо изученных π-комплексов платины относится **соль Цейзе — $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$**. Это окрашенное в желтый цвет соединение синтезировано датским фармацевтом Цейзе еще в 1827 г. Соль Цейзе, вероятно, первое из синтетически полученных МОС. Одним из лигандов в координационной сфере платины(II) в этой соли является этилен, т. е. возникает **связь платина—углерод**, причем донорные свойства проявляет двойная связь $H_2C{=}CH_2$.

Координационный полиэдр в соли Цейзе — искаженный квадрат, в центре которого находится платина(II), а в вершинах — три атома хлора и центр двойной связи олефина. Так же построены и другие МОС ПЭ с олефинами. Например, схему строения *транс*-дихлоро(диметиламин)этиленплатины(II) можно изобразить следующим образом:



Здесь стрелками указаны только донорно-акцепторные связи, в действительности МОС типа олефиновых π-комплексов обязательно содержат π-дативную связь. Доказательством этого является удлинение двойной связи C=C координированного атомом ПЭ олефина и смещение в низкочастотную область частот валентных колебаний этой связи на ~150 $см^{-1}$, что свидетельствует об ослаблении двойной связи C=C, обусловленном размещением на разрыхляющих МО координированного олефина электронных пар центрального атома ПЭ.

Синтезируют олефиновые МОС взаимодействием олефинов с солями ПЭ. Например, соль Цейзе получают барботированием газообразного этилена через водный раствор тетрахлороплатината(II) калия. Синтез можно проводить и в неводных средах, если исходные реагенты неустойчивы или не растворяются в воде. При синтезе подобных соединений происходит замещение анионов соли или комплекса на олефин, например:

$$[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \leftrightarrow [Pd(\pi\text{-}C_2H_4)Cl_3]^- + Cl^-.$$

Константа равновесия этой реакции равна ~17, т. е. равновесие смещено в сторону образования МОС.

Сандвичевые π-комплексы ПЭ с пентадиенильными радикалами вполне устойчивы. Они построены и получаются в принципе так же, как ферроцен (см. разд. 8—10.5).

Однако, если для последнего предпочтительна **заторможенная** конфигурация, при которой координационный полиэдр представляет собой пентагональную антипризму, то, например, для **рутеноцена** в таком же по стехиометрии соединении $RuCp_2$ фиксируется **заслоненная** конфигурация, при которой атомы верхнего и нижнего циклопентадиенильных колец находятся один под другим: координационный полиэдр представляет собой пентагональную призму. Переход из одной конфигурации в другую требует минимальных энергетических затрат, и, по-видимому, выбор конфигурации определяется упаковочными соотношениями .

Склонность ПЭ, в том числе платины, к образованию ковалентных связей с углеродом нашла свое отражение в том, что при взаимодействии с такими мощными кислороддонорными лигандами, как β-дикетоны, платина(II) образует связь не с кислородом, а с γ-углеродным атомом лиганда, например, ацетилацетонат платины(II) имеет следующее строение: $[CH_3—CO—CH(Pt)—CO—CH_3]^+$. Таким образом, возможность образования хелатного цикла путем координации атомом платины двух атомов кислорода ацетилацетонат-иона здесь не используется из-за большей энергетической (или кинетической?) предпочтительности образования МОС со связью Pt—C.

8—10.12. Промышленное получение платиновых элементов

Рассмотрим один из возможных путей переработки самородной, так называемой шлиховой, платины, в состав которой входят следующие компоненты:

Элемент	Pt	Ir	Pd	Rh	Ru	Os	Au	Сумма
Содержание, % (мас.) . . .	81,73	3,23	0,27	0,74	0,05	0,22	0,41	86,65

Кроме перечисленных компонентов, находящихся в металлическом (самородном) состоянии, шлиховая платина содержит примеси металлических меди, никеля, железа, свинца, а также оксиды элементов-металлов и неметаллов: Fe_2O_3, CuO, NiO, Mn_3O_4, $FeCr_2O_4$, SiO_2 и др.

Для переработки чаще всего такую "сырую платину" помещают на полочки фарфоровой стойки и на много часов погружают в царскую водку ("разваривают"). В раствор при этом переходят $H_2[PtCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, $H_2[PdCl_6]$ и $H_3[RhCl_6]$. Осмий и рутений с царской водкой не реагируют даже при кипячении и остаются в твердой фазе. Затем полученный раствор нагревают. Наиболее термически устойчивые $H_2[PtCl_6]$ и $H_3[RhCl_6]$ не изменяют своего состава, а производные Pd и Ir претерпевают восстановление до более низких степеней окисления. Продукты восстановления,

в отличие от $H_2[PtCl_6]$, не образуют осадка с ионом NH_4^+ и при добавлении NH_4Cl остаются в растворе. Прокаливая гексахлороплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (о необходимых предосторожностях см. разд. 8—10.10.1), получают платину, свободную от основного количества примесей и поэтому пригодную для использования в качестве катализатора, а также материала для химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах, для изготовления лекарств и др.

Оставшиеся в твердом остатке и в растворе ПЭ перерабатывают следующим образом.

Не растворившиеся в царской водке Os и Ru подвергают щелочной окислительной плавке с Na_2O_2 или со смесью ($NaOH + NaClO_3$). Растворяя плав в воде, получают раствор осматов и рутенатов. Добавлением спирта восстанавливают рутенаты до $RuO_2 \cdot nH_2O$ (черный нерастворимый осадок). Осмий остается в растворе, его выделяют в форме аммонийной соли осмиевой кислоты и затем в ходе термолиза этой соли очищают образующийся OsO_4 перегонкой. Заключительная стадия получения металлических Os и Ru — восстановление OsO_4 и RuO_2 водородом.

Раствор оставшихся в царской водке соединений ПЭ (без Pt, Os и Ru) и примесей, часто драгоценных, подвергают действию $FeSO_4$. При этом в осадок переходит металлическое золото, а Rh, Ir и Pd остаются в растворе. Родий и иридий отделяют окислением хлоритом или броматом ЩЭ в бикарбонатном буфере — осаждаются соответствующие гидратированные оксиды. Они, как и другие соединения ПЭ, термически неустойчивы (практически все соединения при $t > 200°C$ разлагаются), поэтому простым прокаливанием оксидов получают металл.

Иногда при очистке (так называемом **аффинаже**) ПЭ для восстановления применяют электрохимические методы, а также химическое восстановление металлами (Mg, Zn), газообразным H_2, щавелевой и уксусной кислотами и др. При этом используют способность Pd растворяться в HNO_3, тогда как для переведения в раствор других ПМ нужны более жестко действующие химические средства.

В лабораторной практике для выделения и очистки платины экстрагируют $H_2[PtCl_6]$ этилацетатом или эфиром (после добавления к солянокислому водному раствору $SnCl_2$ как восстановителя, переводящего примеси в неэкстрагирующиеся соединения с более низкой, чем +4, степенью окисления). Для получение родия пользуются тем, что гексахлородат(III) натрия Na_3RhCl_6 не растворяется в этаноле, в отличие от легкорастворимых гексахлоросоединений Pd^{IV}, Pt^{IV} и Ir^{IV}.

В настоящее время разрабатываются новые технологические приемы, повышающие эффективность переработки платинового сырья. В частности, изучают возможность применения летучих карбонильных соединений платины для отделения от суммы ПЭ, а также возможности ионообменных и экстракционных методов очистки.

8—10.13. Биологическая роль платиновых элементов

Элементы триады железа и ПЭ существенно различаются по биологической роли. Если железо — один из самых распространенных и биологически важных элементов, то ПЭ относятся по распространенности к числу редких элементов, а о биологической роли в живой природе трудно судить, так как об этом имеются лишь отрывочные сведения. Вместе с тем проведенные в последние десятилетия многочисленные медико-биологические исследования показали, с одной стороны, высокую токсичность некоторых ПЭ, а с другой — перспективность использования ряда КС для лечения таких страшных заболеваний, как онкологические.

Рутений и осмий. Существенную роль, как микроэлементы, рутений и осмий в жизнедеятельности организмов не играют, что объясняется химической инертностью самих металлов (присутствуют в природе в самородном состоянии), а также гетероатомных соединений этих элементов-металлов. **Родий и иридий** также не проявляют заметной биологической активности из-за своей химической инертности. О присутствии родия и иридия в живой природе нет надежных данных.

Палладий и платина. Инертная природа гомо- и гетероатомных соединений этих элементов-металлов предопределяет их несущественную биологическую роль. Однако после обнаружения в 1969 г. у некоторых КС платины весьма высокой противоопухолевой активности внимание медиков и биохимиков к исследованиям в этом направлении значительно усилилось. Высокой противоопухолевой активностью отличается *цис*-дихлородиамминплатина(II), тогда как *транс*-КС противоопухолевой активностью не обладает.

Лечебное действие при раковых заболеваниях *цис*-дихлородиамминплатины(II) обусловлено замещением хлорид-ионов в этом КС такими хелатообразующими биолигандами, как аминокислотные фрагменты белков. Последние взаимодействуют с атомом платины через атом азота. Молекулы аммиака также подвергаются реакциям замещения после того, как произошло вытеснение из КС хлорид-ионов. В результате центральные атомы платины в этих комплексах оказываются окруженными четырьмя атомами азота биолигандов. Такая особенность свойств цис-изомера дихлородиамминплатины(II) приводит к образованию устойчивого комплекса платины с молекулой ДНК. В результате подавляется реплицирующее действие ДНК и РНК, ответственных за синтез опухолевых клеток, опухоль перестает расти и в значительной мере рассасывается. В лечебной практике наиболее широкое распространение получили два препарата: цисплатин (*цис*-дихлородиамминплатина(II) и карбоплатин производства США.

Однако широкому применению *цис*-дихлородиамминплатины(II) мешает чрезмерно высокая токсичность этого соединения. Особенно сильное действие препарат оказывает на почки. Поэтому предпринимаются попытки замены этого препарата другими соединениями платины с меньшей токсичностью.

Из отечественных препаратов наиболее перспективным представляется циклоплатам, разработанный в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова. Циклоплатам представляет собой комплекс *s*-малатоаммин(циклопентиламин)платина(II) и относится к противоопухолевым препаратам второго поколения из класса КС платины. Циклоплатам не только превосходит по активности при лечении некоторых видов опухолей известные препараты цисплатин и карбоплатин, но и нетоксичен для почек. Циклоплатан рекомендован Фармкомитетом РФ для лечения рака легких, желудка, яичников и шейки матки. Аналогичными достоинствами — высокой лечебной эффективностью и низкой токсичностью — обладает препарат цис-дигидроксодихлородиамминплатина(IV) — оксоплатин, синтезированный в МГУ и успешно прошедший медико-биологические испытания (см. разд. 8—10.10.2.5).

Соединения палладия также имеют перспективу для применения в лечебной практике. Так, в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова разработан первый лекарственный препарат на основе палладия, корректирующий иммунодефицитное состояние для использования в онкологии и радиологии. Там же синтезирован комплекс палладия с таурином (β-аминосульфокислота), который обладает антиаритмическим действием при практическом отсутствии токсичности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химическая энциклопедия. М.: Российская энциклопедия. 1997—1999. Т. 1—5.
2. *Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. М.: Высш. хим. колледж РАН. 1999. 140 с.
3. *Greenwood N. N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. 2nd Ed. Oxford.: Butterworth-Heinemann. 1998. 1340 p.
4. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1979. 480 с.
5. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1972—1973. Т. 1, 2.
6. *Спицын В. И., Мартыненко Л. И.* Неорганическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994. Ч. 1, 2.
7. *Cotton F. A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. 5th Ed. New York: J. Wiley and Sons Inc., 1988. 1455 p.
8. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. 1988. Т. 1—3.
9. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Высш. школа, 1998. 743 с.
10. *Фигуровский Н. А.* Открытие химических элементов и происхождение их названий. М.: Наука. 1970. 204 с.
11. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. 3-е изд. М.: Химия, 1994. 588 с.
12. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1997. 526 с.
13. *Гиллеспи Р., Харгиттаи И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
14. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир. 1985, 1986. Т. 1—6.
15. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю. А. Ершова. М.: Высш. школа, 1993. 560 с.
16. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. 320 с.
17. *Shriver D. F., Atkins P. W., Lahgford C. H.* Inorganic Chemistry. 2nd Edition. Oxford: Oxford University Press, 1994. 884 p.
18. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
19. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия. С.-Петербург: Химия. 1997. 623 с.
20. *Sharpe A. G.* Inorganic Chemistry. 3rd Ed. Singapore: Longman Group Limited, 1991. 702 p.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ ЦЕЛЕВАЯ ПРОГРАММА
"ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОДДЕРЖКА
ИНТЕГРАЦИИ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ НА 1997—2000 ГОДЫ"

**Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко,
А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Книга II

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов химических факультетов
университетов

МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001

УДК 546
ББК 24 1 (я 7)
Т 66

Издание осуществлено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997—2000 годы"

Рецензенты академик РАН Н Т Кузнецов (ИОНХ им Курнакова РАН), профессор С Ф Дунаев (Московский государственный университет им М В Ломоносова)

Третьяков Ю. Д. и др.

Т 66 Неорганическая химия Химия элементов· Учебник для вузов В 2 книгах Кн II / Ю Д Третьяков, Л И Мартыненко, А Н Григорьев, А Ю Цивадзе М Химия, 2001 583 с , ил

ISBN 5-7245-1214-9

Систематически изложен курс неорганической химии (химии элементов) в соответствии с типовой программой дисциплины Неорганическая химия для химических факультетов государственных университетов на основе длиннопериодного варианта Периодической системы Д И Менделеева Широко использованы структурные данные основы метода валентных связей теории кристаллического поля, молекулярных орбиталей современный вариант теории поляризации, метод Гиллеспи В книге отражен многолетний опыт преподавания неорганической химии на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им М В Ломоносова

Учебник предназначен для студентов химических факультетов университетов будет полезен аспирантам преподавателям и всем кто интересуется неорганической химией или работает в этой области

УДК 546
ББК 24.1 (я 7)

ISBN 5-7245-1214-9 (кн II)
ISBN 5-7245-1212-2

© Центр "Интеграция", 2000
© Ю Д Третьяков,
Л И Мартыненко,
А Н Григорьев,
А Ю Цивадзе, 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения и основные сокращения 482

ГЛАВА 11

11-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА МЕДИ. . . 483

11 1 Общая характеристика 483
11 1 1 Положение в Периодической системе 483
11 1 2 Строение электронной оболочки валентность, основные типы химических соединений 483
11 1 3 Нахождение в природе изотопный состав 487
11 1 4 Краткие исторические сведения 489
11 2 Простые вещества 490
11 3 Сложные соединения элементов 11-й группы 495
11 3 1 Кислородные соединения 495
11 3 1 1 Оксиды и гидроксиды 495
11 3 1 2 Соли кислородсодержащих кислот основные соли 505
11 3 2 Галогениды 513
11 3 2 1 Степень окисления +1 514
11 3 2 2 Степень окисления +2 518
11 3 2 3 Степень окисления +3 520
11 3 2 4 Высшие степени окисления 522
11 3 3 Другие бинарные соединения 523
11 3 3 1 Халькогениды 523
11 3 3 2 Нитриды и фосфиды 524
11 3 3 3 Карбиды 524
11 3 3 4 Гидриды 525
11 4 Комплексные и металлоорганические соединения элементов 11-и группы 525
11 4 1 Комплексные соединения $Э^{I}$ 525
11 4 2 Комплексные соединения $Э^{II}$ 526
11 4 3 Комплексные соединения $Э^{III}$ 533
11 4 4 Комплексные соединения $Э^{IV}$ и $Э^{V}$ 535
11 4 5 Металлорганические соединения 536
11 5 Технологические процессы в химии элементов 11 й группы 537
11 5 1 Получение меди 537
11 5 2 Получение серебра 541
11 5 3 Получение золота 541
11 5 4 Основные процессы серебряной фотографии 542
11 6 Биологическая роль элементов 11-й группы 544

ГЛАВА 12

12-Я ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ЦИНКА 547

12 1 Общая характеристика 547
12 1 1 Положение в Периодической системе 547
12 1 2 Строение электронной оболочки валентность, основные типы химических соединений 547
12 1 3 Нахождение в природе, изотопный состав 550
12 1 4 Краткие исторические сведения 553

12 2 Простые вещества 554
12 3 Сложные соединения элементов 12-и группы 560
12 3 1 Кислородные соединения 560
12 3 1 1 Оксиды и гидроксиды 560
12 3 1 2 Соли кислородсодержащих кислот 566
12 3 2 Галогениды и псевдогалогениды 570
12 3 2 1 Степень окисления +2 570
12 3 2 2 Степень окисления +1 574
12 3 3 Другие бинарные соединения 576
12 4 Комплексные и металлоорганические соединения элементов 12 и группы 581
12 4 1 Анионные комплексные соединения 582
12 4 2 Катионные комплексные соединения 583
12 4 3 Нейтральные комплексные соединения 585
12 4 4 Металлорганические соединения 586
12 5 Промышленное получение цинка кадмия ртути 588
12 6 Биологическая роль элементов 12-й группы 590

ГЛАВА 13

13-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БОР, АЛЮМИНИЙ, ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ 593

13 1 Общая характеристика 593
13 1 1 Положение в Периодической системе 593
13 1 2 Строение электронной оболочки валентность основные типы химических соединений 593
13 1 3 Нахождение в природе изотопный состав 599
13 1 4 Краткие исторические сведения 602
13 2 Простые вещества 604
13 2 1 Бор 606
13 2 2 Металлический алюминий 607
13 2 3 Металлические галлий, индий и таллий 610
13 3 Сложные соединения элементов 13-и группы 611
13 3 1 Кислородные соединения 611
13 3 1 1 Борный ангидрид 612
13 3 1 2 Оксид алюминия (III) 613
13 3 1 3 Оксиды $Э_2O_3$ элементов подгруппы галлия 614
13 3 1 4 Гидраты оксидов $Э_2O_3$ nH_2O Борные кислоты бораты и эфиры 615
13 3 1 5 Гидроксид алюминия алюминаты и соли алюминия (III) 620
13 3 1 6 Гидроксиды $Э(OH)_3$ и соли элементов подгруппы галлия 623
13 3 1 7 Соединения элементов в низших степенях окисления 626
13 3 2 Галогениды 629
13 3 2 1 Галогениды бора 630
13 3 2 2 Галогениды алюминия 633
13 3 2 3 Тригалогениды элементов подгруппы галлия 635
13 3 2 4 Моногалогениды элементов подгруппы галлия 637
13 3 2 5 Дигалогениды элементов подгруппы галлия 638
13 3 3 Другие бинарные соединения 639
13 3 3 1 Водородные соединения 639

13 3 3 2 Азотные соединения 645
13 3 3 3 Бориды карбиды фосфиды 648
13 3 3 4 Халькогениды 650
13 4 Комплексные и металлоорганические соединения элементов 13 и группы 651
13 4 1 Комплексы бора 652
13 4 2 Комплексы алюминия и элементов подгруппы галлия 653
13 4 3 Металлоорганические соединения 657
13 5 Промышленное получение бора и металлических алюминия галлия индия таллия 658
13 6 Биологическая роль элементов 13 и группы 660

ГЛАВА 14

14-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ 663

14 1 Общая характеристика 663
14 1 1 Положение в Периодической системе 663
14 1 2 Строение электронной оболочки валентность основные типы химических соединений 663
14 1 3 Нахождение в природе изотопный состав 670
14 1 4 Краткие исторические сведения 674
14 2 Простые вещества 675
14 2 1 Углерод 675
14 2 2 Кремний 682
14 2 3 Германий 685
14 2 4 Олово 687
14 2 5 Свинец 689
14 3 Сложные соединения элементов 14-й группы 691
14 3 1 Кислородные соединения 691
14 3 1 1 Оксиды 691
Оксиды углерода 693
Оксиды кремния 701
Оксиды германия 705
Оксиды олова 707
Оксиды свинца 707
14 3 1 2 Гидраты оксидов и их соли 711
Угольная кислота 711
Соли угольной кислоты — карбонаты 713
Кремниевые кислоты 716
Соли кремниевых кислот — силикаты в растворах 720
Природные силикаты 722
Синтетические силикаты 726
Гидраты оксидов германия и их соли 729
Гидраты оксидов олова и их соли 730
Гидраты оксидов свинца и их соли 733
14 3 2 Галогениды 736
14 3 2 1 Галогениды углерода 737
14 3 2 2 Галогениды кремния 739
14 3 2 3 Галогениды германия 742
14 3 2 4 Галогениды олова 745
14 3 2 5 Галогениды свинца 748

14 3 3 Гидриды и их производные 750
14 3 3 1 Водородные соединения углерода и их производные 751
14 3 3 2 Гидриды кремния и их производные 756
14 3 3 3 Водород-кислородные соединения кремния 760
14 3 3 4 Гидриды элементов подгруппы германия 761
14 3 4 Азотсодержащие соединения 763
14 3 4 1 Соединения углерода с азотом 763
14 3 4 2 Соединения кремния с азотом 766
14 3 4 3 Соединения элементов подгруппы германия с азотом 767
14 3 5 Соединения с халькогенами 767
14 3 5 1 Соединения углерода с серой 768
14 3 5 2 Сульфиды кремния 769
14 3 5 3 Халькогениды элементов подгруппы германия 769
14 4 Комплексные соединения элементов 14-й группы 773
14 5 Металлоорганические и элементоорганические соединения элементов 14-и группы 775
14 6 Биологическая роль элементов 14-и группы 777

ГЛАВА 15

15-Я ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — АЗОТ, ФОСФОР, ПОДГРУППА МЫШЬЯКА 780

15 1 Общая характеристика 780
15 1 1 Положение в Периодической системе 780
15 1 2 Строение электронной оболочки валентность, основные типы химических соединений 780
15 1 3 Нахождение в природе изотопный состав 786
15 1 4 Краткие исторические сведения 789
15 2 Простые вещества 790
15 2 1 Азот 792
15 2 2 Фосфор 795
15 2 3 Мышьяк 799
15 2 4 Сурьма 800
15 2 5 Висмут 801
15 3 Сложные соединения элементов 15-й группы 803
15 3 1 Кислородные соединения 804
15 3 1 1 Оксиды азота 805
Оксид азота (V) 806
Оксид азота (IV) 807
Оксид азота (III) 809
Оксид азота (II) 810
Оксид азота (I) 813
15 3 1 2 Кислородсодержащие кислоты азота и их соли 814
Азотная кислота 814
Соли азотной кислоты — нитраты 818
Ортонитраты 819
Азотистая кислота и нитриты 820
Азотноватистая кислота и гипонитриты 822
15 3 1 3 Оксиды фосфора 823
15 3 1 4 Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли 826

15 3 1 5 Оксиды мышьяка 834
15 3 1 6 Кислородсодержащие кислоты мышьяка и их соли 834
15 3 1 7 Оксиды сурьмы 837
15 3 1 8 Гидраты оксидов сурьмы и их соли 839
15 3 1 9 Кислородные соединения висмута (III) 844
15 3 1 10 Кислородные соединения висмута (V) 847
15 3 2 Галогениды 849
15 3 2 1 Галогениды азота 849
15 3 2 2 Галогениды фосфора 851
15 3 2 3 Галогениды мышьяка 853
15 3 2 4 Галогениды сурьмы 854
15 3 2 5 Галогениды висмута 857
15 3 3 Водородные соединения и их производные 859
15 3 3 1 Водородные соединения азота и их производные 860
Аммиак 860
Гидроксид аммония 864
Жидкий аммиак 865
Соли аммония 867
Нитриды 869
Гидразин Гидроксиламин 869
Азотистоводородная кислота и азиды 873
15 3 3 2 Водородные соединения фосфора и их производные 874
Фосфин 874
Соли фосфония 876
Фосфиды 877
Другие гидриды фосфора 877
15 3 3 3 Водородные соединения мышьяка арсениды 877
15 3 3 4 Гидрид сурьмы, антимониды 879
15 3 3 5 Гидрид висмута 879
15 3 4 Серосодержащие соединения 880
15 3 4 1 Серосодержащие соединения азота 880
15 3 4 2 Сульфиды фосфора 881
15 3 4 3 Сульфиды мышьяка 882
15 3 4 4 Сульфиды сурьмы 884
15 3 4 5 Сульфиды висмута 885
15 4 Комплексные и элементоорганические соединения элементов 15-й группы 885
15 4 1 Комплексные соединения 885
15 4 2 Элементоорганические соединения 886
15 5 Биологическая роль элементов 15-й группы 888

ГЛАВА 16

16-Я ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — КИСЛОРОД И ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СЕРЫ (ХАЛЬКОГЕНЫ) . . 892

16 1 Общая характеристика 892
16 1 1 Положение в Периодическои системе 892
16 1 2 Строение электроннои оболочки валентность основные типы химических соединений 892
16 1 3 Нахождение в природе изотопныи состав 896
16 1 4 Краткие исторические сведения 899

16 2 Простые вещества 900
16 2 1 Кислород и озон 901
16 2 1 1 Двухатомная молекула O_2 902
16 2 1 2 Трехатомная молекула кислорода — озон 907
16 2 2 Сера селен теллур полоний 910
16 3 Сложные соединения элементов 16-й группы 916
16 3 1 Особенности строения и свойств кислородных соединений 916
16 3 1 1 Классификация оксидов 916
16 3 1 2 Оксиды с преимущественно ионной связью 919
16 3 1 3 Оксиды с ковалентной связью элемент—кислород 922
16 3 1 4 Пероксиды надпероксиды пероксокислоты 923
16 3 1 5 Соединения кислорода в положительной степени окисления 924
16 3 1 6 Комплексы молекулярного кислорода 925
16 3 2 Кислородные соединения элементов подгруппы серы 926
16 3 2 1 Степень окисления + 6 927
Серный ангидрид 927
Серная кислота 929
Оксиды селена теллура полония и кислородсодержащие кислоты 932
Сульфаты, селенаты теллураты 933
16 3 2 2 Степень окисления + 4 935
16 3 2 3 Низкие степени окисления 941
16 3 2 4 Кислородные соединения, содержащие цепочки —Э—Э— 941
16 3 3 Водородные соединения (гидриды) и их соли 946
16 3 3 1 Гидриды 946
16 3 3 2 Сульфиды элементов — металлов 950
16 3 4 Соединения с галогенами 952
16 3 5 Соединения с азотом 957
16 4 Комплексообразование с участием элементов 16-й группы 958
16 5 Биологическая роль элементов 16 й группы 960

ГЛАВА 17

17-Я ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГАЛОГЕНЫ 963

17 1 Общая характеристика 963
17 1 1 Положение в Периодической системе 963
17 1 2 Строение электронной оболочки валентность основные типы химических соединений 963
17 1 3 Нахождение в природе изотопный состав 966
17 1 4 Краткие исторические сведения 966
17 2 Простые вещества 969
17 2 1 Строение галогенов 969
17 2 2 Свойства галогенов 971
17 2 3 Получение галогенов 976
17 2 4 Применение галогенов 978
17 2 5 Межгалогенные соединения 978
17 3 Сложные соединения элементов 17-й группы 988
17 3 1 Кислородные соединения 988
17 3 1 1 Оксиды 990

17.3.1.2 Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли 997
Степень окисления +1 997
Степень окисления +3 1003
Степень окисления +5 1005
Степень окисления +7 1010
17.3.1.3 Сравнение окислительно-восстановительных свойств галогенов 1016
17.3.2 Галогеноводороды 1017
17.3.3 Соединения галогенов с другими элементами-неметаллами 1023
17.3.4 Соединения галогенов с элементами-металлами 1024
17.4 Комплексные галогениды 1024
17.5 Галогенорганические соединения 1026
17.6 Биологическая роль элементов 17-й группы 1026

ГЛАВА 18

18-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ 1030

18.1 Общая характеристика 1030
18.1.1 Положение в Периодической системе 1030
18.1.2 Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений 1030
18.1.3 Нахождение в природе, изотопный состав 1032
18.1.4 Краткие исторические сведения 1035
18.2 Простые вещества 1036
18.3 Сложные соединения элементов 18-й группы 1040
18.3.1 Клатраты благородных газов 1041
18.3.2 Кислородные соединения и соли кислородсодержащих кислот 1042
18.3.2.1 Степень окисления +8 1042
18.3.2.2 Степень окисления +6 1044
18.3.2.3 Степени окисления +4 и +2 1044
18.3.3 Галогениды и оксогалогениды 1045
18.3.3.1 Фториды ксенона 1045
18.3.3.2 Фториды других элементов 18-й группы 1050
18.3.3.3 Оксофториды 1051
18.4 Комплексные соединения элементов 18-й группы 1052
18.5 Короткоживущие соединения благородных газов 1053
18.6 Биологическая роль благородных газов 1054
Библиографический список 1055

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Список принятых сокращений

АО — атомная орбиталь
АТФ — аденозинтрифосфат
АЭС — атомная электростанция
ВТСП — высокотемпературная сверхпроводимость
ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка
ДАС — донорно-акцепторная связь
КПУ — кубическая плотнейшая упаковка
КС — комплексное соединение
КЧ — координационное число
м Б. — магнетон Бора
МВС — метод валентных связей
ММО — метод молекулярных орбиталей
МО — молекулярная орбиталь
МОС — металлоорганическое соединение
н.у — нормальные условия (0 °С, 1 атм)
ОВП — окислительно-восстановительный потенциал
ОЦК — объемно центрированный куб
ПИ — потенциал ионизации
ПС — Периодическая система
РЗМ — редкоземельный металл
РЗЭ — редкоземельный элемент
ТГФ — тетрагидрофуран
ТКП — теория кристаллического поля
$ТФА^-$ — трифторацетилацетонат-ион
ЩЗМ — щелочноземельный металл
ЩЗЭ — щелочноземельный элемент
ЩМ — щелочной металл
ЩЭ — щелочной элемент
Э — элементы рассматриваемой группы ПС
ЭОС — элементоорганическое соединение
ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем
$AcAc^-$ — ацетилацетонат-ион
Cit^{3-} — цитрат-ион
CpH — циклопентадиен
CVD — химическое газофазное разложение
dipy — 2,2'-дипиридил
en — этилендиамин
$ЭДТА^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат
Piv^- — пивалат-ион
phen — 1,10-фенантролин
Py — пиридин
$β\text{-Дикет}^-$ — β-дикетонат-ион

Список условных обозначений

E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал
K_a — константа кислотной диссоциации
K_b — константа основной диссоциации
$K_{равн}$ — константа равновесия
$K_{уст}$ — константа устойчивости
$T_{1/2}$ — период полураспада
$T_{кип}$ — температура кипения
$T_{пл}$ — температура плавления
X — галогены
Z — халькогены
$β_n$ — полная константа устойчивости
$\Delta_f H^\circ_{298}$ — стандартная энтальпия образования
μ — дипольный момент
$μ_{эфф}$ — эффективный магнитный момент

11-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА МЕДИ

11.1. Общая характеристика

11.1.1. Положение в Периодической системе

В 11-ю группу ПС входят медь $_{29}$Cu, серебро $_{47}$Ag и золото $_{79}$Au. Их важнейшие характеристики представлены в табл. 11.1. Так как валентные электроны расположены на $(n-1)d$- и ns-подуровнях, элементы 11-й группы относятся к числу переходных. Из табл. 11.1 видно, что радиус нейтральных атомов растет при переходе от Cu к Ag, а затем остается неизменным. Размер ионов увеличивается от Cu к Au, но наибольший рост наблюдается между Cu и Ag. В близости радиусов серебра и золота проявляется, как и в рассмотренных ранее группах, влияние лантанидного сжатия. Поскольку свойства простых и сложных соединений $4d$- и $5d$-элементов 11-й группы различаются сильнее, чем в 4-й и 5-й группах, проблемы разделения их смесей, выделенных из природных соединений, не возникает.

11.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Как видно из табл. 11.1, особенностью элементов 11-й группы является завершенность у изолированных атомов $Э^0$ электронного d-подуровня с главным квантовым числом, равным номеру предыдущего периода ($3d^{10}$ у меди, $4d^{10}$ у серебра и $5d^{10}$ у золота), которая достигается за счет «перескока» на $(n-1)d$-подуровень одного из двух электронов ns-подуровня, заполненного еще у элементов 2-й группы ПС. Аналогичное перераспределение наблюдается и у других переходных элементов, например, в группе хрома и у платиновых элементов, т. е. в тех случаях, когда близок к завершению наполовину (d^5) или полностью (d^{10}) заполненный электронами $(n-1)d$-подуровень.

Завершенность «предвнешнего» электронного подуровня обусловливает химическую инертность простых веществ — металлов, образованных элементами 11-й группы. Действительно, из-за присутствия в атомах Cu, Ag и Au «замкнутой» d^{10}-электронной оболочки эти элементы обладают, в соответствии с правилами Фаянса, большим поляризующим действием — притягивают внешние электроны и склонны их сохранять при себе.

У элементов 11-й группы $ПИ_1$ существенно выше, чем в 1-й группе (см. табл. 1.1), также имеющих на внешней электронной оболочке один s-электрон. Это можно объяснить жесткостью 8-элек-

Таблица 11.1. **Важнейшие характеристики элементов 11-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å				Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Степень окисления**
			$Э^0$	$Э^+$	$Э^{2+}$	$Э^{3+}$	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$		
$_{29}Cu$	63,546	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	1,28	0,46 (КЧ = 2), 0,60 (КЧ = 4), 0,77 (КЧ = 6)	0,57 (КЧ = 4), 0,73 (КЧ = 6)	0,54 (КЧ = 6)	7,73	20,29	36,83	1,75	0, +1, +2, (+3), (+4)
$_{47}Ag$	107,8682	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	1,44	0,67 (КЧ = 2), 1,00 (КЧ = 4), 1,15 (КЧ = 6)	0,79 (КЧ = 4), 0,94 (КЧ = 6)	0,67 (КЧ = 4), 0,75 (КЧ = 6)	7,58	21,49	34,83	1,42	0, +1, (+2), (+3), (+5)
$_{79}Au$	196,96654	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}\ 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$	1,44	1,37 (КЧ = 6)		0,68 (КЧ = 4), 0,85 (КЧ = 6)	9,22	20,52	30,47	1,42	0, +1, +3, (+5), (+7)

*Здесь и далее в книге для краткости указана кофигурация внешних и предвнешних электронных оболочек изолированного атома, полное распределение электронов, например, для рубидия выглядит как $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ (в сокращенном виде $[Kr]5s^1$).

**В скобках даны менее характерные степени окисления

тронного предвнешнего слоя, предшествующего у ЩЭ валентным электронам, и отсутствием у них дополнительного эффекта поляризации из-за малой деформируемости электронных оболочек атомов.

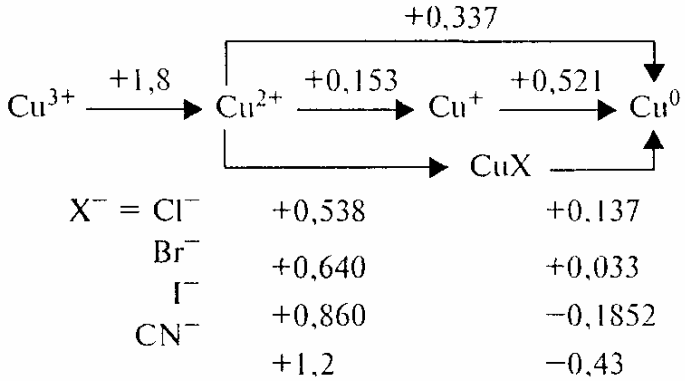
Другое объяснение предполагает проникновение *ns*-электрона атомов элементов 11-й группы под экран $(n-1)d^{10}$-электронов, что приводит к повышению $ПИ_1$ у элементов рассматриваемой группы по сравнению с $ПИ_1$ у ЩЭ, которые такого экрана *d*-электронов не имеют. Увеличение $ПИ_1$ при переходе от Ag к Au обусловлено, с этой точки зрения, проникновением $6s$-электрона под экран не только $5d^{10}$-электронов, но и $4f^{14}$-электронов.

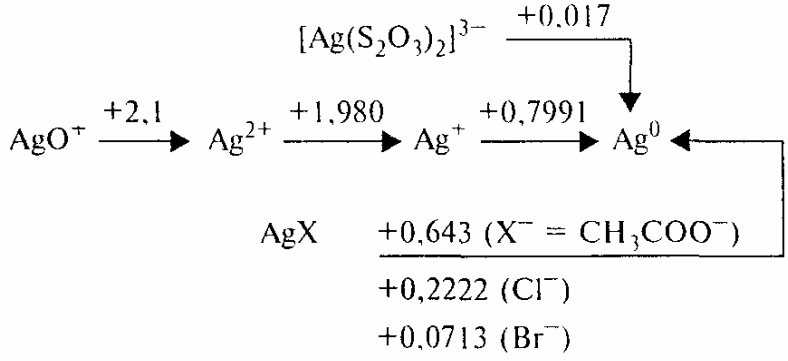
Что касается значений $ПИ_2$, то у всех трех элементов, составляющих 11-ю группу, они почти одинаковы и заметно меньше, чем у ЩЭ. Таким образом, разница в электронном строении является главной причиной резко контрастирующих свойств элементов 1-й (самые активные металлы) и 11-й (гораздо менее активные металлы) групп ПС.

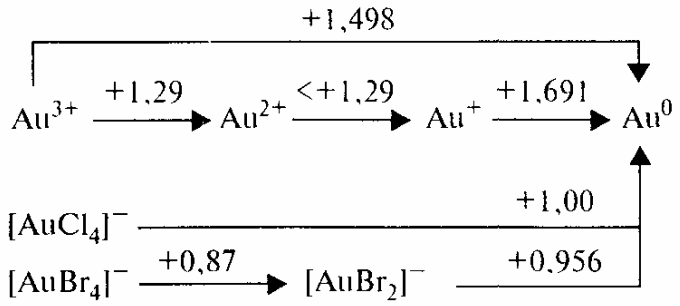
Особенность электронной структуры атомов элементов 11-й группы (подвижность электронной оболочки) обусловливает относительную бóльшую устойчивость двухатомных молекул Cu_2, Ag_2, Au_2 (энергии диссоциации 174, 157, 210 кДж/моль соответственно) по сравнению с молекулами K_2, Rb_2 и Cs_2 (энергии диссоциации 50, 47, 43 кДж/моль соответственно).

Валентные характеристики элементов группы меди (см. табл. 11.1) в общем сложны и, как ни странно, плохо изучены. Только в самое последнее время были синтезированы высшие фториды меди(IV), серебра(V), золота(V и VII).

Сложность валентных отношений у элементов 11-й группы характеризуют диаграммы Латимера (значения ОВП даны в вольтах):







Из диаграмм видно, что наиболее стабильным для всех элементов группы меди является состояние со степенью окисления, равной нулю: все другие валентные формы термодинамически неустойчивы, равновесие смещено в сторону $Э^0$.

Степени окисления этих элементов в самых устойчивых соединениях, существующих в водных растворах (+2 для меди, +1 для серебра и +3 для золота), согласуются с величинами ПИ: Ag имеет минимальный $ПИ_1$, тогда как для Cu минимальна сумма $ПИ_1$ и $ПИ_2$, а для Au — сумма первых трех ПИ. Конечно, лишь немногие из соединений элементов 11-й группы являются ионными. По-видимому, главным фактором, объясняющим эту **валентную аномалию**, можно считать размер атомов. Так, меньший размер и больший заряд иона Cu^{2+} по сравнению с Cu^+ обусловливает значительно бóльшую теплоту гидратации (~2100 и ~580 кДж/моль соответственно), что делает состояние Cu^{2+} в водных растворах более стабильным, чем Cu^+, несмотря на устойчивую d^{10}-конфигурацию последнего. В случае Ag оба ионных радиуса (Ag^+ и Ag^{2+}) больше и разница в теплотах гидратации гораздо меньше, к тому же $ПИ_2$ максимален в 11-й группе у серебра. Поэтому более стабильным является ион Ag^+ с $4d^{10}$-конфигурацией, которая сформировалась уже у Pd, предшествующего серебру в ПС. Устойчивость золота(III) приписывают релятивистским эффектам, действующим на 6*s*-электроны, и высокой ЭСКП для плоскоквадратной координации d^8-ионов, наиболее характерной у 5*d*-элементов. В малоионизирующих растворителях самыми устойчивыми являются соединения, где элементы группы меди имеют степень окисления +1.

Из приведенных диаграмм Латимера видно, что комплексообразование и осаждение плохо растворимых соединений повышает стабильность неустойчивых валентных состояний. Например, переход $Au^+ \rightarrow Au^0$ в отсутствие иона Br^- характеризуется значением стандартного ОВП, равным +1,691В, а в присутствии Br^- ОВП снижается до +0,956В. Связывание Ag^+ в тиосульфатный комплекс понижает $E^0(Ag^+/Ag^0)$ от +0,8В до +0,02В, что стабилизирует серебро(I). Аналогичные примеры приведены ниже и для других систем. Принадлежность серебра и золота к **драгоценным**, или **благородным, металлам** обусловлена *инертностью этих эле-*

Таблица 11.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 11-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества — металлы	Э	Cu—Au	Тугоплавкие вещества, максимальные электро- и теплопроводность, химически инертны, растворяются в кислотах-окислителях
Оксиды	$Э_2O$	Cu—Au	Нерастворимы в воде
	ЭО	Cu, Au	Плохо растворимы в воде, растворяются в кислотах
	$Э_2O_3$	Au	Устойчив до 160°C
Гидраты оксидов	ЭОН	Cu—Au	Неустойчивые, мало растворимые в воде вещества, проявляют основные свойства
	$Э(OH)_2$	Cu	Проявляет амфотерные свойства с преобладанием основных
	$Э(OH)_3$	Au	Проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных
Соли	ЭХ	Cu—Au	Низкая растворимость в воде галогенидов (кроме AgF), CuF не получен, для Ag известны соли кислородсодержащих кислот
	$ЭX_2$	Cu	Устойчивость уменьшается от F к Br (CuI_2 не получен), известны соли кислородсодержащих кислот
	$ЭX_3$	Au	Устойчивость уменьшается от F к I
Комплексные соединения	$[ЭL_2]X_n$	Cu—Au	Имеют линейное строение, растворимы в воде
	$M_n[ЭX_2]$	Cu—Au	Имеют различную устойчивость Растворимы в воде
	$[ЭL_4]X_2$, $M_2[ЭX_4]$	Cu	Комплексы квадратные или искаженные тетраэдрические
	$M[ЭX_4]$	Au	Более устойчивы к гидролизу, чем простые соли

X — анион кислородсодержащей или галогеноводородной кислоты, L — монодентатный лиганд

ментов в металлическом состоянии, что в свою очередь объясняется неустойчивостью их гетероатомных соединений.

В табл. 11.2. представлены важнейшие типы химических соединений элементов 11-й группы.

11.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Распространенность элементов 11-й группы сильно различается (табл. 11. 3): в соответствии с *правилом Менделеева*, медь как легкий элемент имеет значительно больший кларк, чем тяжелые

Таблица 11.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 11-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Массовое число изотопов, тип ядра по массе (% в природной плеяде)	
Cu	$1 \cdot 10^{-2}$	25	2	^{63}Cu, тип $4n+3$ (69,17%), ^{65}Cu, тип $4n+1$ (30,83%)	$CuFeS_2$ (халькопирит), Cu_2S (халькозин), Cu_2O (куприт), $Cu_2(OH)_2CO_3$ (малахит), $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (азурит), самородная медь
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	70	2	^{107}Ag, тип $4n+3$ (51,84%), ^{109}Ag, тип $4n+1$ (48,16%)	Самородное Ag, полиметаллические сульфидные (арсенидные) руды, Ag_2S (аргентит)
Au	$5 \cdot 10^{-6}$	75	1	^{197}Au, тип $4n+1$ (100%)	Самороднос Au, селениды и теллуриды Au как примесь к полиметаллическим рудам, $AuTe_2$ (калаверит)

Ag и Au. Но даже в случае меди из-за ее малой распространенности промышленной переработке подвергаются очень бедные руды, что осложняет и удорожает производственный процесс. Тем более это относится к серебру и золоту.

Термодинамическая неустойчивость гетероатомных соединений элементов 11-й группы, в частности оксидов, является главной причиной их распада при повышенной температуре. Это привело в условиях создания земной коры к возникновению **«самородных» металлов**. «Благородство» Ag и Au, а отчасти и Cu, так же как и их соседей по периоду Pd и Pt, проявляется именно в способности сохранять металлическое (самородное) состояние. Эта способность в какой-то мере присуща и меди, но все же бóльшая часть природной меди находится в виде гетероатомных соединений, и самородная медь — минералогическая редкость, тогда как для серебра и особенно золота ситуация противоположна.

Как видно из табл. 11.3, наиболее практически важные минералы меди относятся к классу сульфидов. То же в известной мере верно для серебра, а золото тяготеет к теллуру: по-видимому, сказывается структурное соответствие «больших» атомов золота и теллура, а также сходство их поляризационных характеристик («мягкое—мягкое» по Пирсону).

Изотопный состав Cu, Ag, Au отвечает закономерностям, характерным для элементов ПС в целом. Так, будучи нечетными элементами, медь и серебро в природной плеяде имеют только по два стабильных изотопа, а золото является элементом-одиночкой. При этом у легких изотопов Cu и Ag тип ядра по массе $4n+3$, у тяжелых стабильных изотопов Cu и Ag, а также у единственного стабильного изотопа Au — $4n+1$.

Кроме стабильных, для Cu, Ag и Au известны и радиоактивные изотопы; среди них наиболее удобны для использования в качестве меченых атомов (по периоду полураспада и характеристикам излучения) ^{64}Cu ($T_{1/2}$ = 12,8 ч), ^{110}Ag ($T_{1/2}$ = 22 с) и ^{198}Au ($T_{1/2}$ = = 2,967 сут).

Отметим, что радиоизотоп ^{198}Au используют в медицине для диагностики и лечения некоторых заболеваний. В частности, коллоидные растворы золота, содержащие этот изотоп в той или иной химической форме, вводят в злокачественные опухоли (радиотерапия). Считается, что это не приносит вреда больному, так как изотоп является короткоживущим и быстро прекращает свое существование.

11.1.4. Краткие исторические сведения

Элементы 11-й группы образуют простые вещества, которые входят в число семи простых веществ — металлов, известных человечеству с древнейших времен.

Медь — один из первых металлов, которые человек стал применять для хозяйственных целей. Использование меди и бронзы (сплав Cu с Sn) ознаменовало целые эпохи развития человечества (медный и бронзовый век). Древнейшие изделия из меди относятся к V тысячелетию до н. э. Латинское название «купрум» произошло от названия острова Кипр (греческое «Кипрос»), где уже в III в до н. э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди. Считают, что слово «медь» произошло от древненемецкого «Smida» («металл») и «Schmied» («кузнец»), которые независимо друг от друга произведены от греческого «металлон» — «рудник», «копь». Слова «медь» и «медный» встречаются в древнейших русских литературных памятниках.

Серебряные украшения, найденные археологами в Египте, также относятся к V тысячелетию до н. э. Еще в середине II тысячелетия до н. э. **серебро** было большой редкостью и ценилось дороже золота. Европейские народы познакомились с Ag примерно в 1000 г. до н. э. Греческое название серебра — «аргирос» происходит от слова «аргос» («белый», «блестящий», «сверкающий») и является основой латинского названия «аргентум». Серебро часто называли «луной» и обозначали знаком луны (серп). Название «серебро» большинство филологов связывают с германским «Silber», которое произошло от ассирийского «сарпу» («белый металл», «серебро»). Ряд ученых полагает, что слово «серебро» произошло от слова «серп» («лунный»).

Обычно считают, что **золото**, благодаря его распространению в самородном состоянии, было первым металлом, с которым познакомился человек еще в эпоху каменного века. Издавна золото сопоставлялось с солнцем, называлось «солнечным металлом» или просто «солнцем» («Sol»). Латинское название «аурум» означает «желтое». Славянское «золото», или «злато», употребляемое с древнейших времен, связано с индоевропейским «Sol» («солнце»).

11.2. Простые вещества

Простые вещества, образованные элементами 11-й группы, представляют собой различным образом окрашенные, сравнительно тугоплавкие металлы (табл. 11. 4), кристаллизующиеся в гранецентрированной кубической упаковке. Они характеризуются максимальными среди известных металлов значениями электро- и теплопроводности, являются мягкими, очень тягучими и ковкими.

По электропроводности к металлам 11-й группы в какой-то мере приближаются только W (20 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$), Mg (24 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) и Al (37 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$).

Медь, серебро и золото находятся в ряду напряжений правее водорода. Золото является самым «благородным» из известных металлов. Так, например, для платины — конкурента золота по химической инертности, в кислых средах $E^0(Pt^{2+}/Pt^0)$ составляет только +1,2 В, что существенно ниже, чем у золота, $E^0(Au^+/Au^0)$ = = +1,69 В.

Химическая инертность металлов группы меди осложняет их переведение в другие химические формы. В частности, *неокисляющие кислоты не растворяют* эти металлы, если в систему не вводится какой-либо дополнительный окислитель или если в системе отсутствует комплексообразование.

Так, медь растворяется в концентрированной бромоводородной кислоте лишь благодаря образованию достаточно прочного ($K_{уст} = 10^6$) бромидного комплекса Cu^I:

$$2Cu + 4HBr = 2H[CuBr_2] + H_2\uparrow.$$

Аналогичный хлоридный комплекс менее устойчив ($K_{уст} = 10^5$), поэтому соляная кислота менее эффективна при растворения меди в тех же условиях.

Таблица 11.4. **Свойства металлов 11-й группы**

Э	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет металла	Плотность, г/см^3	Структура	$E^0(Э^+/Э^0)$, В	Удельная электропроводность, (при 0°C) $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$
Cu	1085	2540	Красный	8,9	ГЦК	+0,521	64
Ag	962	2210	Серебристо-белый	10,5	ГЦК	+0,799	67
Au	1064	2947	Желтый	19,3	ГЦК	+1,691	47

Под действием *азотной и горячей концентрированной серной кислоты* **медь** и **серебро** легко переходят в раствор:

$$Cu + 4HNO_{3,\ конц} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$3Cu + 8HNO_{3(30\%)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

$$Ag + 2HNO_{3(30\%)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O,$$

$$2Ag + 2H_2SO_{4,конц} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$Cu + 2H_2SO_{4,конц} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Параллельно последней реакции происходит образование сульфида Cu^I (черного цвета):

$$5Cu + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + Cu_2S\downarrow + 4H_2O;$$

доля этой реакции максимальна при ~100°С, при повышении температуры процесс затухает, а выше 270°С прекращается.

Для растворения **золота** нужен еще более сильный окислитель, например, *горячая безводная селеновая кислота*:

$$2Au + 7H_2SeO_4 = 2H[Au(SeO_4)_2] + 3SeO_2 + 6H_2O$$

или

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O.$$

Еще алхимикам было известно, что золото растворяется *в царской водке*. Позже установили, что реакция протекает по уравнению

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O.$$

В этой реакции определяющую роль играет комплексообразование. Действительно, в отсутствие HCl азотная кислота не растворяет золото. Роль HNO_3 в царской водке, таким образом, состоит в окислении золота, а HCl предоставляет лиганды — ионы Cl^-, которые связывают окисленное золото в комплексный тетрахлорид-ион $[AuCl_4]^-$. Возможно, что роль окислителя выполняет Cl_2, образующийся, наряду с хлоридом нитрозила, при взаимодействии соляной и азотной кислот. И действительно, золото может растворяться в соляной кислоте, если в системе присутствует хлор:

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4].$$

В присутствии кислорода воздуха металлы группы меди можно перевести в раствор действием цианидов ЩЭ также благодаря комплексообразованию:

$$2Cu + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 2K_2[Cu(CN)_4] + 4KOH,$$

$$4Э + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Э(CN)_2] + 4NaOH,\ Э = Ag,\ Au.$$

Медь взаимодействует *с водным раствором аммиака* при обычной температуре, но тоже лишь *в присутствии кислорода* и с образованием аммиачных комплексов:

$$4Cu + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 = 4|Cu^{I}(NH_3)_2|OH$$

и

$$4[Cu^{I}(NH_3)_2]OH + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 = 4[Cu^{II}(NH_3)_4](OH)_2.$$

Суммарная реакция:

$$2Cu + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 = 2[Cu^{II}(NH_3)_4](OH)_2.$$

По отношению *к щелочам* **металлы 11-й группы устойчивы**, что, в частности, позволяет использовать оборудование (тигли и чашки) из серебра для проведения щелочного плавления (в отличие от серебряной, платиновая посуда не выдерживает корродирующего действия щелочных расплавов).

Для металлических серебра и золота характерно образование **коллоидных растворов** (золей) различной окраски, которые могут сохраняться длительное время. У золота с ростом размера частиц металла цвет таких золей изменяется следующим образом: розовый, красный, пурпурный, синий, фиолетовый, черный.

Медь в отличие от золота и в какой-то мере от серебра реагирует с поверхности *с кислородом воздуха* при комнатной температуре, а в присутствии CO_2, SO_2 и паров воды покрывается зеленоватой пленкой **основных карбонатов** или **сульфатов**:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2,$$
$$8Cu + 5O_2 + 6H_2O + 2SO_2 = 2[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2].$$

Взаимодействие меди с кислородом становится заметным при ~200°С. С серой при обычном давлении соединяется не только медь, но и серебро.

Серебро чернеет на влажном воздухе, содержащем примесь сероводорода, вследствие образования Ag_2S. Полагают, что протекание реакции

$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2\uparrow$$

становится возможным из-за крайне низкой растворимости Ag_2S ($lgПР = -49{,}2$): стандартный ОВП $E^0(Ag_2S/Ag) = -0{,}65$В значительно ниже $E^0(Ag^+/Ag) = +0{,}8$В в отсутствие сероводорода. Воз-

можно, однако, что стадии образования Ag_2S предшествует окисление серебра:

$$4Ag + O_2 = 2Ag_2O; \qquad Ag_2O + H_2S = Ag_2S + H_2O,$$

т. е. реакцию, приводящую к потемнению серебряных предметов домашнего обихода, можно представить уравнением

$$2Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O.$$

С водородом, азотом и углеродом металлы группы меди **не реагируют** даже при высоких температурах. Значительно активнее они взаимодействуют *с галогенами*. Процесс ускоряется в присутствии влаги, при нагревании и под действием света. Медь и серебро медленно соединяются с галогенами уже при обычной температуре, образуя галогениды меди(II) и серебра(I) (со фтором — AgF_2). Подобным же образом ведет себя золото по отношению к брому, но с сухими хлором и иодом оно реагирует лишь при нагревании, образуя в зависимости от температуры производные трех- и одновалентного золота. Исключение составляет bод, с которым образуется только AuI. В водном растворе хлора («хлорной воде») золото растворяется:

$$2Au + 3Cl_2 + 2H_2O = 2H[Au(OH)Cl_3].$$

Известны многочисленные **сплавы металлов 11-й группы** друг с другом и со многими другими металлами. Интересно отметить, что золото образует с медью и серебром непрерывные ряды твердых растворов, а медь с серебром — ограниченные твердые растворы с эвтектикой.

По способности образовывать **интерметаллиды** выделяются Cu и Au, для которых получены конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся интерметаллические соединения. Многие из них подчиняются правилу Юм-Розери. Это означает, что *отношение суммы числа внешних электронов реагирующих атомов к числу этих атомов в стехиометрической формуле интерметаллида близко или равно 3/2*:

$CuZn$	Cu_3Al	Cu_5Sn	Cu_5Zn_8	Cu_9Al_4
$1e^- + 2e^- = 3e^-$	$3e^- + 3e^- = 6e^-$	$5e^- + 4e^- = 9e^-$	$5e^- + 16e^- = 21e^-$	$9e^- + 12e^- = 21e^-$
$3/2$	$6/4 = 3/2$	$9/6 = 3/2$	$21/13 \approx 3/2$	$21/13 \approx 3/2$

В системе медь—золото непрерывный ряд твердых растворов ниже 400°С распадается, образуя Cu_3Au и CuAu с упорядоченным распределением атомов в кристаллической структуре.

Все металлы 11-й группы растворяются в ртути, давая **амальгамы** (труднее других — медь). Амальгамы серебра и золота содержат

интерметаллиды: Ag_4Hg_3 ($T_{пл}$ = 276°C) и Ag_5Hg_8 (127°C), AuHg (124°C), $AuHg_3$ (310°C) и Au_3Hg (421°C).

Металлы группы меди не образуют фаз внедрения: из-за полной заселенности $(n-1)d$-уровня новые химические связи не возникают.

Наибольшую известность и ценность имеют следующие **сплавы меди**:

бронзы — оловянные (2,5—19,5% Sn. до 4% Zn, до 3% Pb, до 1,2% P), алюминиевые (4—11% Al, 2—5,5% Fe, 3,5—5,5% Ni);

латуни — сплавы с Zn (до 50%) — обычная (40% Zn), томпак (3—12% Zn), оловянные (1,0—1,5% Sn), алюминиевые (0,4—2,5% Al);

медно-никелевые — мельхиор (30% Ni, 1% Mn, 1% Fe), нейзильбер (15% Ni, 20% Zn), константан (40% Ni, 1% Mn), манганин (12—14% Mn, 2—4% Ni).

Медь служит основой **монетных сплавов**. В нашей стране разменные монеты состоят из сплава 95% Cu и 5% Al (желтые), а также из сплава 80% Cu и 20% Ni (белые). Легко растирающийся в порошок **сплав Деварда** (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) иногда используют в качестве восстановителя.

Интересно, что **сплавы Au с Ag**, содержащие более 50 % (ат.) Au, не подвержены действию HNO_3. При меньшем содержании золота серебро растворяется, а золото остается неизменным.

Для изготовления различных драгоценных украшений, предметов роскоши, монет используют сплавы золота или серебра с медью.

Массовое содержание драгоценных металлов в сплавах, в первую очередь золота, характеризуют так называемой **«пробой»**. Цифровое значение пробы указывает, сколько граммов драгоценного металла (золота, серебра) находится в 1000 граммах того или иного сплава. Таким образом, проба 1000 отвечает химически чистому металлу. Золото 958-й пробы — это так называемый «высокопробный» сплав золота, используемый для изготовления очень дорогих ювелирных изделий. Обычные (бытовые) ювелирные изделия содержат золото 583-й и серебро 875-й проб. Международный стандарт для изготовления золотых и серебряных монет — 900-я проба.

Медь используют в основном в электротехнике (изготовление медных проводов) и металлургии (получение сплавов с другими металлами). Из меди, благодаря ее высокой теплопроводности и сопротивлению коррозии, изготавливают ответственные детали теплообменников, вакуумных аппаратов, трубопроводов для перекачки масел и топлива. **Латунь** — конструкционный материал, применяемый для изготовления трубок и тонкостенных изделий сложной формы, зубчатых колес и труб для конденсации пара в судостроении, а также в химическом машиностроении. **Бронзы** используют в приборостроении (мембраны, пружины), для изготовления антифрикционных деталей, отливок сложной формы.

Из оловянной бронзы делали колокола для церквей, из нее отлиты знаменитые Царь-пушка и Царь-колокол, находящиеся в Кремле. Сплавы меди с никелем (мельхиор, константан) описаны в разд. 8—10.6.4.

Серебро применяют как компонент сплавов для ювелирных изделий и монет. Из него изготавливают также лабораторную и столовую посуду, части заводской аппаратуры, электрические контакты. Серебро используют в качестве составной части катализаторов реакций окисления органических веществ.

Золото является основой денежной системы многих стран, и поэтому громадные его количества хранятся в банках для обеспечения выпущенных в обращение бумажных денег. Из золота и его сплавов делают предметы роскоши, монеты, медали, зубные протезы, детали химических аппаратов. Золото используют для покрытия металлических поверхностей и контактов в микроэлектронике в целях предотвращения коррозии. Радиоактивный нуклид ^{198}Au применяют для лечения опухолей.

О промышленном получении меди, серебра и золота — см. разд. 11.5.

11.3. Сложные соединения элементов 11-й группы

11.3.1. Кислородные соединения

Как уже упоминалось в разд. 11.1.2, устойчивость соединений, существующих в растворах, зависит от проявляемой элементами 11-й группы степени окисления. Кислородные соединения этих элементов для разных степеней окисления различаются также по устойчивости.

11.3.1.1. Оксиды и гидроксиды

Степень окисления +1

Оксиды $Э_2O$ представляют собой кристаллические вещества, имеющие различные устойчивость и окраску (Cu_2O — красную, Ag_2O — коричневую, Au_2O — серо-фиолетовую).

В элементарной ячейке **оксида меди (I)** атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами меди, каждый из которых образует две линейные связи с атомами кислорода (рис. 11.1).

Оксид серебра (I) изоструктурен оксиду меди, но менее устойчив — разлагается при температуре >300°С, в то время как Cu_2O плавится без разложения при 1236°С (термолиз имеет место выше 1800°С). **Оксид Au_2O** еще менее устойчив (его распад на простые вещества происходит уже при 200°С).

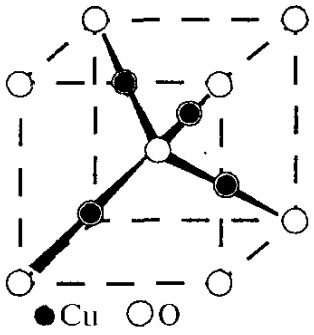


Рис. 11.1. Элементарная ячейка кристалла Cu_2O

Таким образом, термическая устойчивость оксидов $Э_2O$ понижается от меди к золоту.

В воде оксиды $Э_2O$ почти нерастворимы и присоединяют H_2O с образованием гидроксидов ЭОН в очень малой степени. Тем не менее при суспензировании Ag_2O в воде повышается pH среды, т. е. в раствор переходят ионы Ag^+ и OH^-:

$$Ag_2O + H_2O \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-.$$

Используя эту реакцию, в препаративной химии получают растворимые гидроксиды низкозарядных катионов из их галогенидов. Например, чтобы получить RbOH из RbCl, готовят суспензию Ag_2O и смешивают ее с водным раствором RbCl. Происходит осаждение AgCl, а в растворе остается практически чистый гидроксид рубидия:

$$2RbCl + Ag_2O + H_2O = 2RbOH + 2AgCl\downarrow.$$

Медь(I) и серебро(I) можно перевести из оксидов $Э_2O$ в раствор за счет комплексообразования, например:

$$Э_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Э(NH_3)_2]OH,$$

$$Cu_2O + 4HCl_{конц} = 2H[CuCl_2] + H_2O,$$

$$Ag_2O + 2NaOH_{конц} + H_2O = 2Na[Ag(OH)_2].$$

Разбавленные кислоты растворяют Ag_2O, если с анионами этой кислоты катионы Ag^+ не образуют осадка:

$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O.$$

Соли меди(I), получающиеся при действии кислот на Cu_2O, диспропорционируют:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu\downarrow + CuSO_4 + H_2O.$$

Если для этой реакции использовать концентрированную H_2SO_4 и нагревать раствор, металлическая медь, образовавшаяся в результате диспропорционирования, растворяется:

$$Cu_2O + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2CuSO_4 + SO_2\uparrow + 3H_2O.$$

Соединения серебра(I) легко восстанавливаются до металла, чем пользуются для серебрения поверхностей, например, при получении зеркал и елочных украшений («**реакция серебряного зеркала**»).

К водному раствору нитрата серебра(I) добавляют по каплям концентрированный водный раствор аммиака до растворения первоначально выделяющегося осадка Ag_2O. Суммарная реакция имеет вид

$$AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3.$$

Растворы аммиачного комплекса серебра нельзя долго хранить, так как при его стоянии возможно образование чрезвычайно взрывчатого нитрида серебра(I) Ag_3N (см. разд. 11.3.3.2).

В качестве восстановителя используют органические вещества — формальдегид, глюкозу. Процесс серебрения проводят при слабом нагревании (50—60°С), например, на водяной бане. Очень скоро внутренняя поверхность стеклянного сосуда, содержащего реакционную смесь, покрывается блестящим налетом серебра в результате протекания следующих реакций:

$$4[Ag(NH_3)_2]OH + H_2C=O + 4H_2O = 4Ag\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3 \cdot H_2O,$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = Ag\downarrow + C_6H_{11}O_7NH_4 + 3NH_3 \cdot H_2O.$$

Если в качестве восстановителя используют глюкозу, то к ее раствору в воде добавляют небольшое количество концентрированной азотной кислоты (с последующим непродолжительным кипячением). Это необходимо для быстрого перевода циклической формы глюкозы в открытую, в которой есть активная альдегидная группа, проявляющая восстановительные свойства по отношению к серебру(I). Приготовление раствора глюкозы завершается охлаждением и разбавлением равным объемом этанола, что способствует лучшей адгезии серебра на стеклянной поверхности.

К сожалению, на стекле в виде зеркала оседает лишь несколько процентов восстановленного серебра, остальное остается в растворе во взвешенном состоянии и подлежит регенерации. Надо отметить, что для успешного проведения реакции серебряного зеркала необходимо весьма тщательно очищать стеклянные предметы, подлежащие серебрению.

Оксид меди(I) можно получить нагреванием меди при ограниченном доступе кислорода ($4Cu + O_2 = 2Cu_2O$), а также восстановлением солей Cu^{II} в щелочной среде глюкозой или гидразином:

$$2CuSO_4 + 5NaOH + C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{t^\circ} Cu_2O\downarrow + C_6H_{11}O_7Na + 2Na_2SO_4 + 3H_2O,$$

$$4CuSO_4 + 8NaOH + N_2H_4 \xrightarrow{t^\circ} 2Cu_2O\downarrow + N_2 + 4Na_2SO_4 + 6H_2O.$$

Фактически на первой стадии этих реакций при взаимодействии растворов солей меди(II) и щелочи образуется $Cu(OH)_2$, т. е.

$$2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 + NaOH \xrightarrow{t^\circ} Cu_2O\downarrow + C_6H_{11}O_7Na + 3H_2O,$$

$$4Cu(OH)_2 + N_2H_4 \xrightarrow{t^\circ,\ NaOH} 2Cu_2O\downarrow + N_2 + 6H_2O.$$

Получение Cu_2O путем восстановления меди(II) гидразином можно проводить и в кислой среде, избегая избытка гидразина, чтобы исключить образование металлической меди:

$$4Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2H_2O = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 8CH_3COOH.$$

Оксид меди(I) синтезируют также нагреванием эквимольных количеств CuO и Cu в вакуумированном кварцевом сосуде при 1000°C:

$$CuO + Cu = Cu_2O.$$

Оксид серебра(I) выпадает в осадок при взаимодействии растворов нитрата серебра(I) и щелочи:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Ag_2O\downarrow + H_2O.$$

Он образуется как промежуточный продукт также в ходе реакции "серебряного зеркала".

Оксид золота(I) получается при осторожном (до 200°C) нагревании гидроксида золота(I):

$$2AuOH = Au_2O\downarrow + H_2O.$$

Элементы 11-й группы в степени окисления +1, кроме бинарных оксидов $Э_2O$, образуют с тяжелыми ЩЭ сложные оксиды состава (ЩЭ)ЭО и $(ЩЭ)_3ЭO_2$. Для меди(I) и серебра(I) получены также $ЭM^{III}O_2$, где M^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, Co.

Гидроксиды ЭОН — неустойчивые, нерастворимые в воде соединения, проявляющие основные свойства. За счет комплексообразования гидроксиды способны растворяться в концентрированных растворах щелочей и в водных растворах аммиака.

Гидроксид CuOH (желтого цвета) является промежуточным продуктом при синтезе Cu_2O восстановлением производных меди(II). Его можно получить также действием щелочи на раствор комплекса $H[CuCl_2]$:

$$H[CuCl_2] + 2NaOH = CuOH\downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

Гидроксид серебра(I) является сильным основанием, сходным в этом отношении с NaOH и KOH (близкие ионные радиусы и эффективный заряд катионов), что подтверждается отсутствием гидролиза солей, образованных серебром(I) с анионами сильных кислот, например, pH водного раствора нитрата серебра(I) при комнатной температуре равен ~7.

Гидроксид AgOH в твердом состоянии (белого цвета) удалось синтезировать взаимодействием $AgNO_3$ и KOH только при низкой температуре (—50°C).

Темно-фиолетовый **гидроксид AuOH** (или **$Au_2O \cdot xH_2O$**) можно получить при слабом нагревании суспензии AuBr в растворе KOH.

Степень окисления +2

Только в случае меди **оксид** стехиометрического состава **ЭО** содержит элемент-металл в степени окисления +2, хотя известны оксиды серебра и золота такого же состава.

Оксид меди(II) CuO — черное кристаллическое вещество, отщепляющее кислород при температуре выше 1100°C:

$$4CuO \xrightarrow{t^\circ} 2Cu_2O + O_2\uparrow.$$

Под давлением кислорода CuO плавится выше 1335°C, в атмосфере водорода восстанавливается уже при 250°C:

$$CuO + H_2 \xrightarrow{t^\circ} Cu + H_2O.$$

Восстановление до металла можно провести и при нагревании с углеродом (углем) или в токе CO:

$$2CuO + C \xrightarrow{t^\circ} 2Cu + CO_2,\ CuO + CO \xrightarrow{t^\circ} Cu + CO_2.$$

Атом меди(II) **в кристаллическом CuO** образует четыре копланарные (лежащие в одной плоскости) связи с кислородом. Валентные углы O—Cu—O составляют 84,5° (два) и 95,5° (два), так что обычный для меди(II) экваториальный квадрат сильно искажен. Связи Cu—O, соединяющие медь с атомами кислорода, лежащими над и под экваториальной плоскостью, намного длиннее (2,78Å), чем экваториальные связи (1,96Å) в плоском четырехугольнике. Поэтому об октаэдрической координации атома меди(II) в CuO можно говорить лишь с большой натяжкой (к тому же аксиальное направление O—Cu—O отклонено на 17° от нормали к плоскости четырехугольника). Таким образом, у меди(II) в CuO — плоский координационный полиэдр, а координация кислорода является тетраэдрической.

Оксид меди(II) не взаимодействует с водой, но легко растворяется в кислотах и водном растворе аммиака:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O,$$
$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

При сплавлении со щелочами CuO образует купраты(II) различного состава: $(ЩЭ)_2CuO_2$, $(ЩЭ)_2CuO_3$, $(ЩЭ)CuO_2$, представляющие собой или сложные оксиды, или оксосоли.

Оксид меди(II) обычно получают прокаливанием основного карбоната, нагреванием металла в кислороде или обжигом сульфидов:

$$(CuOH)_2CO_3 \xrightarrow{500-600^\circ C} 2CuO + CO_2 + H_2O,$$

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{1000^\circ C} 2CuO,$$

$$Cu_2S + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + SO_2.$$

В лаборатории CuO можно получить путем термолиза кристаллогидрата нитрата меди:

$$2Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 6H_2O$$

или взаимодействием горячих растворов щелочи и соли меди(II), например сульфата:

$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O.$$

При этом сначала выпадает бирюзовый осадок основного сульфата меди, который чернеет вследствие перехода в оксид CuO.

Гидроксид меди(II) $Cu(OH)_2$ — неустойчивое, плохо растворимое в воде вещество синего цвета, проявляющее амфотерные свойства с преобладанием основных ($K_b^{II} = 10^{-7}$, $K_a^{I} = 10^{-10}$, $K_a^{II} = 10^{-13}$).

Соединению $Cu(OH)_2$ по данным порошковой рентгенографии соответствует структура, аналогичная γ-FeOOH (см. разд. 8—10.3.1.2), но модифицированная таким образом, что атомы Cu^{2+} имеют окружение в виде искаженного октаэдра (4 иона OH^- на расстоянии от меди(II), равном 1,94Å, и два — на расстоянии 2,63Å). Предполагают, что в этой структуре нет водородных связей.

Гидроксид меди(II) легко растворяется в кислотах, например:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O,$$

но не претерпевает видимых изменений под действием растворов щелочей «средней» концентрации. В концентрированных же щелочах гидроксид меди(II) растворяется с образованием сначала фиолетового коллоидного раствора $Cu(OH)_2$, а затем ярко-синего раствора **купрата(II)**, представляющего собой гидроксокомплекс:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4].$$

При действии $Ba(OH)_2$ получено КС состава $Ba_2[Cu(OH)_6]$, в котором атом меди находится в искаженном октаэдрическом окружении, в отличие от тетраэдрического окружения в тетрагидроксокомплексе натрия.

Образование купратов(II), представляющих собой гидроксокомплексы, свидетельствует о проявлении гидроксидом меди(II) амфотерности, хотя и слабо выраженной. О том же говорит и образование при сплавлении CuO со щелочами твердофазных купратов (см. выше).

Гидроксид $Cu(OH)_2$ взаимодействует с водным раствором аммиака с образованием темно-синего раствора аммиаката:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Гидроксид меди(II) легко отщепляет воду, превращаясь в оксид, поэтому его получают в условиях, препятствующих обезвоживанию, например, добавляя глицерин:

$$CuSO_4 + 2NaOH \xrightarrow{\text{Глицерин}} Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Важно учитывать, что при постепенном добавлении к раствору соли меди стехиометрического количества щелочи, необходимого для осаждения гидроксида меди(II), в осадок переходит не гидроксид меди, а **основная соль**, состав которой зависит от условий осаждения (см. разд. II 3.1.2.). Основные соли отличаются от гидроксида меди по внешнему виду, например, основной сульфат $Cu_4(OH)_6SO_4$ имеет вид плотного, быстро оседающего осадка бирюзового цвета, в отличие от слизистого, рыхлого темно-синего гидроксида меди(II). Получить гидроксид определенного состава непросто: необходимо обеспечить сохранение в растворе во время осаждения гидроксида преобладание концентрации ионов-осадителей OH^- над концентрацией аниона исходной соли, стремящейся сформировать основную соль.

Кристаллический $Cu(OH)_2$ синтезируют специальными методами, например действием водного раствора NaOH на основной сульфат $Cu_4(OH)_6SO_4$ или путем медленного удаления аммиака из $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ в вакууме (над H_2SO_4).

Оксид AgO — черные, плохо растворимые в воде кристаллы, разлагающиеся при 100°C на простые вещества. Диамагнетизм AgO доказывает, что оксид содержит не двухвалентное серебро, а атомы серебра в степени окисления +1 и +3, т. е. это **смешанновалентный оксид $Ag^{I}Ag^{III}O_2$**. В его структуре, в отличие от CuO (где все атомы Cu окружены четырьмя лежащими в одной плоскости атомами кислорода), атом серебра(I) координирует два коллинеарно расположенных атома кислорода (короткое расстояние Ag^{I}—O равно 2,18Å), в то время как два других атома кислорода сильно искаженной плоскоквадратной координационной группы находятся от атома серебра(I) на расстоянии 2,66Å. Атом серебра(III) окружен четырьмя лежащими в одной плоскости соседними атомами кислорода, расположенными на расстоянии 2,05Å. Химическими препаративными методами подтверждено, что AgO — смешанный оксид, и его нельзя представить, в частности, как пероксидное соединение Ag^{I}—O—O—Ag^{I}.

Оксид AgO является очень сильным окислителем. Так, он взаимодействует с разбавленными кислотами с выделением кислорода:

$$4AgO + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Концентрированные кислоты реагируют с AgO с образованием растворов, содержащих ионы Ag^{2+}. Так, при действии 100%-й H_3PO_4 на AgO получается, хорошо растворимая в воде соль $Ag_3(PO_4)_2$.

Синтез AgO можно осуществить различными способами. В лаборатории для этой цели используют нагревание при 90°C растворов нитрата серебра и щелочи в присутствии пероксодисульфата калия:

$$2AgNO_3 + 4KOH + K_2S_2O_8 = 2AgO\downarrow + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O.$$

AgO получают также взаимодействием кислорода, содержащего озон, с металлическим серебром при нагревании:

$$Ag + O_3 = AgO + O_2.$$

Можно использовать и гидролиз при нагревании оксонитрата $Ag_7O_8NO_3$, образующегося при анодном окислении раствора $AgNO_3$:

$$Ag_7O_8NO_3 \xrightarrow{H_2O} 6AgO\downarrow + O_2\uparrow + AgNO_3.$$

Есть сообщения о существовании **очень неустойчивого оксида AuO** — вещества темно-зеленого цвета, имеющего, видимо, строение, аналогичное AgO, т. е. $Au^{I}Au^{III}O_2$.

Гидроксиды **серебра(II) и золота(II)** неизвестны.

Степень окисления +3

Оксиды $Э_2O_3$ — твердые вещества гранатово-красного (Cu_2O_3), черного (Ag_2O_3) и коричневого (Au_2O_3) цвета. **Наиболее устойчивым является полуторный оксид золота**, но и он разлагается на Au и O_2 при нагревании до температуры > 160°C. Оксид серебра(III) устойчив лишь ниже −20°C. Таким образом, устойчивость оксидов $Э_2O_3$ уменьшается от золота к меди, т. е. здесь проявляется тенденция, противоположная той, которая наблюдается у кислородных соединений элементов группы меди в степени окисления +1 и +2.

Производные трехвалентных меди и серебра являются сильными окислителями, например, окисляют соляную кислоту:

$$Cu_2O_3 + 6HCl = 2CuCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

Cu_2O_3 получают действием пероксодисульфата на гидроксид меди(II) в щелочной среде:

$$2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2KOH = 2K_2SO_4 + Cu_2O_3\downarrow + 3H_2O.$$

Оксид Cu_2O_3 с растворами щелочей образует **купраты(III)**, представляющие собой гидроксокомплексы, например $K[Cu(OH)_4]$ — красное кристаллическое вещество, устойчивое до 20°С. Этот гидроксокомплекс может быть получен действием гипохлоритов или гипобромитов на гидроксид меди(II) в щелочной среде:

$$2Cu(OH)_2 + KOCl + 2KOH + H_2O = 2K[Cu(OH)_4] + KCl.$$

Известны и **получаемые твердофазным синтезом купраты(III)**: диамагнитные $(ЩЭ)CuO_2$, где ЩЭ = Na—Cs, $Ba(CuO_2)_2$ и $(ЩЭ)_6[Cu_2O_6]$, где ЩЭ = Li, Na, изоструктурные аналогичным соединениям золота(III).

Структура купратов стала объектом пристального внимания исследователей в связи с обнаружением (Дж. Г. Беднорц и К. А. Мюллер, 1986 г.) *высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП)* у перовскитоподобных нестехиометрических сложных оксидов, прежде всего состава $\mathbf{YBa_2Cu_3O_{7-x}}$, содержащих медь в степени окисления больше +2.

Идеализированная структура перовскита $A^{II}B^{IV}O_3$ (см. разд 4.3.1.1) характеризуется кубической симметрией, причем атомы A^{II} имеют КЧ по кислороду, равное 12, а атомы B^{IV} — КЧ = 6. Однако даже в природном минерале перовските $CaTiO_3$ такая структура претерпевает искажение. Понятно, что переход к более сложной оксидной системе невозможен без серьезных нарушений структуры перовскита, вплоть до изменения КЧ атомов некоторых элементов-металлов, составляющих оксидную систему. Сложность строения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ состоит не только в присутствии в этом соединении трех разных типов катионов, но и в существенном кислородном дефиците: стехиометрия этого сложного оксида соответствует формуле $ABO_{2,3}$ вместо ABO_3 в перовските (Y^{3+} и Ba^{2+} занимают позиции A, Cu^{2+} — позиции B). Кислородные вакансии упорядочены, что также вносит изменения в структуру перовскита Наличие кислородных вакансий понижает КЧ катионов $РЗЭ^{3+}$ от 12 до 8, КЧ катионов Ba^{2+} — от 12 до 10, КЧ катионов Cu^{2+} — от 6 до 4. Изучение структуры различного состава купратов в трехкомпонентных оксидных системах актуально при обсуждении **амфотерности меди(II).**

Теория высокотемпературной сверхпроводимости керамических материалов еще не создана. Однако полагают, что обязательным условием возникновения сверхпроводимости является диспропорционирование $Cu^{II} \rightarrow Cu^{I} + Cu^{III}$ (для «безмедных» ВТСП — это $Bi^{IV} \rightarrow Bi^{III} + Bi^{V}$) По-видимому, диспропорционирование имеет место, когда связь Cu—O (соответственно Bi—O) носит существенно ковалентный характер, а этому способствует усиление электроположительного характера иона A в соединении ABO_3. Купраты типа $La_2Cu^{II}O_4$ не являются ВТСП Они проявляют металлическую проводимость при обычных условиях, а при низкой температуре становятся полупроводниками. Так как среди A^{3+} нет более электроположительного катиона, чем La^{3+}, положение исправляют, вводя в купрат катионы Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}. Такое замещение приводит к сокращению расстояний Cu—O, что можно оценивать как следствие усиления ковалентности этой связи. Легирование стронцием дает в случае $\mathbf{[La^{3+}, (ЩЭ)^{2+}]_2CuO_4}$ самое высокое значение критического тока (T_c до 91 K), поскольку в этом смешанном оксиде расстояния Cu—O самые короткие.

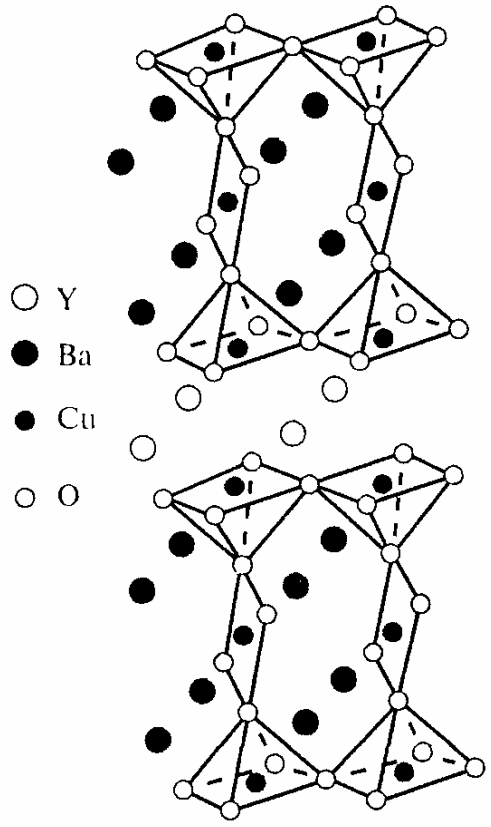


Рис. 11.2. Структура $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Включение больших малозаряженных катионов в купраты РЗЭ способствует эффекту ВТСП благодаря стабилизации такими катионами высоких степеней окисления элементов-металлов в оксидных материалах

Рост в купратах ковалентности связи Cu—O в присутствии Ba^{2+} и других больших электроположительных катионов может рассматриваться как следствие дополнительного эффекта поляризации; здесь эта модель работает очень хорошо

Структура $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ схематически изображена на рис. 11.2.

Важное свойство высокотемпературных сверхпроводников — анизотропию — хорошо иллюстрирует рисунок: видны слои, составленные из медь-кислородных квадратов $[CuO_4]$ и пирамид $[CuO_5]$. Хотя на первый взгляд между структурами $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и перовскита мало общего, в действительности первая выводится из второй путем *упорядоченного удаления части атомов кислорода* и замещением катионов A^{3+} на смесь Y^{3+} и Ba^{2+}

Одним из результатов исследований купратов явилось признание факта **повышения ковалентности связи Cu—O** при введении в сложнооксидную систему электроположительных катионов, фиксация рентгеноструктурным и нейтронографическим методами локальных структурных фрагментов $[CuO_5]$, $[CuO_4]$ — все это можно интерпретировать как *доказательство проявления медью(II) и (III) амфотерных свойств.*

Таким образом, и в водных растворах, и в твердых оксидных системах для меди(II) и (III) характерна «умеренная» амфотерность.

Оксид Ag_2O_3 образуется при анодном окислении $AgClO_4$, а также при действии озона на серебро в кислой среде:

$$2Ag + O_3 = Ag_2O_3.$$

Оксид Au_2O_3 получают, нагревая при 100°C оксогидроксид AuO(OH), который образуется при обезвоживании $Au(OH)_3$.

Гидроксид золота(III) $Au(OH)_3$ — коричневое вещество, мало растворимое в воде, проявляющее амфотерные свойства с преобладанием кислотных ($K_a^{I} = 10^{-12}$, $K_a^{II} = 10^{-14}$, $K_a^{III} = 10^{-16}$). Он растворим в сильных кислотах с образованием солей, содержащих катионы Au^{3+}, и в сильных щелочах с образованием ауратов(III), содержащих золото(III) в анионе:

$$Au(OH)_3 + 3HCl = AuCl_3 + 3H_2O,\ Au(OH)_3 + KOH = K[Au(OH)_4].$$

Методами твердофазного синтеза, например сплавлением золота с селитрой, можно получить аураты(III) состава (ЩЭ)AuO_2:

$$Au + NaNO_3 = NaAuO_2 + NO.$$

Для Li и Na синтезированы аураты(III) состава $(ЩЭ)_6[Au_2O_6]$, где анион представляет собой два квадрата с общей стороной (расстояние $Au—O_{конц} = 2{,}12Å$, $Au—O_{мост} = 2{,}17Å$).

Гидроксиды меди(III) и серебра(III) неизвестны.

11.3.1.2. Соли кислородсодержащих кислот, основные соли

Элементы 11-й группы образуют большое число солей кислородсодержащих кислот, причем на практике наиболее широко используют производные меди(II) и серебра(I). Однако и соли меди(I) представляют интерес.

Степень окисления +1

Для **меди(I)** из числа солей кислородсодержащих кислот известны лишь **сульфат Cu_2SO_4, сульфит $Cu_2SO_3 \cdot 0{,}5H_2O$** и **ацетат $CuCH_3COO$**.

Сульфат меди(I) устойчив в сухом воздухе, но легко разлагается при нагревании. Под действием воды он мгновенно диспропорционирует:

$$Cu_2SO_4 = Cu\downarrow + CuSO_4.$$

Сульфат меди(I) можно **получить** взаимодействием меди с концентрированной серной кислотой при 200°C:

$$2Cu + 2H_2SO_{4,конц} \xrightarrow{200^\circ C} Cu_2SO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

Твердый Cu_2SO_4 выделяют из полученного раствора, «высаливая» метанолом или смесью спирта с эфиром (1:1). Другой способ — нагревание оксида меди(I) с диметилсульфатом $(CH_3)_2SO_4$ при 160°C:

$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 = Cu_2SO_4\downarrow + (CH_3)_2O.$$

Среди **солей серебра(I)** наиболее широко используется **нитрат $AgNO_3$** — в неорганическом и органическом синтезе, для серебрения зеркал, как бактерицидное лекарственное средство (ляпис), реагент в аналитической химии (аргентометрия). Это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте,

ацетонитриле и в других органических растворителях. Нитрат $AgNO_3$ плавится при 212°С, выше 300°С начинает разлагаться:

$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Другие соли серебра(I) чаще всего **малорастворимы** в воде, что позволяет использовать реакции их образования для идентификации анионов **фосфорных, мышьяковой** и **мышьяковистой** кислот (см разд. 15.3.1.4 и 15.3.1.6). Среди плохорастворимых солей следует отметить также: бесцветный термически устойчивый **сульфат Ag_2SO_4**, разлагающийся при нагревании до 1000°С ($Ag_2SO_4 = 2Ag + SO_2 + O_2$) и образующий в серной кислоте более растворимый **гидросульфат $AgHSO_4$**; желтоватый **карбонат Ag_2CO_3**, подвергающийся разложению уже при 100°С ($Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$); **ацетат $AgCH_3COO$**. Плохорастворимыми являются также соли **иодной** ($Ag_2H_3IO_6$ и Ag_5IO_6), **иодноватой**, **бромноватой** и **хлорноватой** кислот.

В отличие от перхлоратов калия, рубидия и цезия, размеры однозарядных катионов которых сходны с Ag^+, **перхлорат серебра(I)** хорошо растворяется в воде. Кроме того, для $AgClO_4$ характерна высокая растворимость в толуоле, глицерине, уксусной кислоте и др.

Соли Ag(I) получают растворением металла или оксида серебра(I) в кислотах (азотной, серной, хлорной) или реакциями обмена, например:

$$Ag_2O + 2HClO_4 = 2AgClO_4 + H_2O,$$
$$AgNO_3 + NaClO_3 = AgClO_3\downarrow + NaNO_3.$$

Соли **золота(I)** с кислородсодержащими кислотами неизвестны.

Степень окисления +2

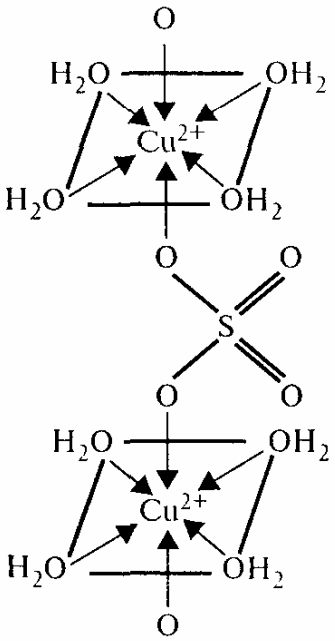
Соли меди(II) известны для большинства кислородсодержащих кислот. В отличие от солей одновалентного серебра, они, как правило, выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. Растворы солей сильных кислот из-за гидролиза имеют кислую реакцию среды, так как гидроксид меди(II) является слабым основанием (см. разд. 11.3.1.1).

Безводный сульфат меди(II), часто используемый как исходное вещество при получении других соединений меди, представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, разлагающиеся при 550°С ($2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$). На воздухе безводный $CuSO_4$ притягивает влагу и окрашивается в синий цвет вследствие гидратации. Из водных растворов сульфат меди(II) выделяется в виде голубых кристаллов пентагидрата — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (**«медный купорос»**).

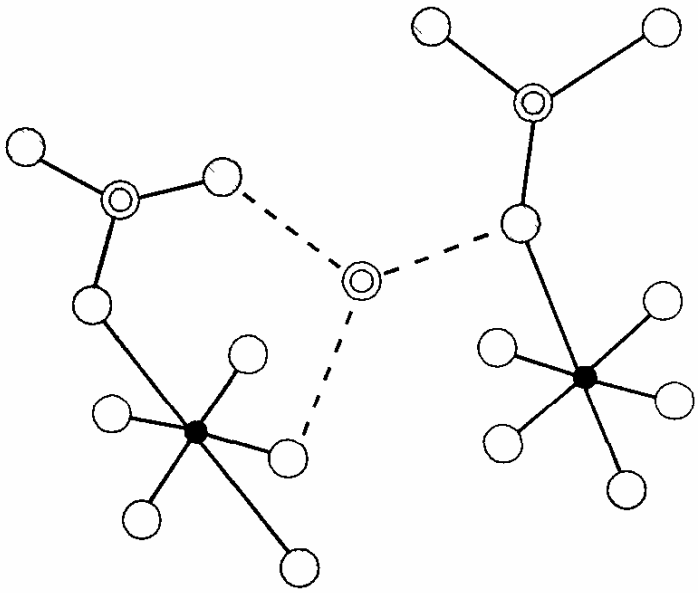
Медь(II) в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ имеет КЧ = 6; координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Экваториальную плоскость занимают атомы кислорода четырех молекул H_2O. На оси, перпендикулярной этой плоскости, располагаются бидентатные мостиковые сульфатогруппы. Структуру медного купороса можно представить в виде цепочек, состоящих из чередующихся квадратов $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ и анионов SO_4^{2-} (XXXIII).

Пятая молекула H_2O не входит в координационную сферу Cu^{II}, однако она играет важную структурную роль: она образует две водородные связи с кислородом ионов SO_4^{2-} из соседних цепочек и одну связь с экваториальной молекулой H_2O (XXXIV).

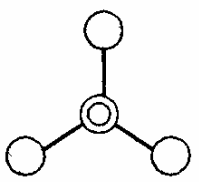
При нагревании $\mathbf{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$ в первую очередь отщепляются четыре молекулы внутрисферной воды и только при более высокой температуре — пятая молекула H_2O, связанная с сульфат-анионами. Таким образом, *не всегда* (и совершенно не обязательно) *внутрисферная вода удерживается неорганическими соединениями более прочно, чем внешнесферная.* То, что в гидратированном сульфате меди(II) связь гидратной воды с SO_4^{2-} прочнее, чем с Cu^{2+}, неудивительно, если учесть большое сродство H_2SO_4 и сульфат-ионов к воде.



XXXIII



● — центральный ион Cu^{2+},
○ — кислород внутрисферной H_2O,
◎ — кислород внешнесферной H_2O,



проекция иона SO_4^{2-} на плоскость

XXXIV

В соответствии с эффектом Яна—Теллера расстояния Cu—O в экваториальной плоскости $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ более короткие, чем по оси, перпендикулярной к этой плоскости. Это связано и с тем, что ионы SO_4^{2-} выполняют мостиковую функцию, соединяя два атома меди(II) в аксиальном направлении. Мостиковая группа SO_4^{2-} также ослабляет аксиальную связь Cu—O.

Таким образом, связь Cu^{2+}— SO_4^{2-} является менее прочной, чем связь меди(II) с водой. Поэтому неудивительно, что в водных растворах сульфат меди(II), как и подобает солям, диссоциирует на ионы $Cu^{2+} \cdot aq$ и $SO_4^{2-} \cdot aq$. Вместе с тем изучение водных растворов $CuSO_4$ показало, что в них присутствуют сульфатные комплексы, диссоциация которых ($[CuSO_4] \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) регулируется константой равновесия ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ для 25°C). Поэтому сульфат меди(II) можно квалифицировать как комплексное соединение «средней» устойчивости.

Интересно, что дегидратация окрашенного в синий цвет $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ приводит к получению практически бесцветного безводного $CuSO_4$. Разницу в окраске гидратированного и безводного $CuSO_4$ можно объяснить большей жесткостью системы $Cu^{2+}—SO_4^{2-}$, нежели $Cu^{2+}— OH_2$. Действительно, жесткий мало поляризующийся анион SO_4^{2-}, формируя внутреннюю координационную сферу иона Cu^{2+} в безводном $CuSO_4$, испытывает лишь незначительную деформацию под действием Cu^{2+}, в отличие от более «мягкой» воды. Еще легче деформируются под действием Cu^{2+} ион гидроксила [в $Cu(OH)_2 \cdot aq$] и молекула NH_3 (в комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \cdot aq$). Оба эти соединения окрашены в синий цвет, интенсивность которого существенно больше, чем у $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в таких же условиях.

Влияние поляризуемости лигандов, входящих в координационную сферу Cu^{2+}, на интенсивность окраски можно объяснить переносом заряда (с лиганда на центральный ион), сопровождающимся возникновением ковалентной связи медь(II) — лиганд и снятием по этой причине запрета на *d*—*d*—электронные переходы.

Сульфат меди(II) в промышленности получают из отходов обработки металлической меди серной кислотой. **В лаборатории** используют взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой (см. разд. 11.2). Выделяющийся при концентрировании и

охлаждении раствора кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при нагревании *ступенчато обезвоживается*, переходя выше 260°С в безводную соль:

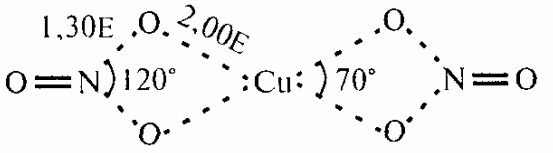
$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot 3H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot H_2O = CuSO_4 + H_2O.$$

Нитрат меди(II) представляет собой хорошо растворимое синее кристаллическое вещество, плавящееся при 212°С и возгоняющееся в вакууме при 200°С. Известно несколько кристаллогидратов, в том числе $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Последний подвергается термолизу по схеме

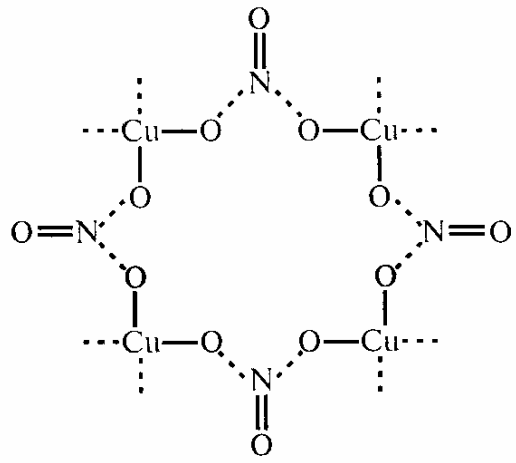
$$2Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 5H_2O\uparrow.$$

Строение нитрата меди(II) существенно зависит от того, гидратирована ли эта соль.

Безводный $Cu(NO_3)_2$ (в парáх) имеет структуру XXXV.



XXXV

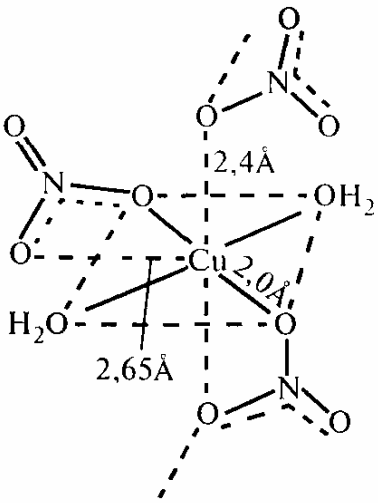


XXXVI

Как видно, нитрат-ионы в $Cu(NO_3)_2$ проявляют бидентатность, однако взаимное расположение групп NO_3 в молекуле пока определить не удалось.

Конденсация паров $Cu(NO_3)_2$ изменяет структуру безводного нитрата меди: характерная для паров молекулярная структура XXXV в твердом $Cu(NO_3)_2$ не сохраняется (XXXVI). Каждая NO_3-группа здесь связывает два атома меди, т. е. является бидентатной мостиковой, тогда как в парообразных молекулах NO_3-группы — бидентатные циклические.

Гидратированный нитрат меди(II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ имеет октаэдрическое строение (XXXVII). Квадратную экваториальную плоскость составляют атомы кислорода двух молекул H_2O и двух ионов NO^{3-}. Нитрат-ионы NO_3^- выполняют роль псевдохелатных лигандов. Помимо этого атом кислорода одного из NO_3^- -ионов образует две связи: одну с собственным атомом меди, другую — с соседним. Таким образом, *ион NO_3^- проявляет тридентатность*, причем позиции в вершине октаэдра занимают те атомы кислорода нитрат-ионов, которые осуществляют связь Cu—O—Cu, сшивая тем самым плоские квадраты в каркас. «Полмолекулы» H_2O в $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ не входят в координационную сферу Cu^{II}. Эта вода является мостиковой внешнесфер-



XXXVII

ной (μ-H_2O), она связывает цепочки $[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2]$ в единое целое, образуя водородные связи между ионами NO_3^- и внутрисферной гидратной водой $[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2](H—O—H)[Cu(OH_2)_2(NO_3)_2]$

Гидратированный нитрат меди(II) кристаллизуется из раствора, полученного при взаимодействии Cu с HNO_3 (см. разд. 11.2.).

Безводный $Cu(NO_3)_2$ нельзя получить обезвоживанием гидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$, так как при этом протекает гидролиз и образуется гидроксонитрат $Cu_2(OH)_3(NO_3)$. Синтез безводного $Cu(NO_3)_2$ осуществляют действием жидкого N_2O_4 или смеси N_2O_4 с этилацетатом (способствующим диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$) на металлическую медь или какое-либо другое ее соединение:

$$Cu + 3N_2O_4 = [NO]^+[Cu(NO_3)_3]^- + 2NO.$$

Кристаллический промежуточный продукт $[NO][Cu(NO_3)_3]$ сине-зеленого цвета разлагается при нагревании в вакууме с образованием безводного нитрата меди(II):

$$NO[Cu(NO_3)_3] \xrightarrow{t^\circ} Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow,$$

который можно очистить сублимацией.

Среди других **водорастворимых солей меди(II)** большой интерес представляют **карбоксилаты — соли карбоновых кислот**. Так, одноосновные кислоты жирного ряда образуют с медью(II) формиат, ацетат, пропионат, бутират и т. д., состав которых можно отобразить формулой CuL_2, где L^- — кислотный остаток одноосновной карбоновой кислоты.

Строение гидрата **ацетата меди(II)** состава $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ (темно-зеленого цвета) имеет **кластерный характер** и не отличается от такового для ацетата хрома(II) (см. разд. 6.3.1.4). Каждый атом меди(II) находится в центре квадрата, образованного четырьмя атомами кислорода четырех мостиковых карбоксильных групп ацетат-ионов, входящих в состав этого димера. Пятое место в координационной сфере каждого атома меди(II) занято молекулой H_2O, а шестое место занимает кластерная связь Cu—Cu. Так возникает координационный октаэдр (искаженный) вокруг атома меди(II).

Заключение о кластерном характере взаимодействия (связь медь—медь) в ацетате меди(II) основано на том, что расстояние Cu—Cu в димере $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ аномально короткое —

всего 2,64Å. Однако оно больше, чем расстояние Cu—Cu в металле (2,56Å). Действительно, связь Cu—Cu в ацетате меди(II) является одинарной и поэтому слабой: энергия связи металл—металл даже меньше, чем в таком же соединении хрома(II), где она тоже относительно невелика (45 кДж/моль). С этим хорошо согласуется тот факт, что в растворах димерные карбоксилаты практически полностью диссоциируют (исключение составляет монохлорацетат меди(II), сохраняющий димерную структуру и в водном растворе). Существенно меньшие значения магнитного момента димерных карбоксилатов, чем чисто спиновые значения для мономерных соединений меди(II), и диамагнетизм ацетата меди(II) позволяют отнести эти димеры к кластерным соединениям. Диамагнитные свойства димерных карбоксилатов меди(II) можно объяснить только спариванием электронов двух атомов меди(II), имеющих электронную конфигурацию d^9. Связь Cu—Cu возникает потому, что два атома меди(II) как бы стягиваются друг к другу мостиковыми карбоксильными группами. Происходит «боковое» перекрывание орбиталей $3d_{xy}$. В результате возникает так называемая δ-связь Cu—Cu.

Гидратированный и безводный **формиат меди(II)**, в отличие от димерных ацетатов и других карбоксилатов меди(II) — производных карбоновых кислот с более длинным, чем метильный, углеводородным радикалом, имеют полимерное (а не олигомерное) строение и представляют собой бесконечные образования, в которых бидентатные карбоксильные группы связывают каждый атом меди(II) не с одним соседним атомом меди(II), как в димерном ацетате, а с несколькими. В такой структуре не происходит «придавливания» друг к другу атомов меди(II); они располагаются свободно, не образуют кластерной δ-связи и проявляют магнитные свойства, в полной мере соответствующие $3d^9$-электронной конфигурации атомов меди(II).

К растворимым солям меди(II) относится также **перхлорат**, возгоняющийся в вакууме и выделяющийся из растворов в виде **$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$**. В форме кристаллогидратов получены **галогенаты $Cu(XO_3)_2$**, где X = Cl, Br, I. Иодат выделен и в безводном состоянии. При 290°C он разлагается:

$$2Cu(IO_3)_2 = 2CuO + 2I_2 + 5O_2.$$

Растворимость иодата в воде гораздо меньше, чем хлората и бромата.

Средний карбонат $CuCO_3$ получить в водном растворе не удается из-за интенсивно протекающего гидролиза [аналогия с карбонатами хрома(III) и бериллия(II)]. Негидролизованный $CuCO_3$ (неустойчивый при нормальных условиях) синтезируют из CuO, малахита $Cu_2(OH)_2CO_3$ или азурита $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ взаимодей-

ствием с углекислым газом под давлением 20 кбар и 500°С, например:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 + CO_2 = 2CuCO_3 + H_2O.$$

Структура $CuCO_3$ является трехмерной (каркасной). Она состоит из квадратно-пирамидальных фрагментов $[CuO_5]$, в которых атомы меди(II) окружены атомами кислорода пяти различных групп CO_3^{2-}.

Среди **основных** (нерастворимых или малорастворимых) **солей меди(II)** наиболее известен **основной карбонат**, образующийся при действии соды на водные растворы растворимых солей меди(II):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Не только основные карбонаты, но и продукты гидролиза других солей меди(II) малорастворимы. Они образуются в виде осадка бирюзового или синего цвета, когда к водному раствору средних солей меди(II) (сульфату, нитрату, хлориду, ацетату и др.) постепенно добавляют щелочь или раствор $NH_3 \cdot aq$.

Иногда считают, что добавление щелочи к растворам солей многозарядных катионов обязательно приводит к образованию гидроксидов. В действительности это не так; нужно создать особые условия, чтобы получить не основную соль, а гидроксид меди(II), например, взаимодействием $CuSO_4$ и NaOH:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

С этим процессом конкурирует реакция образования основной соли:

$$4CuSO_4 + 6NaOH = Cu_4(OH)_6SO_4 + 3Na_2SO_4.$$

Чтобы процесс образования $Cu(OH)_2$ преобладал, нужно в реакционной среде обеспечить избыток ионов OH^- по сравнению с конкурирующим за связь с катионом Cu^{2+} анионами SO_4^{2-}. Проще всего такие условия создать при постепенном добавлении раствора $CuSO_4$ к раствору щелочи, а не наоборот. Обратный порядок сливания реагентов приводит к преобладанию в реакционной среде анионов SO_4^{2-}, и они входят в состав образующегося осадка основной соли.

Состав основных солей существенно зависит от концентрации реагентов и природы аниона исходной соли. Если анион исходной соли мал по размеру (сульфат, бромид и т. д.), образуются *осадки бирюзового цвета*, представляющие собой *основные соли* и принципиально отличающиеся по консистенции и цвету от *желеобразного темно-синего осадка* $Cu(OH)_2$. Если же анион исходной соли меди(II) имеет большие размеры и относительно маленький заряд (ацетаты, этилендиаминтетраацетаты), выпадает *синий осадок гидроксидного типа*. Видимо, большие малозарядные анионы исходной соли меди(II), входя в состав основной соли, способствуют созданию более рыхлой (и сильнее гидратируемой) структуры по сравнению с маленькими анионами типа сульфата или формиата.

Зависимость строения основных солей от природы аниона исходной соли подчеркивает важность **структурной роли** анионов, входящих в состав гидроксосульфатов, нитратов, хлоридов, карбонатов и других основных солей меди. **Анион исходной соли** в гидроксосоединениях типа $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$ [или $Cu_4(OH)_6SO_4$] — *не примесь, не загрязнение гидроксида анионами исходной соли*, адсорбировавшимися на поверхности его частиц, а *равноправная структурная составляющая*.

Попытки «отмыть» осадок той или иной основной соли от содержащегося в ней аниона исходной соли, неправомерны, так как удалить анион исходной соли из основного сульфата, карбоната и т. д. можно, только разрушив эту основную соль. «Отмыть» же, пропуская ток воды через осадок основной соли в течение нескольких часов, можно лишь ничтожно малые примеси различных катионов и анионов, действительно адсорбированных развитой поверхностью гидроксосоединения, но не конституционно связанные анионы.

Индивидуальность основных солей как химических соединений подтверждается еще и тем, что многие из них существуют в природе в форме «вторичных» минералов, образовавшихся под действием воды и воздуха из минералов «первичных», возникающих при застывании лавы или магмы. Примером медьсодержащих минералов, представляющих собой основные соли, кроме известных малахита (состоит из бесконечного трехмерного массива ионов Cu^{2+}, CO_3^{2-}, OH^-) и азурита, служат брошантит $Cu_4(OH)_6SO_4$ и атакамит $Cu_2(OH)_3Cl$.

К числу **малорастворимых солей меди(II)**, кроме основных солей, относятся **периодат Cu_2HIO_6** и его кристаллогидраты, **гидраты ортофосфата $Cu_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$** и **оксалата $CuC_2O_4 \cdot H_2O$**. Последний при термолизе в атмосфере азота восстанавливается:

$$CuC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{t^\circ} Cu + 2CO_2\uparrow + H_2O\uparrow.$$

Соли серебра(II) малочисленны. Бесцветный **фосфат $Ag_3(PO_4)_2$** хорошо растворим в воде в отличие от желтого плохорастворимого ортофосфата серебра (I).

Степень окисления +3

Катионсодержащие соли кислородсодержащих кислот элементов 11-й группы в степени окисления +3 известны лишь для золота. Они легко гидролизуются и восстанавливаются. В кристаллическом виде удалось выделить лишь **селенат $Au_2(SeO_4)_3$** (желтого цвета), который образуется при растворении золота в безводной селеновой кислоте (см. разд. 11.2). Вероятно, стабилизация золота(III) именно в селенате объясняется тем, что селеновая кислота является одной из самых сильных минеральных кислот (H_2SeO_4 сильнее серной кислоты, см. разд. 16.3.2.1). Очевидно, что селенат-ион SeO_4^{2-} слабо взаимодействует не только с H^+ (в селеновой кислоте), но и с другими катионами, в том числе с Au^{3+}, что и способствует стабильности Au^{III} в его «простой» соли $Au_2(SeO_4)_3$.

11.3.2. Галогениды

Некоторые свойства бинарных галогенидов элементов группы меди представлены в табл. 11.5, из которой следует, что для меди

характерны моно- и дигалогениды (за исключением не существующих CuF и CuI_2), для серебра — моногалогениды, а для золота — три- и моногалогениды. Менее устойчивые соединения с более высокими степенями окисления (+3 для меди, +2 и +3 для серебра, +5 и +7 для золота) — это лишь фториды (как уже отмечалось ранее, фторид-ионы стабилизируют элементы в высших степенях окисления).

Таблица 11.5 **Галогениды элементов 11-й группы**

Галогенид	Степень окисления		
	+1	+2	+3
Фторид	—	CuF_2, бесцветный, $T_{пл}$ = 950°C	CuF_3, красный
	AgF, бесцветный, $T_{пл}$ = 435°C	AgF_2, темно-коричневый, $T_{пл}$ = 690°C	AgF_3, красно-коричневый
	AuF (известен в газе)	—	AuF_3, оранжевый, $T_{разл}$ = 500°C
Хлорид	CuCl, бесцветный, $T_{пл}$ = 450°C	$CuCl_2$, темно-коричневый, $T_{пл}$ = 596°C	—
	AgCl, бесцветный, $T_{пл}$ = 457°C	—	—
	AuCl, светло-желтый $T_{разл}$ > 420°C	—	$AuCl_3$, красный, $T_{разл}$ = 150°C
Бромид	CuBr, бесцветный, $T_{пл}$ = 504°C	$CuBr_2$, черный, $T_{разл}$ = 290°C	—
	AgBr, желтоватый, $T_{пл}$ = 434°C	—	—
	AuBr, желтый	—	$AuBr_3$, коричневый, $T_{разл}$ = 100°C
Иодид	CuI, бесцветный, $T_{пл}$ = 605°C	—	—
	AgI, светло-желтый, $T_{разл}$ = 560°C	—	—
	AuI, светло-желтый	—	AuI_3, темно-зеленый, $T_{разл}$ = 20°C

11.3.2.1. Степень окисления +1

Моногалогениды меди CuX — бесцветные малорастворимые в воде соединения [$ПР_{CuCl} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$; $ПР_{CuBr} = 5 \cdot 10^{-9}$; $ПР_{CuI} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$], которые можно перевести в раствор путем превращения их в катионные или в анионные комплексы, например:

$$CuCl + 2NH_3 \cdot H_2O_{конц} = [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O,$$

$$CuCl + HCl_{конц} = H[CuCl_2],\ CuBr + 2HCl_{конц} = H[CuCl_2] + HBr$$

или

$$CuBr + HCl_{конц} = H[CuClBr],$$

или

$$2CuBr + 2HCl_{конц} = H[CuCl_2] + H[CuBr_2],$$

$$CuCl + KCl_{нас\ р\text{-}р} = K[CuCl_2].$$

Полученные бесцветные растворы на воздухе быстро окрашиваются (соответственно в синий или зеленый цвет) вследствие перехода Cu^+ в Cu^{2+} в результате окисления кислородом воздуха:

$$4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 12NH_3 + 6H_2O = 4[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4NH_4Cl$$

или

$$4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_4](OH)Cl,$$

или

$$4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 2[Cu(NH_3)_4]Cl_2,$$

$$4H[CuCl_2] + 8HCl + O_2 = 4H_2[CuCl_4] + 2H_2O,$$

или

$$4H[CuCl_2] + 4HCl + O_2 = 4H[CuCl_3] + 2H_2O.$$

Моногалогениды меди конгруэнтно переходят в расплав и кипят без разложения при температуре выше 1330°С. При нагревании они приобретают темную окраску за счет дополнительного эффекта поляризации: с повышением температуры увеличивается поляризуемость атомов меди и галогенов.

Углубление окраски с ростом поляризуемости контактирующих с атомами металла галогенов хорошо иллюстрируется на примере дигалогенидов меди, моногалогенидов серебра и тригалогенидов золота (см. табл. 11.5). Из этой таблицы также видно, что углубление окраски соединений происходит с увеличением степени окисления элемента-металла (вследствие усиления ковалентного характера химической связи в таких галогенидах).

Моногалогениды серебра AgX — плохо растворимые в воде (за исключением фторида) кристаллические соединения, причем их

растворимость (как и у моногалогенидов меди) уменьшается от хлорида к иодиду: $ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $ПР_{AgBr} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$; $ПР_{AgI} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$. Малорастворимые AgX можно перевести в раствор благодаря образованию комплексных катионов или анионов. Однако, в отличие от CuX, растворимость которых выше, аммиак полностью растворяет лишь хлорид серебра, частично — бромид и не растворяет иодид:

$$AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O_{конц} = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

Так, концентрация ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgI столь мала, что даже при высокой концентрации аммиака не удовлетворяется $K_{уст}$ $([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}7 \cdot 10^7$.

Иодид серебра легко растворяется в растворе тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, поскольку образующийся комплекс гораздо более устойчив ($K_{уст} = 2{,}9 \cdot 10^{13}$):

$$AgI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI$$

Это в еще большей мере относится к растворению в KCN, так как $K_{уст}$ $([Ag(CN)_2]^-) = 7{,}1 \cdot 10^{19}$.

Галогениды серебра(I), как и моногалогениды меди, заметно растворяются (особенно при нагревании) в концентрированных растворах галогеноводородных кислот и галогенидов ЩЭ:

$$AgX + HX_{конц} = H[AgX_2], \quad AgX + (ЩЭ)X = (ЩЭ)[AgX_2].$$

Возможно растворение AgX и в горячих концентрированных растворах нитрата серебра за счет образования катионных комплексов, например, $[Ag_2X]^+$, $[Ag_3X]^{2+}$:

$$AgX + AgNO_3 = [Ag_2X]NO_3, \quad AgX + 2AgNO_3 = [Ag_3X](NO_3)_2.$$

Значения $K_{уст}$ анионных $[AgX_2]^-$ и катионных комплексов $[Ag_2X]^+$ и $[Ag_3X]^{2+}$ растут при переходе от Cl^- к I^-. Это свидетельствует о преимущественно ковалентном характере взаимодействия серебра и галогенов в этих комплексах (при ионном характере связи устойчивость КС обратно пропорциональна радиусу лиганда, т. е. закономерность была бы обратной). Здесь же главную роль играет поляризуемость лиганда, а не его размеры.

Труднорастворимые галогениды серебра(I) под действием света распадаются на простые вещества, что используется в процессе «**серебряной фотографии**» (см. разд. 11.5.4).

Моногалогениды золота AuX — кристаллические (за исключением AuF, который известен только в газовой фазе) неустойчивые вещества, растворимость которых в воде еще ниже, чем у соответствующих моногалогенидов меди и серебра:

$ПР_{AuCl} = 2{,}0 \cdot 10^{-13}$, $ПР_{AuBr} = 5{,}0 \cdot 10^{-17}$, $ПР_{AuI} = 1{,}6 \cdot 10^{-23}$ Галогениды золота(I), как и такие же по составу соединения меди(I) и серебра(I), растворимы в концентрированных растворах HX и (ЩЭ)X благодаря образованию комплексных анионов $[AuX_2]^-$, $K_{уст}$ которых выше, чем у ионов $[CuX_2]^-$ и $[AgX_2]^-$.

При действии воды галогениды AuX гидролизуются и диспропорционируют с выделением осадка металлического золота, например:

$$3AuCl + H_2O = 2Au\downarrow + H[Au(OH)Cl_3].$$

Уже при слабом нагревании галогениды золота(I) разлагаются на простые вещества.

Галогениды меди(I) получают восстановлением соединений меди(II). Для синтеза CuCl к раствору $CuCl_2$ добавляют концентрированную соляную кислоту и металлическую медь. При нагревании проходит реакция

$$Cu + CuCl_2 + 2HCl_{конц} \xrightarrow{t^\circ} 2H[CuCl_2].$$

Устойчивость комплекса $[CuCl_2]^-$ невелика ($lg\beta_2 = 5{,}35$), а растворимость CuCl мала, поэтому разбавление раствора комплекса водой, понижающее концентрацию Cl^-, приводит к разрушению КС с выделением осадка CuCl:

$$H[CuCl_2] \xrightarrow{H_2O} HCl + CuCl\downarrow.$$

В качестве восстановителя меди(II) можно использовать сернистый газ, сульфит натрия, гидразингидрат, а вместо хлорида меди(II) — смесь сульфата меди(II) и хлорида натрия, например:

$$2CuSO_4 + 2NaCl + SO_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Галогениды CuBr и CuI можно получить, заменив хлорид натрия на бромид или иодид калия соответственно. При синтезе иодида меди(I) восстановителем меди(II) является иодид-ион, а SO_2, Na_2SO_3 или $Na_2S_2O_3$ добавляют для восстановления I_2, выделяющегося в осадок вместе с плохорастворимым CuI и загрязняющего его:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2\downarrow + 2K_2SO_4,$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Иодид CuI можно получить также путем длительного нагревания при 230°C смеси CuO с AlI_3 в вакуумированной запаянной ампуле. Продукт выделяют сублимацией в вакууме при 800°C.

Монофторид серебра получают упариванием растворов соединений серебра(I) в плавиковой кислоте.

Нерастворимые в воде моногалогениды серебра удобно синтезировать действием галогеноводородных кислот или их растворимых солей на нитрат серебра:

$$AgNO_3 + HX = AgX\downarrow + HNO_3,\ AgNO_3 + KX = AgX\downarrow + KNO_3.$$

Галогениды AgX получают, кроме того, взаимодействием простых веществ:

$$2Ag + X_2 = 2AgX.$$

Моногалогениды золота образуются при термолизе соответствующих тригалогенидов:

$$AuX_3 \xrightarrow{t^\circ} AuX + X_2.$$

Синтез хлорида золота(I) можно провести и с образованием на промежуточной стадии тетрахлорозолотой (золотохлористоводородной) кислоты $H[AuCl_4]$:

$$H[AuCl_4] \xrightarrow{t^\circ} AuCl + HCl + Cl_2.$$

Иодид золота(I) получают действием иодида калия на тетрахлорозолотую кислоту:

$$H[AuCl_4] + 3KI = AuI\downarrow + I_2 + HCl + 3KCl.$$

Кроме этого, моногалогениды золота можно синтезировать взаимодействием простых веществ при нагревании.

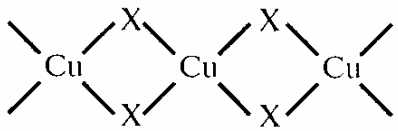
11.3.2.2. Степень окисления +2

Дигалогениды меди CuX_2 — кристаллические вещества, строение которых зависит от природы галогена.

Дифторид CuF_2 имеет искаженную структуру рутила (см. разд. 4.3.1.1) с координацией Cu^{2+} типа (4+2), причем четыре более прочные связи объединяют Cu и F в слои, представляющие собой четырехугольные плоские сетки.

Хлорид $CuCl_2$ и **бромид $CuBr_2$** построены по типу структуры CdI_2 (см. разд. 12.3.2.1). Плоские цепи упакованы параллельно друг другу и образуют слои, в которых атомы меди(II) соседствуют с двумя дополнительными атомами галогена, находящимися на

бóльших расстояниях и дополняющих координационный полиэдр меди до сильно искаженного октаэдра:



Иодид меди(II) получить не удалось: сильные восстановительные свойства иодид-ионов делают невозможным их сосуществование с ионами Cu^{2+}:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4.$$

Похожая картина — невозможность получения в водном растворе трииодида железа — уже рассматривалась в разд. 8—10.3.3.

Галогениды $CuCl_2$ и $CuBr_2$ хорошо растворимы в воде, дифторид растворяется хуже. Из растворов они выделяются в виде дигидратов синего (фторид), зеленого (хлорид) и коричневого (бромид) цветов. При разбавлении коричневого концентрированного раствора $CuCl_2$ его окраска меняется на зеленую, а затем на голубую вследствие образования нарастающего количества окрашенного в голубой цвет акваиона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Термическая устойчивость галогенидов меди(II) уменьшается от фторида к бромиду. Последний при небольшом нагревании в сухой атмосфере разлагается на бромид меди(I) и бром: $2CuBr_2 = 2CuBr + Br_2$.

С галогенидами ЩЭ дигалогениды меди образуют соединения, содержащие комплексные ионы $[CuX_3]^-$, $[CuX_4]^{2-}$ и др.

Из **дигалогенидов серебра** известен только **фторид серебра(II)** AgF_2 — темно-коричневое кристаллическое вещество со свойствами антиферромагнетика, у которого значение эффективного магнитного момента при комнатной температуре существенно ниже, чем чисто спиновое значение для атома с одним неспаренным электроном (в некоторых источниках указывают, что чистый AgF_2 бесцветен, а его реальная окраска объясняется примесями). Дифторид серебра можно использовать как источник атомного фтора:

$$AgF_2 \xrightarrow{t^\circ} AgF + [F].$$

Фторид серебра(II) является сильным окислителем и сильным фторирующим агентом, он способен перевести CCl_4 в CF_4.

Водой AgF_2 сразу разлагается с образованием AgF, HF и кислорода со значительным содержанием озона:

$$4AgF_2 + 2H_2O = 4AgF + 4HF + O_2\uparrow,$$
$$6AgF_2 + 3H_2O = 6AgF + 6HF + O_3\uparrow.$$

Для получения кристаллогидратов галогенидов меди(II) растворяют оксид, карбонат или основной карбонат меди(II) в соответствующих галогеноводородных кислотах с последующим концентрированием растворов CuX_2 для кристаллизации гидратированных солей.

Обезвоживание $CuF_2 \cdot 2H_2O$ или $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ проводят нагреванием в токе фтороводорода или хлороводорода соответственно, чтобы исключить гидролиз. Для получения безводного $CuCl_2$ используют также кипячение раствора $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в $SOCl_2$ с обратным холодильником:

$$SOCl_2 + H_2O \xrightarrow{t^\circ} SO_2\uparrow + 2HCl\uparrow.$$

Наконец, безводный $CuCl_2$ можно синтезировать взаимодействием ацетата меди(II) с ацетилхлоридом или хлороводородом в среде безводной («ледяной») уксусной кислоты в присутствии уксусного ангидрида:

$$Cu(CH_3COO)_2 + 2CH_3COCl = CuCl_2\downarrow + 2(CH_3CO)_2O,$$
$$Cu(CH_3COO)_2 + 2HCl = CuCl_2\downarrow + 2CH_3COOH.$$

Для получения $CuBr_2$ из ацетата меди(II) в качестве бромирующего агента используют ацетилбромид. Безводный бромид меди(II) можно также синтезировать упариванием в вакууме растворов, полученных взаимодействием оксида меди с раствором HBr или меди(0) с бромной водой. Бромид меди(II) получают, кроме того, из хлорида меди(II) смешением с рассчитанным количеством BBr_3:

$$3CuCl_2 + 2BBr_3 = 3CuBr_2 + 2BCl_3.$$

Трихлорид бора легко удаляется, так как имеет низкую температуру кипения, и бромид меди(II) получается очень чистым.

Дифторид серебра AgF_2 образуется при действии фтора на серебро или AgF. **Дигалогениды золота** неизвестны.

11.3.2.3. Степень окисления +3

Из **тригалогенидов меди** и **серебра** известны только **трифториды**: медь(III) и серебро(III) — слишком сильные окислители, чтобы сосуществовать с ионами хлора, брома и иода. Даже фториды очень неустойчивы, например, **трифторид серебра(III) AgF_3** — диамагнитное соединение, уже при слабом нагревании переходит в AgF_2:

$$2AgF_3 \xrightarrow{200^\circ C} 2AgF_2 + F_2.$$

Тригалогениды золота AuX_3 — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (за исключением иодида). При нагревании они распадаются, причем их $T_{разл}$ понижается к AuI_3, который неустойчив уже при комнатной температуре:

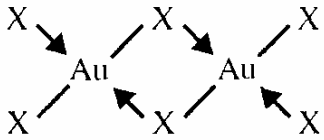
$$AuX_3 \xrightarrow{t^\circ} AuX + X_2.$$

Взаимодействуя с галогеноводородными кислотами и их солями, галогениды золота(III) стабилизируются, переходя в комплексы $[AuX_4]^-$.

Фторид золота(III) водой полностью гидролизуется. **Хлорид золота(III)** при растворении в воде образует **моногидроксотрихлорозолотую кислоту**:

$$AuCl_3 + H_2O = H[Au(OH)Cl_3].$$

Кристаллы AuF_3 имеют уникальную спиральную (цепочечную) структуру, образованную планарными группами AuF_4, сочлененными через цис-атомы фтора. Длины связей Au—F в цепях составляют 1,91 (концевая связь) и 2,04Å (мостиковая связь), а угол AuFAu = 116°. Более слабые связи длиной 2,69Å завершают октаэдрические группировки вокруг атомов золота(III). **Остальные тригалогениды золота** в кристаллическом и парообразном состояниях представляют собой плоские димеры:



Для Au_2Cl_6 длины связей Au—Cl составляют 2,24 и 2,34Å (мостиковая связь), углы $Cl_{конц}AuCl_{конц}$ = 90°, $Cl_{мост}AuCl_{мост}$ = 86°.

Трифторид меди получают из фторидных комплексов меди(III) действием плавиковой кислоты при низких температурах.

Трифторид AgF_3 можно синтезировать низкотемпературным фторированием AgF с использованием сильнейшего окислителя — дифторида криптона KrF_2:

$$AgF + KF_2 \xrightarrow{0^\circ C} AgF_3 + Kr.$$

Выход AgF_3 сравнительно невысок из-за неблагоприятных кинетических факторов. Более успешным оказался метод, использующий дифторид дикислорода в качестве фторокислителя:

$$Ag + O_2F_2 \xrightarrow{-90^\circ C} [O_2^+][AgF_4^-] \xrightarrow{+60^\circ C} AgF_3 \xrightarrow{+150^\circ C} Ag + AgF_2.$$

Интервал стабильности AgF_3 составляет около 100°C, однако с использованием молекулярного фтора в качестве фторокислителя

можно получить лишь фторид серебра(II), но не серебра (III), поскольку фторирование молекулярным фтором требует более высоких температур для атомизации фтора, чем это может выдержать AgF_3. При этих температурах AgF_3 нестабилен и переходит в AgF_2. В отличие от F_2 такие фторокислители, как KrF_2 и O_2F_2, являются источниками атомов фтора при относительно низкой температуре, когда AgF_3 еще устойчив, поэтому синтез AgF_3 с их помощью является успешным (аналогичные условия используются при синтезе высших фторидов РЗЭ).

Тригалогениды золота (кроме AuI_3) получают прямым синтезом, но при более низкой температуре, чем в случае моногалогенидов. Малорастворимый в воде **иодид золота(III)** можно синтезировать по обменной реакции $AuCl_3$ с иодидами ЩЭ.

11.3.2.4. Высшие степени окисления

Пентафторид золота AuF_5 представляет собой желто-коричневое вещество, чрезвычайно легко гидролизующееся на влажном воздухе и обладающее свойствами сильнейшего окислителя. Органические вещества воспламеняются под действием AuF_5. Попадая в воду, AuF_5 разлагает ее, подобно молекулярному фтору. Из-за высокой химической активности AuF_5 при работе с ним приходится применять аппаратуру из фторопласта.

Согласно данным мессбауэровской и колебательной спектроскопии структуру AuF_5 составляют искаженные октаэдры $[AuF_6]$, соединенные друг с другом в бесконечные цепи мостиковыми атомами фтора, находящимися друг к другу в цис-положении (аналогичное строение имеют пентафториды сурьмы и ванадия). В результате возникают бесконечные цепи $—F—AuF_4—F—AuF_4—$, состоящие из закрученных в спираль искаженных октаэдров $[AuF_6]$. В газовой фазе над AuF_5 при 70—110°С масс-спектрометрически обнаружены тримеры Au_3F_{15}, Au_3F_{13} и димеры Au_2F_{10}. Присутствие в паре полимерных осколков подтверждает полимерное строение твердого AuF_5.

Гептафторид золота AuF_7 — летучее кристаллическое вещество (при — 196°С), достаточно устойчивое в вакууме. При комнатной температуре гептафторид золота заметно разлагается, выше 100°С — быстро: $AuF_7 = AuF_5 + F_2$.

В продуктах гидролиза AuF_7 обнаружены оксид золота(III) и золото в нулевой степени окисления.

Пентафторид золота получен действием на золотую фольгу раствора KrF_2 в безводном HF при 0—20°С с последующим осторож-

ным разложением образующегося на первой стадии $[KrF^+][AuF_6^-]$ в динамическом вакууме при 40—60°С:

$$2Au + 7KrF_2 \xrightarrow{HF} 2[KrF^+][AuF_6^-] + 5Kr,$$

$$[KrF^+][AuF_6^-] \xrightarrow{\text{Вакуум}} AuF_5 + Kr + F_2.$$

Гептафторид золота удалось синтезировать путем взаимодействия атомов фтора с твердым AuF_5. Первоначально образующийся при этом газообразный фторид золота(VI) быстро диспропорционирует:

$$2AuF_6 = AuF_7 + AuF_5.$$

Выход фторида золота(VII) очень низок. Тем не менее состав AuF_7 доказан элементным анализом, определением молекулярной массы по плотности пара, а степень окисления +7 установлена иодометрически.

11.3.3. Другие бинарные соединения

11.3.3.1. Халькогениды

Элементы группы меди образуют с халькогенами соединения различного состава. Прежде всего это **сульфиды**: темно-серый Cu_2S, черные CuS, Ag_2S и Au_2S_3, коричнево-черный Au_2S. Все они плохо растворимы в воде. Сульфиды серебра и меди встречаются в природе. Известно соединение, состав которого отвечает формуле $Cu_{2-x}S$, где $x = 0{,}0 \div 0{,}2$. Структура сульфидов меди сложна. При нагревании в вакууме CuS разлагается на Cu_2S и S, а сульфиды золота — на простые вещества.

Сульфиды меди и серебра можно получить при нагревании смесей простых веществ. Кроме того, CuS и Ag_2S осаждаются сероводородом из растворов соответственно солей меди(II) и серебра(I). Восстановлением сульфида меди(II) смесью водорода и H_2S при нагревании получают очень чистый Cu_2S.

Для синтеза сульфида золота(I) готовят концентрированный раствор $K[Au(CN)_2]$, насыщают его газообразным сероводородом, затем добавляют соляную кислоту и кипятят полученный раствор до выпадения осадка сульфида:

$$2K[Au(CN)_2] + H_2S + 2HCl \xrightarrow{t^\circ} Au_2S\downarrow + 2KCl + 4HCN.$$

Сульфид золота(III) можно получить пропусканием H_2S над $Li[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ при низкой температуре с последующей экстракцией продукта спиртом:

$$2Li[AuCl_4] + 3H_2S = Au_2S_3\downarrow + 6HCl + 2LiCl.$$

Сульфид Au_2S_3 синтезируют также взаимодействием раствора $H[AuCl_4]$ с H_2S при низкой температуре:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2S = Au_2S_3\downarrow + 8HCl.$$

Для меди и серебра получены **селениды** и **теллуриды** состава $Э_2Z$ (Z — селен, теллур), для золота — Au_2Se_3 и $AuTe_2$.

11.3.3.2. Нитриды и фосфиды

Нитрид меди(I) Cu_3N — соединение зеленого цвета, разлагающееся на простые вещества при 300°С. Его синтезируют нагреванием при 280°С фторида или оксида меди(II) в токе аммиака:

$$6CuF_2 + 4NH_3 = 2Cu_3N + N_2 + 12HF,$$

$$6CuO + 4NH_3 = 2Cu_3N + N_2 + 6H_2O.$$

Нитрид серебра(I) Ag_3N окрашен в черный или коричневый цвет, разлагается со взрывом даже во влажном состоянии. Его получают действием аммиачного раствора Ag_2O на большой избыток (по объему) абсолютного (безводного) спирта с последующим многократным промыванием выпавшего осадка спиртом:

$$3[Ag(NH_3)_2]OH = Ag_3N\downarrow + 3H_2O + 5NH_3.$$

Элементы группы меди образуют **фосфиды** Cu_3P и Au_2P_3 с металлической проводимостью, а также CuP_2 и AgP_2, проявляющие свойства полупроводников.

11.3.3.3. Карбиды

Коричнево-красный **Cu_2C_2**, белый **Ag_2C_2** и желтый **Au_2C_2** в воде практически нерастворимы, а в сухом состоянии **взрывоопасны**. Они являются **ацетиленидами**, в которых атомы элементов-металлов, наряду с σ-связями Э—С, образуют π-акцепторные связи с тройной связью ацетилена, что приводит к образованию полимерных продуктов. Известен также ацетиленид меди(II) состава CuC_2.

Получают карбиды $Э_2C_2$ действием ацетилена на растворы аммиачных комплексов меди(I) и серебра(I) или на раствор тиосульфатного комплекса золота(I).

11.3.3.4. Гидриды

Из элементов 11-й группы только для меди(I) известен **гидрид** ЭН. Он имеет красно-коричневую окраску, обладает восстановительными свойствами, неустойчив и разлагается при 60°С:

$$2CuH = 2Cu + H_2.$$

Гидрид меди можно получить взаимодействием раствора сульфата меди и гипофосфита натрия в серной кислоте при 50°С:

$$4CuSO_4 + 3NaH_2PO_2 + 6H_2O = 4CuH\downarrow + 3H_3PO_4 + \\ + H_2SO_4 + 3NaHSO_4$$

или

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 4CuH\downarrow + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4.$$

Другой способ синтеза заключается во взаимодействии иодида меди(I) с тетрагидридоалюминатом лития в смеси эфира, пиридина и тетрагидрофурана:

$$4CuI + LiAlH_4 = LiI + AlI_3 + 4CuH\downarrow.$$

11.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 11-й группы

Комплексообразование весьма характерно для элементов 11-й группы и во многих случаях стабилизирует их в неустойчивых степенях окисления.

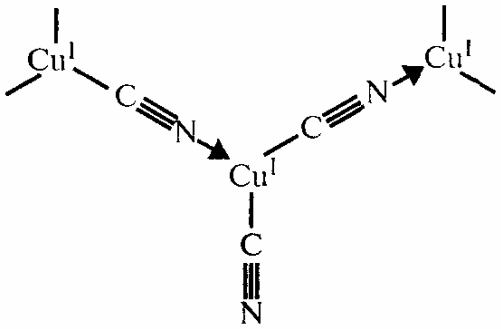
11.4.1. Комплексные соединения $Э^I$

Для элементов группы меди в степени окисления +1, имеющих замкнутую электронную оболочку $(n-1)d^{10}$, можно прогнозировать существование неокрашенных, диамагнитных КС, образованных (согласно МВС) за счет донорно-акцепторного взаимодействия электронных пар лигандов со свободными *внешними ns-, np- и nd-орбиталями центрального атома*. Это предполагает невысокую термодинамическую и кинетическую устойчивость этих комплексов.

Известны галогенидные $[ЭX_2]^-$, аммиачные $[Э(NH_3)_2]^+$, тиосульфатные $[Э(S_2O_3)_2]^{3-}$ КС всех элементов группы меди в степени окисления +1. Они не окрашены, имеют линейное строение (*sp*-гибридизация орбиталей центрального иона, КЧ = 2), различаются по устойчивости. Относительно малостабильные комплексы меди(I) при стоянии их растворов на воздухе быстро окисляются (см. разд. 11.3.2.1). Это позволяет использовать, например $[Cu(NH_3)_2]^+$, для

очистки азота и благородных газов от примеси кислорода путем барботирования газов через раствор комплекса.

Значительно большей устойчивостью обладают цианидные $[Э(CN)_2]^-$ комплексы, так, $lg\beta_2([Cu(NH_3)_2]^+) = 10{,}9$; $lg\beta_2([Cu(S_2O_3)_2]^{3-}) = 12{,}3$; $lg\beta_2([Cu(CN)_2]^-) = 24{,}0$. В отличие от производных **серебра** и **золота**, имеющих **линейное строение**, **дицианокупрат(I)** представляет собой **полимер со спиральной структурой**, где КЧ меди(I) равно 3 за счет бидентатности ионов CN^-:



Для неорганического синтеза представляют интерес **карбонильные комплексы Cu^I**. Так, водные растворы, содержащие комплексы $[Cu(NH_3)_2]^+$ или $[CuCl_2]^-$, поглощают оксид углерода(II) с образованием смешанно-лигандных КС, например:

$$H[CuCl_2] + CO \rightleftarrows [CuCOCl] + HCl.$$

По-видимому, КЧ центрального иона в этих комплексах равно 3; в частности, так построен кристаллический комплекс состава $[Cu_2(CO)_2(\mu\text{-}Cl)_2] \cdot 4H_2O$, содержащий мостиковые атомы хлора.

Нагревание или подкисление раствора $[Cu(NH_3)_2]^+$, поглотившего CO, приводит к количественной регенерации CO, что можно использовать для очистки и выделения оксида углерода(II). При нагревании хлорокарбонильного комплекса также выделяется CO.

Известны и КС с числом лигандов, отличающимся от двух. Для меди(I) — это комплексы $[ЭL]^-$, где $L = SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$; $[ЭL_3]^{n-}$, где $L = SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-; $[ЭL_4]^{3-}$, где $L = CN^-$, SCN^-. Для серебра(I) известны роданидные комплексы $[Ag(SCN)_n]^{(n-1)-}$, где $n = 2, 3, 4, 6$; нитритные, включающие 2 и 6 лигандов, а также $M^{II}[AgF_3]$, где M^{II} =Mg, Mn, Co, Ni.

11.4.2. Комплексные соединения $Э^{II}$

Среди КС элементов 11-й группы степень окисления +2 характерна главным образом для меди.

Медь(II) является сильным комплексообразователем: известны КС меди(II) со многими сотнями различных лигандов. Благодаря подвижной электронной оболочке, медь(II) проявляет разнообразные типы координации. В зависимости от природы лиганда

связь меди (II) с лигандом бывает в той или иной мере ионной или ковалентной, а устойчивость комплексов варьируется в широких пределах.

Самый обычный по строению и всем знакомый комплекс меди(II) — гексааквaион $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, в виде которого медь(II) присутствует в водных растворах своих солей. Комплекс $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ придает растворам голубое окрашивание (широкая полоса поглощения при 800 нм); он имеет строение искаженного октаэдра — *в соответствии с эффектом Яна—Теллера, характерным для конфигурации* d^9, связи Cu^{2+} с H_2O в аксиальном направлении существенно ослаблены. Ян—Теллеровское искажение октаэдрической координации в комплексах меди(II) усиливается, когда сила лиганда возрастает — больше становится энергетический выигрыш от понижения симметрии координационного полиэдра в результате снятия вырождения с e_g и t_{2g}-орбиталей. Поэтому чем сильнее лиганд, тем больше склонность комплексов меди(II) к тетрагональному искажению октаэдра вплоть до превращения его в квадрат или в сплющенный тетраэдр.

Примером могут служить комплексные аммиакаты меди(II), образующиеся в водных растворах в результате постепенного замещения H_2O в гексааквaионе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ на молекулы NH_3. Оказалось, что замещение происходит быстро только до тех пор, пока не образуется тетрааммиакат меди(II) $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$. Дальнейшее присоединение NH_3 к Cu^{2+} невыгодно, потому что энергия системы в целом ниже, если на невыгодной аксиальной координате располагается лиганд более слабого поля (вода) или если его вообще там нет. В аммиачном комплексе меди(II) состава $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$ связь двух не замещенных аммиаком молекул H_2O с ионом Cu^{2+} настолько слаба (слабее, чем в гексааквaионе $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$), что существованием этой связи можно пренебречь. Поэтому состав тетрааммиаката меди(II) обычно изображают формулой $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Усиление интенсивности окраски растворов, содержащих медь(II), при замещении H_2O в координационной сфере Cu^{2+} на другие лиганды часто объясняют коротковолновым смещением в электронном спектре при замене лиганда слабого поля на более сильный лиганд. Однако усиление окраски обычно связано не с изменением области спектра, в которой вещество поглощает, а с увеличением коэффициента поглощения. Рост последнего происходит, если изменение состава и строения комплекса приводит к снятию запрета с электронных переходов. Кроме того, в аммиакате меди(II) благодаря «мягкости» аммиачного азота связь центрального иона с лигандом значительно более ковалентна, чем в аквакомплексе. Значит, в аммиакате имеет место в какой-то мере перенос заряда с лиганда на катион, а это тоже снимает запрет на перенос электронов и резко увеличивает интенсивность окраски.

Существует множество доказательств того, что при комплексообразовании меди(II) проявляется эффект Яна—Теллера. Резкое ослабление связи Cu^{2+} с 5-м и 6-м монодентатными лигандами доказано, в частности, для аммиакатов. Так, методом спектрофотометрии зафиксировано поглощение в водном растворе комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при 600 нм. Смещение полосы поглощения в сторону корот-

ких волн по сравнению с электронным спектром акваиона (на 200 нм) свидетельствует об увеличении энергии связи Cu^{2+} — лиганд в аммиачном комплексе по сравнению с акваионом. Однако попытка ввести в комплекс 5-ю и 6-ю молекулы NH_3 опять вызывает длинноволновый сдвиг полосы поглощения, что свидетельствует об ослаблении связи металл—лиганд и подтверждает наличие эффекта Яна—Теллера.

С позиции ТКП энергетическое состояние комплекса $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ представлено на рис. 11.3.

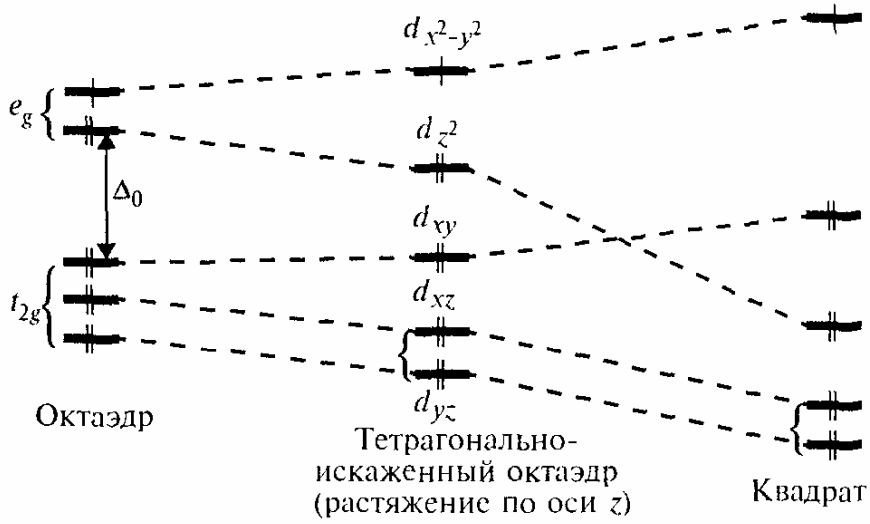


Рис. 11.3. Диаграмма расщепления *d*-орбиталей в октаэдрическом комплексе

Поскольку H_2O — лиганд слабого поля, тетрагональное искажение координационного полиэдра здесь слабое. Однако замена H_2O на лиганды сильного поля, например CN^-, резко увеличивает расщепление, и энергетически выгодным становится переход к квадратной координации. Система в целом теряет возможность координировать два из шести лигандов координационного полиэдра, но это «выгодная потеря», так как оставшиеся четыре лиганда сильно понижают энергию системы благодаря большой энергии расщепления и образуют прочную связь с Cu^{2+}.

В ТКП прямо не обсуждается образование ковалентных связей металл—лиганд. Однако классификация лигандов на сильные и слабые (спектрохимический ряд) косвенно учитывает этот фактор, поскольку именно благодаря способности к π-дативному взаимодействию с центральным атомом лиганды сильного поля типа CN^- и CO образуют комплексы высокой устойчивости.

Схема распределения электронов по МО аквакомплекса меди (II) представлена на рис. 11.4. Как видно из рисунка, в целом энергия системы понижается, поскольку основная часть электронов оказывается на связывающих орбиталях (12 электронов), расположенных достаточно низко; электроны Cu^{2+}, расположенные на *d*-орбиталях π-симметрии, не изменяют энергии, и только 3 электрона повышают свою энергию, размещаясь на энергетически невыгодных разрыхляющих $4\sigma^*$-МО.

Используемый здесь упрощенный вариант ММО не дает ответа на вопрос о соотношении ковалентного и ионного вкладов в химическую связь $Cu^{2+} - 6H_2O$. Однако, судя по разнице в энергиях перекрывающихся АО Cu^{2+} и МО H_2O, ионный вклад в эту связь должен быть значительным. Ковалентный вклад в химическую связь металл—лиганд в акваионе и других комплексах меди(II) также должен быть существенным. Подтверждением этого может служить тот факт, что термодинамическая стабильность комплексов Cu^{II} всегда намного выше, чем комплек-

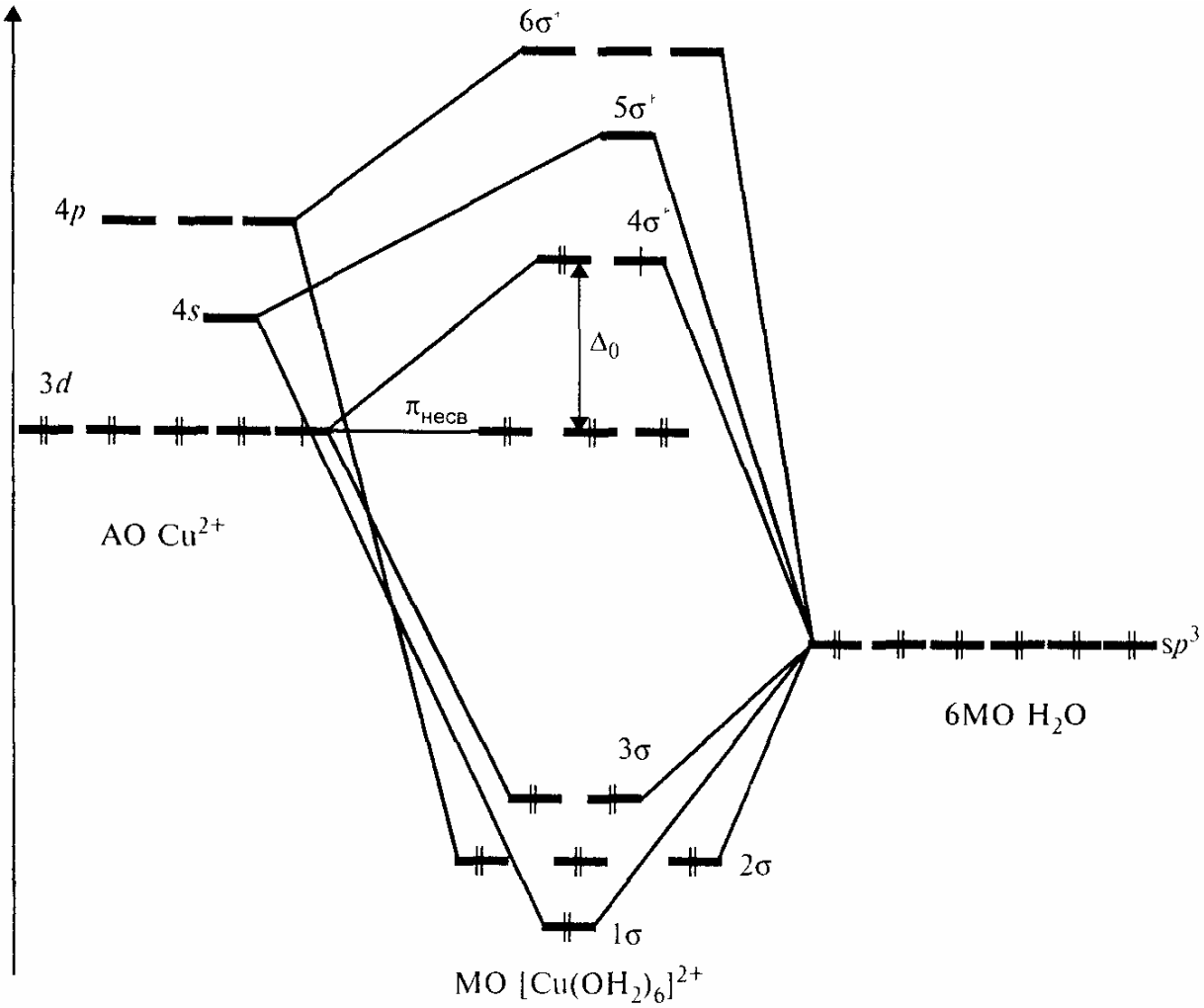
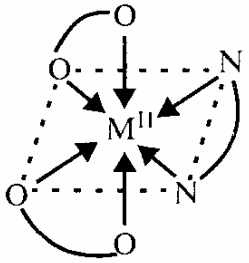


Рис. 11.4. Энергетическая диаграмма МО комплекса $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$

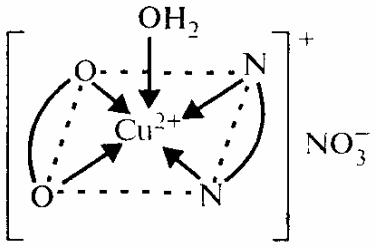
сов, образованных равнозарядными катионами металлов с 8-электронной оболочкой. Так, например, этилендиаминтетраацетаты Cu^{2+} и Mg^{2+} имеют константы устойчивости, различающиеся на 10 порядков: $\lg K_{уст}([Cu(ЭДТА)]^{2-}) = 18{,}8$; $\lg K_{уст}([Mg(ЭДТА)]^{2-}) = 8{,}8$, хотя радиусы ионов Cu^{2+} и Mg^{2+} очень близки: для октаэдрической координации они равны 0,73 и 0,72А соответственно. Если ионная составляющая, определяемая зарядом и радиусом ионов в комплексах $[Cu(ЭДТА)]^{2-}$ и $[Mg(ЭДТА)]^{2-}$, т. е. в комплексах одинакового состава и близкого строения, примерно одинакова, то ковалентная составляющая резко различна. Очевидно, что поляризационная «податливость» иона Cu^{2+}, объясняющаяся наличием почти сформированной 18-электронной оболочки, приводит к существенному искажению электронной системы по сравнению с таковой у Mg^{2+} в комплексах. По-видимому, подвижность электронов меди(II) способствует более сильному перекрыванию орбиталей центрального иона и лиганда, чем в системе с Mg^{2+}, а это способствует образованию прочных донорно-акцепторных и π-дативных связей

Для **хелатных комплексов Cu^{II}**, так же как и для нехелатных, характерно стремление ограничиться координацией четырех, максимум пяти донорных атомов.

Как правило, понижение КЧ меди(II), по сравнению с соседними по периоду элементами-металлами в той же степени окисления, не связано со стерическими затруднениями. Так, если ра-



XXXVIII



XXXIX

диус иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении составляет 0,73Å, то для Co^{2+} и Ni^{2+} это значение равно соответственно 0,74 и 0,69Å, что очень близко. Вместе с тем различия в составе и строении комплексов Cu^{II}, Co^{II} и Ni^{II} очень существенны. Примером могут быть их разнолигандные КС, содержащие хелатные ацетилацетонатные и *о*-фенантролиновые циклы. Октаэдрические комплексы $Co(AcAc)_2 \cdot phen$ и $Ni(AcAc)_2 \cdot phen$ имеют строение XXXVIII (показаны только донорные атомы лиганда, а дугами обозначены хелатные циклы — шестичленные для ацетилацетонат-иона, пятичленные — для *о*-фенантролина).

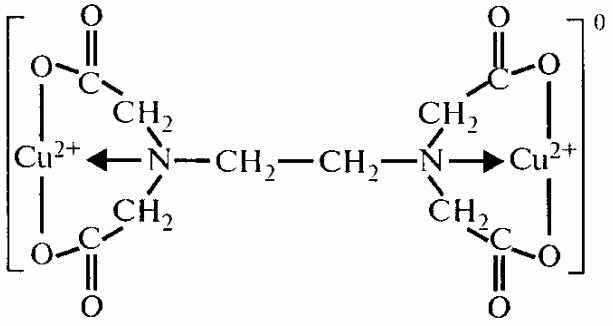
В аналогичных экспериментальных условиях медь(II) образует комплекс состава $[Cu(AcAc) \cdot phen \cdot (OH_2)]^+NO_3^-$, в котором донорные атомы фенантролина и ацетилацетонатного лиганда располагаются в вершинах плоского квадрата, а координационную сферу Cu^{2+} дополняет молекула H_2O (XXXIX).

Таким образом, координационным полиэдром меди(II) в этом соединении является тетрагональная пирамида, т. е. КЧ центрального атома равно 5, а не 6, как в комплексах двухвалентных кобальта и никеля.

Собственно бисацетилацетонат меди $[Cu(AcAc)_2]$ существует, но он имеет мономерное квадратное строение в отличие от $[Co(AcAc)_2]_4$ и $[Ni(AcAc)_2]_3$, где координационная сфера кобальта и никеля достраивается до октаэдра путем олигомеризации (см. разд. 8—10.4.1).

Октаэдрические комплексы меди(II) все же иногда образуются, и это не только упомянутый выше гексааквaион $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, но и большое число других комплексов меди(II) с лигандами слабого поля. Октаэдрическое строение имеет, например, этилендиаминтетраацетат состава $Na_2[Cu(ЭДТА)] \cdot 3H_2O$, в котором комплексон замыкает пять пятичленных хелатных циклов — один этилендиаминовый и четыре «глициновых», образуя вокруг иона Cu^{2+} координационный полиэдр, состоящий из двух атомов азота и четырех атомов кислорода карбоксильных групп.

Интересно, что 1 молекула комплексона $H_4(ЭДТА)$ может связать в комплексонат 2 атома меди(II). В этом случае этилендиаминовый хелатный цикл размыкается, и возникает «гантельная»



XL

структура, в которой оба атома меди(II) занимают равноценное положение (XL).

Координационная сфера двух атомов меди(II) в XL не является насыщенной; в действительности она дополняется за счет координации H_2O и кислорода карбоксильной группы соседней молекулы $[Cu_2(ЭДТА)]\cdot 4H_2O$; таким образом, КЧ каждого атома Cu^{II} в этом комплексонате становится равным 5 (координационный полиэдр — тетрагональная пирамида).

Координация лигандов ионом меди(II) иногда зависит не только от силы поля лигандов, но и от природы внешнесферных катионов. Так, среди комплексов $M^{I}_2 M^{II}[Cu(NO_2)_6]$, где M^{I} = K, Rb, Tl, M^{II} = Ca, Cr, Ba,Pb, у низкотемпературной модификации со ЩЗЭ во внешней сфере обнаружена обычная структура координационного полиэдра — **вытянутый октаэдр** (две аксиальные связи Cu — лиганд длиннее четырех экваториальных). В комплексе с M^{II} = Pb координационный полиэдр, напротив, имеет форму **сплющенного октаэдра** (аксиальные связи короче экваториальных). Различия в строении этих комплексов обусловлены большей, чем у Cu^{2+}, поляризующей способностью иона Pb^{2+}; она приводит к большему искажению кислородной координационной сферы, чем в случае более жестких внешнесферных ионов $ЩЗЭ^{2+}$. В высокотемпературной модификации этих соединений атом меди окружают шесть равноудаленных атомов азота.

Координационная сфера меди(II) в виде **сплющенного тетраэдра** зафиксирована также в галогенидных комплексах $Cs_2[CuX_4]$, где X = = Cl, Br, в виде **тригональной бипирамиды** — в $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$.

Нететрагональное (ромбическое) искажение комплекса $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ обнаружено в соли $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, где наблюдаются три различных расстояния медь—кислород (1,96; 2,10 и 2,22Å).

На примере соединений меди(II) легко убедиться в *меньшей устойчивости двойных солей по сравнению с «истинными» комплексами.* Так, при взаимодействии раствора сульфата меди (II) с раствором

аммиака и добавлении спирта выкристаллизовывается КС — сульфат тетраамминмеди(II):

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4.$$

Этот комплекс легко разрушается сероводородом из-за образования малорастворимого сульфида CuS ($ПР = 6{,}3 \cdot 10^{-36}$):

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2S = CuS\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2S,$$

но он вполне устойчив к действию щелочи, поскольку гидроксид $Cu(OH)_2$ значительно более растворим ($ПР = 2{,}2 \cdot 10^{-20}$), чем сульфид меди.

В то же время из раствора, содержащего эквивалентные количества сульфатов меди и аммония, кристаллизуется двойная соль:

$$CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = (NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O.$$

Это соединение можно разрушить не только сероводородом, но и щелочью. Действительно, из водного раствора этой соли при добавлении щелочи сразу осаждается гидроксид меди(II), так как двойная соль в растворе полностью диссоциирует на NH_4^+, Cu^{2+} и SO_4^{2-}, в отличие от значительно более прочного аммиаката меди.

Очень устойчив **цианидный комплекс меди(II) $K_2[Cu(CN)_4]$**, из растворов которого не осаждается не только гидроксид, но и сульфид меди. Комплексные соединения меди(II), в которых лигандами являются анионы ортоиодной и ортотеллуровой кислот: $Na_6[Cu(HIO_6)_2] \cdot 13H_2O$, $Ba_2[Cu(TeO_6)]$, $Na_4H_2[Cu(H_2TeO_6)_2]$, также отличаются высокой устойчивостью.

Серебро(II) образует **фторидные комплексы**: (ЩЭ)$[AgF_3]$, $(ЩЭ)_2[AgF_4]$ и (ЩЗЭ)$[AgF_4]$ с квадратным анионом (ЩЭ = K, Rb, Cs), а также комплекс $Ba_2[AgF_6]$. Кроме того, получены комплексы серебра(II) с дипиридилом и фенантролином, содержащие пероксодисульфатный анион на внешней сфере: $[Ag(dipy)]S_2O_8$; $[Ag(phen)]S_2O_8$.

Измеренный магнитный момент комплексов Ag^{II}, близкий к рассчитанному для d^9-электронной конфигурации (около 2 м.Б.), подтверждает степень окисления +2 у серебра.

Золото(II) не образует комплексов. Вследствие высокой подвижности валентных электронов у золота наблюдаются сильно выраженные эффекты Яна—Теллера и дополнительной поляризации. В результате двухзарядный катион золота, имея $5d^9$-электронную конфигурацию, образовывал бы в КС настолько сильно вытянутый координационный октаэдр (расщепление d-орбиталей у золота примерно на 80% больше, чем у меди), что энергетически более выгодным стало бы перераспределение электронной плотности, т. е. диспропорционирование $2Au^{2+} = Au^+ + Au^{3+}$.

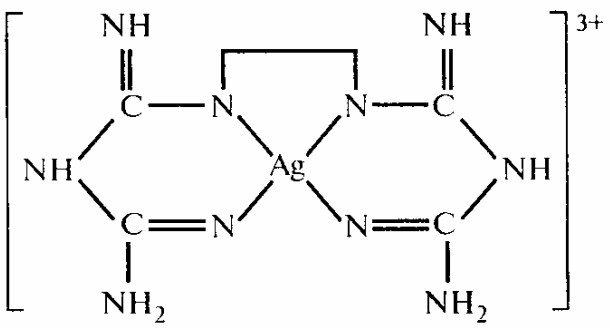
11.4.3. Комплексные соединения $Э^{III}$

Медь(III) является сильным комплексообразователем, что легко объяснить, если учесть высокий эффективный заряд на катионе Cu^{3+} и удобную для образования квадратных низкоспиновых комплексов электронную конфигурацию $3d^8$ (катионы Cu^{3+} и Ni^{2+} изоэлектронны). Однако стабилизация валентного состояния Cu^{III} происходит только тогда, когда лиганд способен противостоять сильному окислительному действию меди. Как всегда в таких случаях, преимущество имеют кислород и фтор, а иногда азотдонорные лиганды. Например, описаны диамагнитные комплексы состава $Na_5[Cu(HIO_6)_2] \cdot 3{,}8H_2O$, $Na_5[Cu(H_2TeO_6)_2] \cdot 11{,}5H_2O$, $Cs[CuF_4]$, содержащие квадратный анионный комплекс, и парамагнитный фторид $Cs_3[CuF_6]$, содержащий анионный комплекс октаэдрического строения. Периодатные и теллуратные соединения Cu^{III} проявляют сильное окислительное действие в кислой среде, выделяя кислород и переходя в производные Cu^{II}.

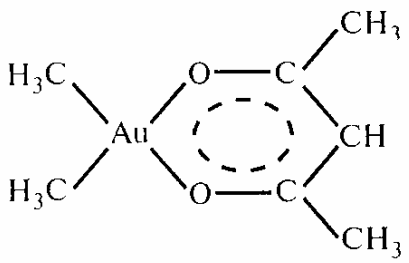
В структуре комплексов меди(III) с периодатными и теллуратными лигандами имеются две октаэдрические группы (HIO_6 или H_2TeO_6), связанные друг с другом посредством атома меди (по две связи Cu—O с каждым октаэдром). Пятая связь образуется с молекулой воды, находящейся в вершине тетрагональной пирамиды — координационного полиэдра меди(III).

Серебро(III), как и медь(III), стабилизируется в КС с лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию Ag^{III}. Это диамагнитные комплексы $K_5[Ag(HIO_6)_2] \cdot 10H_2O$, $Na_5[Ag(H_2TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$, структура которых, видимо, аналогична структуре таких же по стехиометрии соединений Cu^{III}, и сильно гигроскопичные $K[AgF_4]$ и $Cs[AgF_4]$ с квадратной конфигурацией аниона.

Известны и комплексные соединения Ag^{III} с N-донорными лигандами, например образующийся в водных растворах в присутствии пероксодисульфата калия комплекс с этилендибигуанидином (XLI).



XLI



XLII

Комплексы золота(III) широко используются на практике, так как они более устойчивы в термическом и окислительно-восстановительном отношении, чем простые соли, которые к тому же сильно гидролизуются в растворе.

Самым доступным КС золота(III) является **золотохлористоводородная (тетрахлорозолотая) кислота $H[AuCl_4]$**. Известны ее бромидный и иодидный аналоги. Выделены светло-желтые кристаллы $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, разлагающиеся выше 120°С на хлорид золота(III), хлороводород и воду. Получены соли этой кислоты $(ЩЭ)[AuCl_4]$, причем соединение цезия мало растворимо в воде. Анион этих комплексов (как и бромидных производных) представляет собой квадрат. Известны также комплексные фториды $(ЩЭ)[AuF_4]$, сульфаты $(ЩЭ)[Au(SO_4)_2]$, нитраты $(ЩЭ)[Au(NO_3)_4]$, ацетаты $(ЩЭ)[Au(CH_3COO)_4]$ и др.

Как для Cu^{III} и Ag^{III}, так и для золота(III) получены периодатные и теллуратные комплексы — $Na_5[Au(HIO_6)_2] \cdot 3{,}5H_2O$ и $Na_5[Au(H_2TeO_6)_2] \cdot 12H_2O$.

Очень высокую устойчивость имеют роданидные $H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$, $K[Au(SCN)_4]$ и цианидные $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $K[Au(CN)_4]$ комплексные соединения золота(III): $K_{уст}$ $([Au(SCN)_4]^-) = 10^{42}$, $K_{уст}$ $([Au(CN)_4]^-) = 10^{56}$.

Известно большое число комплексов Au^{III} с органическими кислород- и азотдонорными лигандами; описан, например, смешанно-лигандный фенантролиновый комплекс $[Au(phen)Cl_2]Cl$, комплекс с пиридином $[Au(py)_2Cl_2]Cl$ и др.

Существуют также смешанно-лигандные КС, представляющие собой производные диметилзолота и β-дикетонов. Например, известен ацетилацетонат диметилзолота $(CH_3)_2Au(AcAc)_2$ (XLII), который можно рассматривать как производное МОС — триметилзолота $Au(CH_3)_3$ (см. разд. 11.4.5), где один метильный радикал замещен на шестичленный хелатный цикл, образованный ацетилацетонат-ионом.

Это соединение переходит в газовую фазу при сравнительно низкой температуре. Поскольку его температура начала разложения равна 140°С, оказывается возможным получать из газовой фазы тонкие пленки металлического золота, используемые в приборостроении и микроэлектронике.

В комплексных соединениях золото(III) чаще всего имеет КЧ = 4, координационный полиэдр — плоский квадрат, что характерно для Ni^{II}, Pd^{II} и Pt^{II} — ионов-комплексообразователей с электронной конфигурацией d^8. ТКП объясняет это тем, что даже для лигандов слабого поля (OH^-, галогенид-ионы) расщепление d-орбиталей золота в кристаллическом поле оказывается достаточно большим, чтобы перестройка октаэдрического или тетраэдриче-

ского полиэдра в квадрат (в соответствии с эффектом Яна—Теллера) была энергетически целесообразной.

11.4.4. Комплексные соединения $Э^{IV}$ и $Э^{V}$

Медь(IV) зафиксирована только в комплексных фторидах, например $Cs_2[CuF_6]$. Это соединение образуется при действии сильных фторокислителей на комплексные фториды меди в более низких степенях окисления:

$$4Cs_3[CuF_6] + XeF_4 = 4Cs_2[CuF_6] + 4CsF + Xe.$$

Комплексный фторид меди(IV) бурно реагирует с водой. Интересно, что строение октаэдрического фрагмента $[CuF_6]$ в комплексах Cu^{III} и Cu^{IV} неодинаково. В первом случае часть атомов фтора в $[CuF_6]$ выполняет мостиковую функцию, тогда как в комплексе Cu^{IV} фрагмент $[CuF_6]$ представляет собой изолированный октаэдр. Эффективный магнитный момент комплекса 1,77 м.Б. соответствует 1 неспаренному электрону в атоме меди (электронная конфигурация $t_{2g}^6 e_g^1$).

Действием молекулярного фтора на фторокомплекс Ag^{III} в присутствии избытка фторида цезия получено соединение $Cs_2[AgF_6]$, которое можно было бы считать производным Ag^{IV}. Исследования показали, однако, что это соединение диамагнитно, поэтому правильнее трактовать его как смешанно-валентный фторокомплекс Ag^{III} и Ag^{V} состава $Cs_2[Ag^{III}_{0,5}\,Ag^{V}_{0,5}\,F_6]$. Для доказательства присутствия в этом комплексе **серебра(V)** был синтезирован фторокомплекс, где серебро(III) было замещено на диамагнитный Ga^{III}. Соединение $Cs_2[Ga^{III}_{0,5}\,Ag^{V}_{0,5}\,F_6]$, как и ожидали, также оказалось диамагнитным, что послужило подтверждением присутствия в нем серебра(V).

В структуре $Cs_2[AgF_6]$ типа $K_2[PtCl_6]$ содержатся октаэдры $[Ag^{III}F_6]$ (электронная конфигурация центрального атома $t_{2g}^6 e_g^2$) и $[Ag^{V}F_6]$ (электронная конфигурация центрального атома t_{2g}^6). При нагревании до 340°С комплекс $Cs_2[AgF_6]$ выделяет F_2, переходя в производное серебра(III):

$$2Cs_2[AgF_6] = 2Cs[AgF_4] + F_2 + 2CsF.$$

Известны **фтороаураты(V)**, имеющие состав $R^+[AuF_6^-]$, где $R^+ = O_2^+$, NO^+ и катионы, содержащие фториды криптона и ксенона, например $[KrF^+]$. Получены также фтороаураты(V) (ЩЭ)$[AuF_6]$, где ЩЭ = Li—Cs, и $M[AuF_6]_2$, где M = Mg—Ba. В отличие от комплексных фторидов с ионным типом связи [например, фторидов РЗЭ(IV)], фтороаураты(V) термически менее устойчивы, чем бинарный фторид AuF_5 (у РЗЭ соответственно бинарный тетрафто-

рид). Так, найдено, что фтороаураты (ЩЭ)$[AuF_6]$ и $M[AuF_6]_2$ начинают разлагаться при 110°С независимо от природы внешнесферного катиона:

$$4(ЩЭ)[AuF_6] = 2(ЩЭ)F + 2(ЩЭ)[AuF_4] + 2F_2 + Au_2F_{10}\uparrow,$$

$$2M[AuF_6]_2 = MF_2 + M[AuF_4]_2 + 2F_2 + Au_2F_{10}\uparrow.$$

В то же время $[AuF_5]_x$ стабилен до 200°С. Летучий фторид золота, образующийся при термолизе фтороауратов ЩЭ и ЩЗЭ, значительно более реакционно способен, чем перешедший в пар не подвергающийся термолизу $[AuF_5]_x$. В отличие от $[AuF_5]_x$, летучий продукт термолиза фтороауратов, разлагаясь, покрывает пленкой металлического золота сапфир, стекло, кварц, никель. Термолиз (ЩЭ)$[AuF_6]$, кроме того, согласно данным термического анализа, носит многоступенчатый характер. Все это дает основание предполагать диспропорционирование соединений Au^{V} на Au^{III} [или Au^0] и золото в более высокой степени окисления, чем +5. Возможно, например, что при термолизе фтороауратов(V) на промежуточной стадии образуется фторид золота(VII).

Комплексные соединения меди применяют в гальванотехнике, при выделке кож, в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и фунгицидов (веществ, уничтожающих вредоносные грибы), как пигменты красок, протравы при крашении тканей, антисептические и вяжущие лекарственные средства, катализаторы различных химических процессов, полупроводниковые материалы и др. Реактив Швейцера $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ используют в производстве медноаммиачных волокон. Комплексы **серебра** и **золота** используют в технологии при аффинаже, в фотографии, микроэлектронике, а также в органическом и неорганическом синтезе.

11.4.5. Металлоорганические соединения

Для элементов группы меди малохарактерны МОС типа ферроцена, где атом элемента-металла образует связь с делокализованными электронами циклопентадиенильного кольца или других циклических ненасыщенных углеводородов. Причиной может быть неустойчивость таких связей вследствие очень прочной d^{10}-электронной оболочки атомов элементов 11-й группы, препятствующей образованию π-дативных связей. Донорно-акцепторные связи в МОС также не могут быть прочными, поскольку у этих элементов нет свободных внутренних орбиталей, заполнение которых электронами донора было бы энергетически выгодно. По-видимому, такие соединения могут быть только внешнеорбитальными (с позиций МВС).

Однако МОС элементов группы меди с ареновыми углеводородами все же существуют, но строение их принципиально отлич-

но от строения циклопентадиенильных производных переходных элементов других групп.

Так, описано **соединение меди** состава $(C_6H_6)Cu[AlCl_4]$, в котором атом алюминия координирует молекулу бензола и четыре атома хлора, образующие тетраэдр, а атом меди располагается между бензольным кольцом и тремя атомами хлора, принадлежащими тетраэдрическому комплексу алюминия.

Кристаллические **МОС серебра** состава $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ и $AgNO_3 \cdot C_8H_8$, где C_8H_8 — циклооктатетраен, имеют структуру колонок, образованных молекулами углеводорода и ионами серебра, между которыми располагаются перхлорат- или нитрат-анионы. Установлено, что каждый ион серебра наиболее сильно взаимодействует с одной из двойных связей молекул углеводорода.

Для **золота** не характерно образование даже таких «нетипичных» π-комплексов, как только что упомянутые МОС серебра, однако существуют достаточно стабильные **алкильные МОС** с **ковалентной связью Э—С**. Бóльшая склонность к вступлению в равноправные ковалентные связи с углеродом, чем в донорно-акцепторные и π-дативные, обусловлена дополнительным эффектом поляризации, нарастающим от меди к золоту. Известны алкильные МОС всех элементов группы меди: $CuCH_3$, $AgCH_3$, $Au(CH_3)_3$.

Триметилзолото $(CH_3)_3Au$ получают при низкой температуре взаимодействием эфирных растворов галогенидов золота(III) с алкилирующими реагентами. При этом образуется эфират $Au(CH_3)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, легко теряющий аддуктированный эфир. Если подействовать на эфират хлороводородом, образуется хлорид диметилзолота с мостиковыми атомами хлора — $(CH_3)_2AuCl_2Au(CH_3)_2$. Некоторые производные триметилзолота являются летучими соединениями и применяются для газофазного нанесения золотых покрытий в микроэлектронике.

11.5. Технологические процессы в химии элементов 11-й группы

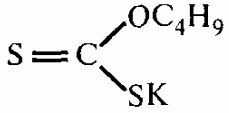
11.5.1. Получение меди

Технология производства меди типична для получения металлов из бедных руд.

Даже самые богатые («штуфные») образцы **важнейшей медной руды — халькопирита $CuFeS_2$** содержат лишь 1—2% меди. Железные руды с таким содержанием железа вообще не перерабатывают, но для меди — это высокий процент полезного продукта. Первой стадией переработки медных руд является их **обогащение** методом флотации, которое основано на неодинаковом смачивании поверхностно-активными веществами халькопирита и пустой породы.

Можно проделать простой эксперимент, который дает наглядное представление о принципе обогащения флотацией. Мелко раздробленную медную руду по-

мещают в стеклянный цилиндр, наливают в него воду и встряхивают содержимое цилиндра. Очень быстро вся руда оседает на дно. После этого добавляют в цилиндр «**флотреагент**», избирательно сорбирующийся на халькопирите, но не взаимодействующий с пустой породой (например с кварцем). В качестве такого реагента можно использовать бутилксантогенат калия — эфир серосодержащего аналога поташа:



Кроме ксантогената калия вводят в цилиндр **пенообразователь** — сосновое масло, после чего снова встряхивают содержимое цилиндра. Хорошо видно, что частицы сульфида меди, сорбировавшие ксантогенат калия, прилипают к пене, а пустая порода (кварц) осаждается на дно.

В реальных промышленных условиях процедура осуществляется в обширных помещениях. Флотационная машина, грубо говоря, представляет собой громадный ящик (размером с аудиторию на 500 человек), в который заливают «пульпу» (суспензию тонкоизмельченного необогащенного халькопирита с водой), а также флотреагент. Через пульпу барботируют воздух, происходит вспенивание, и пена, содержащая сульфид меди, переливается через борта флотационной машины. По коробам пена попадает в фильтр-приемник, откуда и отбирают концентрат медной руды. Пустую породу извлекают из короба. Обогащение повышает содержание меди в концентрате примерно в 10 раз — до 12% Cu.

После обогащения руды из концентрата $CuFeS_2$, содержащего примесь FeS_2 и FeS, выжигают часть серы. Эта процедура называется **окислительным обжигом** и осуществляется в многоподовой печи (в результате горения сульфидов поддерживается температура 800—850° C):

$$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2,$$

$$2FeS_2 + 5O_2 = 2FeO + 4SO_2,$$

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2.$$

Первые две реакции протекают полностью, последняя лишь частично. Таким образом, на этой стадии процесса халькопирит превращается в смесь Cu_2S, FeS и FeO (так называемый **купферштейн**). Содержание меди в результате окислительного обжига изменяется мало.

Следующая стадия — «**плавка на штейн**» — проводится в отражательных печах. К предварительно полученному купферштейну для удаления оксида железа добавляют кремнезем:

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3.$$

Образующийся относительно легкий силикат железа — шлак — всплывает наверх, и его удаляют из печи непрерывно. Тяжелая

фракция, собственно **штейн** — полезный продукт, представляет собой сплав сульфидов Cu_2S и FeS; его из отражательной печи извлекают периодически.

Затем следует так называемое **бессемерование штейна** — оно осуществляется в конвертере, куда переливают расплавленный штейн. Кислородное дутье подают с боков конвертера, чтобы не «заморозить» штейн. При этом окончательно выжигают серу из FeS:

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$

и частично из Cu_2S:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2.$$

Добавляют в конвертер кварц и «сплескивают» железо в виде силиката:

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3.$$

Следующая стадия — «**томление**» — также протекает в конвертере, но в отсутствие дутья. При томлении меди происходит взаимодействие Cu_2O и Cu_2S, оставшихся в расплаве:

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2.$$

В результате медь(I) из Cu_2O и Cu_2S восстанавливается до металла за счет сульфидной серы, превращающейся в сернистый газ.

Интересно, что реакция, протекающая при томлении меди, в такой же системе с железом не идет, о чем свидетельствуют сильно различающиеся значения равновесного давления SO_2 в системах с Cu и Fe:

Температура, °C		530	615	730	1330
$p(SO_2)$, атм	Cu	0,053	0,230	1,007	не определено
	Fe	10^{-13}	не определено	не определено	$2 \cdot 10^{-4}$

Приведенные данные указывают на существенно бóльшую склонность меди (по сравнению с железом) к переходу в металлическое состояние.

Получаемая на этой стадии «**черновая медь**» содержит 90—95% основного компонента и подлежит дальнейшей очистке методом «**огневой рафинировки**». Для этого черновую медь помещают снова в отражательную подовую печь, где создаются условия для окисления примесей различных металлов, переходящих в результате в легко отделяемый шлак; железные трубы опускают в расплав меди и продувают воздух. При этом идут реакции

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3, \qquad 2Pb + O_2 = 2PbO,$$

$$2Zn + O_2 = 2ZnO, \qquad 2Fe + O_2 = 2FeO.$$

Процесс окисления при огневой рафинировке частично захватывает и медь:

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O.$$

Чтобы возвратить медь из окисленного в металлическое состояние, проводят операцию **«дразнения»**. Для этого расплавленную медь перемешивают березовым бревном (или просто засыпают древесным углем). Из-за разности температур и выделения газов медь разбрызгивается — «плюется» («дразнится»). Суть дразнения сводится к восстановлению окисленной меди углеродом — древесным (березовым) углем:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO.$$

Получающуюся при этом **«красную» медь (95—98% меди)** выливают в разливочную машину. Болванки красной меди затем используют как анод при **электрорафинировке**. Катодом служат тонкие листы из чистой меди:

На аноде: $Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+}$.

На катоде: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$.

В качестве переносчика меди с анода на катод используют водный раствор $CuSO_4$. При этом на электродах поддерживают достаточно низкий потенциал, чтобы в растворе концентрировались сульфаты Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, не подвергаясь электролизу. В анодном шламе (осадке) оказываются сульфаты Pb^{2+}, Sn^{2+}, а также ценнейшие примеси — металлические Au, Ag, Pt. Значительную часть шлама составляют сульфид, селенид и теллурид меди (Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te); они также представляют практическую ценность и подлежат промышленной переработке.

Образующаяся на катоде **«электролитическая» медь** имеет **высокую чистоту (99,99%)** и используется для изготовления проводов, электротехнического оборудования, деталей машин, а также различных медьсодержащих сплавов, практическое значение которых очень велико.

Наряду с рассмотренным методом получения меди, проводимого при высоких температурах **(пирометаллургия)**, большое значение имеют способы ее извлечения, основанные на обработке руд теми или иными жидкостями **(гидрометаллургия)**. Для извлечения Cu из особенно пригодных для гидрометаллургической переработки окисленных руд часто пользуются разбавленным раствором H_2SO_4, а медь из сульфидных руд может быть переведена в раствор по схеме

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S\downarrow.$$

Из образующегося разбавленного раствора сульфата меди металл выделяют электролизом или действием металлического железа.

11.5.2. Получение серебра

Промышленное значение имеют отходы переработки полиметаллических сульфидных руд, например медных или свинцово-цинковых. Содержание серебра в них довольно велико. Часто свинцовый блеск (галенит) PbS содержит до 1% аргентита Ag_2S.

Однако основным источником промышленного получения серебра служат шламы электрохимического рафинирования меди. Другим важным источником Ag является «серебристая пленка» — шлак, получаемый при переработке свинцовых руд. Для образования этой пленки, содержащей Ag, к расплавленному Pb добавляют Zn. При этом образуются устойчивые интерметаллиды Ag_2Zn_3, Ag_2Zn_5 и другие, не растворимые в свинце и всплывающие в виде пленки на его поверхность. Снятую с поверхности свинцового расплава серебристую пленку затем нагревают, чтобы отогнать цинк ($T_{кип}$ = 906°C) и окислить примесный свинец. Окончательную очистку серебра осуществляют электрохимическим методом.

Одним из источников серебра является переработка отходов кино- и фотопромышленности. Серебросодержащие остатки обрабатывают соляной кислотой, осадок хлорида отделяют и восстанавливают цинком в среде HCl (1:1):

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag.$$

Можно в качестве восстановителя использовать органические вещества, например, формальдегид в присутствии крепкого раствора щелочи, глюкозу (также со щелочью), гидразингидрат (восстанавливает аммиачный раствор AgCl):

$$4AgCl + H_2C{=}O + 6NaOH = 4Ag + 4NaCl + Na_2CO_3 + 4H_2O.$$

Другой путь переработки хлорида — это прокаливание AgCl с карбонатом натрия:

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Во всех случаях полученное серебро многократно промывают водой, высушивают, сплавляют, а затем очищают электролитически («корольки» серебра — анод, полоски из чистого серебра — катод, электролит — раствор нитрата серебра).

11.5.3. Получение золота

Механически самородное золото отделяют от более легкой пустой породы, **промывая** породу водой. На этом принципе основана работа и одиночек-старателей, и промышленных предприятий, использующих золотомоющие драги. Чаще всего примесной породой является кварцевый песок, плотность которого существен-

но меньше, чем металлического золота, поэтому примесь кварца смывается водой, а тяжелое золото остается в драге.

Иногда для извлечения из золотоносного песка мелкораздробленного золота проводят операцию **амальгамирования**. Для этого промываемую породу с током воды пропускают над амальгамированными медными пластинами. Золото растворяется в ртути, которую затем удаляют отгонкой, выделяя таким образом чистое золото.

Широко используется также **цианидный метод** получения золота: золотоносную породу обрабатывают разбавленным раствором цианида натрия в присутствии кислорода воздуха:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH.$$

Металлическое золото из цианидного раствора выделяют действием цинка:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow.$$

Очищают полученное тем или иным способом золото от примесей («**аффинаж**») чаще всего обработкой его горячей концентрированной серной кислотой или электролитически.

11.5.4. Основные процессы серебряной фотографии

Труднорастворимые галогениды серебра под действием света распадаются на простые вещества: $2AgX \xrightarrow{h\nu} 2Ag + X_2$. На светочувствительности этих соединений основано их использование в серебряной фотографии.

В зависимости от яркости отраженного какими-либо предметами света, падающего на фотоматериал, содержащий AgX, разложение галогенида происходит в различной степени, благодаря чему и возникает изображение предмета

Обычно для изготовления светочувствительных материалов используют бромид серебра, так как чувствительность к свету AgCl слишком мала, а AgI слишком велика. Но для специальных целей могут использоваться все упомянутые галогениды. Надо отметить, что светочувствительностью обладают только мелкодисперсные образцы галогенидов серебра. Компактные образцы, например, плавленый AgCl (аналог природного минерала «роговое серебро»), может длительное время находиться на свету, не претерпевая видимых изменений и не превращаясь в металлическое серебро. Напротив, мелкодисперсные препараты галогенидов серебра разлагаются на свету очень быстро, особенно в присутствии специальных добавок, катализирующих этот процесс

Однако восстановление серебра и в этом случае происходит только на поверхности частиц, и доля разложившегося AgBr не превышает обычно 10%

Фотографический процесс состоит из следующих стадий.

Экспозиция — стадия освещения помещенного в фотоаппарат светочувствительного материала светом, отраженным от фотографируемых предметов и сфокусированным с помощью той или иной оптической системы на фотопленке или фотопластинке, покрытой фоточувствительной эмульсией.

Для изготовления светочувствительного слоя в водный раствор, содержащий $AgNO_3$ и NH_4Br, вливают нагретую желатину. Процедура получения фотоэмульсии гарантирует образование только мелкодисперсных частиц

Свет, освещая фотоэмульсию, вызывает частичное разложение имеющихся в ней частиц AgBr. Молекулярный бром взаимодействует с желатиной и, таким образом, *в сфере реакции бром в форме* Br_2 *не остается*

Проявление — стадия, которая состоит в обработке экспонированного фотоматериала каким-либо, чаще всего органическим, восстановителем, например метолом $[C_6H_4(OH)NH_2CH_3]_2SO_4$ или гидрохиноном $[C_6H_4(OH)_2]$; обязательной добавкой к органическим восстановителям обычно является неорганический восстановитель — гидросульфит натрия $NaHSO_3$. Цель проявления — усилить переход $AgBr \rightarrow Ag$ под действием восстановителей. Восстановление AgBr происходит с наибольшей скоростью там, где фотоэмульсия уже подверглась действию света и содержит больше микровкраплений металлического серебра. Поэтому при проявлении фотоэмульсия на пленке или пластинке чернеет неравномерно — на ней появляется рисунок, на котором наиболее освещенным частям фотографируемого предмета отвечают самые темные места, и наоборот. Поскольку светопередача на такой пленке является обратной по сравнению с оригиналом, такой снимок называют **негативом**.

Закрепление (или **фиксирование**) — стадия, состоящая в обработке полученного негатива специальным раствором — «фиксажем» (закрепителем), который удаляет из фотоэмульсии AgBr, не разложившийся на первых двух стадиях. Если этого не сделать, под действием проявителя постепенно вся фотоэмульсия почернеет, и рисунок исчезнет. Чаще всего при черно-белой фотографии в качестве закрепителя используют раствор тиосульфата натрия. Тиосульфат-ионы вступают в реакцию комплексообразования с Ag^+ из AgBr, что и приводит к растворению последнего:

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

После обработки фиксажем фотопленка или фотопластинка «не боится» света, так как эмульсионный слой теперь содержит серебро только в виде частиц металла (а не светочувствительного AgBr).

Печать — последняя стадия фотографирования. Из негативов получают отпечатки (**позитивы**), на которых светопередача соответствует оригиналу. Процесс печатания содержит те же стадии, что и получение негатива. Однако освещение фотоматериала (фотобумаги, на которую нанесен слой фотоэмульсии, содержащей AgBr) теперь проводится через негатив. Благодаря этому светопередача обращается — темным местам негатива на фотобумаге соответствуют слабоосвещенные, т. е. светлые места, и наоборот. Таким образом, при печатании достигается распределение света и тени, отвечающее оригиналу.

После экспозиции отпечаток проявляют, а затем закрепляют В результате получают черно-белое изображение фотографируемого предмета, способное храниться достаточно долго.

Пока не стала доступной собственно цветная фотография, для изменения цвета черно-белых фотографий пользовались «**вирированием**». Например, обработка черно-белого серебросодержащего фотоснимка раствором хлорного золота ($AuCl_3$) придавала изображению приятный красно-фиолетовый оттенок:

$$3Ag^0 + Au^{3+} = Au^0 + 3Ag^+.$$

Цветная фотография, как и черно-белая, использует серебросодержащие светочувствительные материалы. В фотоматериалах для цветной светопередачи содержатся три слоя, каждый из которых состоит из галогенида серебра и добавок-сенсибилизаторов, обусловливающих чувствительность каждого слоя к длинам волн той или иной части спектра. Непосредственно с материалом пленки или пластинки соприкасается слой эмульсии, чувствительный к красным лучам, затем следует слой, поглощающий средние (зеленые) лучи видимого света, и, наконец, на поверхности эмульсии находится галогеносеребряный слой, поглощающий синюю часть спектра Этот слой не сенсибилизирован и выполняет роль желтого фильтра, не пропускающего синие лучи в слой эмульсии, чувствительный к зеле-

ным и красным лучам Функцию сенсибилизаторов и фильтра выполняют органические красители

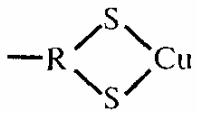
Таким образом, галогениды серебра в большом количестве расходуются в кино- и фотопромышленности Поэтому весьма актуальна задача утилизации серебряных отходов и регенерация из них серебра (см разд 11 5 2) а также проблема создания новых эффективных несеребряных светочувствительных материалов

11.6. Биологическая роль элементов 11-й группы

Элементы 11-й группы выполняют важные биологические функции Особенно значимой является роль меди, которая относится к «металлам жизни» — жизненно необходимым и незаменимым для жизнедеятельности микроэлементам, а серебро и золото принадлежат к числу «примесных» микроэлементов биологическая роль которых изучена еще недостаточно Высокое сродство элементов 11-й группы к сере определяет большую энергию связи Э—S, а это в свою очередь влияет на их поведение в биологических системах

Содержание меди в животных ($1 \cdot 10^{-4}$%) больше, чем серебра и золота ($3\ 10^{-5}$% — $5 \cdot 10^{-6}$% и 10^{-7}% соответственно)

Медь в организме человека концентрируется в основном в печени, в головном мозге и в крови Установлено, что в организме человека массой 70 кг содержание меди достигает около 1,1 ммоль Потребность человека в меди составляет 2—3 мг в сутки Она полностью обеспечивается пищевыми продуктами Ионы Cu^{2+} реагируют с дитиоловыми ферментами микроорганизмов с образованием фрагментов типа



Важную роль играют медьсодержащие ферменты и белки, которые катализируют взаимодействие кислорода с субстратом К настоящему времени известны 25 таких белков и ферментов, которые составляют группу оксигеназ и гидроксилаз Они активируют молекулу кислорода которая участвует в процессе окисления органических соединений Гидроксилазы присоединяют только один атом кислорода Cu—O—, тогда как оксигеназы присоединяют оба атома молекулы кислорода с образованием пероксидной группы

В медьсодержащих ферментах медь присутствует в степени окисления +1, и кислород легко окисляет ее до +2

Имеется группа белков (оксидазы), которая катализирует окислительно-восстановительные реакции с переносом протона и электронов или только электронов от окисляемого вещества непосредственно к молекулярному кислороду Важнейшим представителем оксидаз является дыхательный фермент цитохромоксидаза Этот фермент катализирует завершающий этап дыхания В этом процессе степень окисления меди обратимо изменяется $Cu^{2+} \overset{\pm e^-}{\rightleftharpoons} Cu^{+}$ Ионы Cu^{2+} принимают электроны, переходя в форму Cu^{+}, окисляющуюся молекулярным кислородом Восстановленный таким образом кислород присоединяет протоны из окружающей среды и превращается в воду Так называемая «голубая» оксидаза (церулоплазмин) содержит восемь атомов меди на 1 молекулу белка Церулоплазмин выполняет транспортную функцию регулирует баланс меди и обеспечивает выведение избытка меди из организма Реакцию разложения надпероксид-иона O_2^- ускоряет надпероксиддисмутаза Медьсодержащий белок **гемоцианин** обратимо присоединяет кислород

При дефиците меди обмен железом между плазмой крови и эритроцитами может быть нарушен Чтобы не возникала анемия, в пище должна присутствовать

медь Очень важную роль играет медь в создании миелина — оболочки нервных волокон

Дефицит меди в организме вызывает появление седины В темных волосах человека больше меди, чем в светлых Поэтому геронтологи советуют почаще употреблять в пищу такие богатые медью продукты, как орехи яичный желток кислое молоко, ржаной хлеб, печень В листьях женьшеня содержится чрезвычайно высокая концентрация меди, несмотря на то, что в почве где рос женьшень, меди было немного Растения берут из почвы не более 4% меди а человек усваивает лишь около 10% от ее содержания в продуктах питания

Несмотря на важность меди для организма человека, она может быть токсичной Соединения меди особенно с серой (гриншпан) ядовиты Избыток меди в организме может вызвать заболевания печени и нарушение функций дыхательных путей

При усвоении организмом медь предпочитает «быть в паре» с молибденом

Народная медицина давно использовала металлическую медь для лечения многих заболеваний Известно что рабочие медных рудников не страдают от радикулита, повышенного давления крови, злокачественных опухолей Препараты меди спасают от язвы желудка, вызванной приемом больших доз аспирина Поэтому рекомендуют вместе с аспирином больному давать медьсодержащие медикаменты Ионы меди блокируют воспаление тканей и способствуют заживлению язв

В отсутствие меди железо накопленное в печени «до востребования» не может участвовать в образовании гемоглобина Следовательно, медь наравне с железом играет важную роль в поддержании нормального состава крови

Высокое сродство медьсодержащих белков к кислороду обусловлено легкостью окисления кислородом Cu^{I} до Cu^{III} Поэтому ферменты этой группы обладая высокими значениями ОВП, всегда используют молекулярный кислород в качестве акцепторов электронов В окислении таких компонентов дыхательной цепи как гидрохинон, принимают участие медьсодержащие ферменты

Растворимые соли меди в больших концентрациях токсичны Уже 2 г медного купороса вызывает сильное отравление с возможным смертельным исходом В этом случае медь образует с белками нерастворимые бионеорганические хелаты-альбуминаты т е свертывает белки К инактивации ферментов приводит образование связей меди с аминным азотом и SH-группами

Серебро относится к примесным микроэлементам Около 7,3 ммоль серебра, содержащегося в организме человека, накапливается преимущественно в печени в гипофизе, эритроцитах в пигментной оболочке глаза Попадая в организм серебро подобно другим тяжелым элементам-металлам, оказывает токсическое действие При этом как правило, серебро связывается атомами серы белков В результате инактивируются соответствующие ферменты свертываются белки

Вода содержащая ионы серебра порядка 10^{-5} ммоль/л, обладает бактерицидным действием, что обусловлено образованием нерастворимых альбуминатов Эффективность бактерицидного действия серебра выше, чем у хлора хлорной извести, карболовой кислоты

Нитрат серебра, известный в практике под названием «ляпис», нашел широкое применение как препарат наружного действия Использование серебросодержащих препаратов связано с их вяжущими, прижигающими и бактерицидными свойствами Так называемую «серебряную» воду используют для лечения ран язв мочевого пузыря, для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов

Среди серебросодержащих препаратов наиболее известны протаргол (комплекс серебра с белком) и колларгол (коллоидное серебро) При конъюктивитах инфекционных заболеваниях слизистых оболочек (носа, зева и др) для лечения кожных, урологических и венерических заболевании используют коллоидные растворы соединений серебра

В стоматологической практике серебро используют в виде различных сплавов (медь серебро, олово) в качестве пломбирующих материалов

К коллоидным растворам относятся комплексы серебра с белками — протеинаты В отличие от типичных неорганических соединений коллоидные препараты не вызывают свертывания тканевых белков Активность препарата зависит от количества ионизированного серебра, а не от суммарного количества серебра Возможно, это связано с отсутствием диссоциации коллоидов

Растворимые соли серебра, попадая в организм перорально в больших дозах, вызывают острое отравление, сопровождающееся отмиранием слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта Для выведения серебра из организма необходимо его перевести в нерастворимый хлорид, что достигается промыванием желудка раствором хлорида натрия Образующийся хлорид серебра легко выводится из организма

Золото принадлежит к числу микроэлементов, постоянно находящихся в организме животных и человека Оно не играет столь важной роли, как медь и серебро Вместе с тем соединения золота нашли применение в медицинской практике Так, сосдинения золота(I) используют при лечении инфекционного полиартрита, туберкулеза, кожных и венерических заболеваний Для протезирования зубов используют сплавы золота с серебром и медью

При лечении злокачественных опухолей применяют изотоп ^{198}Au в виде коллоидных растворов Этот изотоп используется также в качестве индикатора биохимических процессов

Наиболее употребляемые отечественные золотосодержащие препараты — кризанол $Ca[Au\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}CH_2SO_3]_2$ и санокризин $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$

Аналогично ионам меди ионы золота взаимодействуют с сульфгидрильными SH-группами ферментов белковой природы

$$R—SH + Au^+ = R—S—Au + H^+$$

Взаимодействие ионов золота с SH-группами белков вносит основной вклад в лечебный эффект препаратов золота

Как и соединения серебра, соединения золота обладают бактерицидными свойствами

ГЛАВА 12

12-Я ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГРУППА ЦИНКА

12.1. Общая характеристика

12.1.1. Положение в Периодической системе

В 12-ю группу входят элементы цинк $_{30}$Zn, кадмий $_{48}$Cd и ртуть $_{80}$Hg, важнейшие характеристики которых представлены в табл. 12.1.

Электронная $(n-1)d$-оболочка Zn^0, Cd^0, Hg^0 полностью завершена, в силу чего эти элементы, хотя и относятся к числу переходных, по своим свойствам более сходны с постпереходными элементами последующих групп ПС. В частности, у них нет такого разнообразия валентных состояний, как у типичных переходных элементов 4-й — 11-й групп. Вместе с тем ряд их свойств аналогичен свойствам элементов предшествующих групп ПС, например, так же, как у рассмотренных ранее типичных переходных элементов, радиусы атомов и ионов сильно возрастают при переходе от элемента 4-го периода Zn к элементу 5-го Cd, но при переходе к элементу 6-го периода Hg радиус изменяется несущественно из-за эффекта лантанидного сжатия. Однако столь же близкого сходства свойств соединений Cd и Hg, как у элементов 4-й (Zr—Hf) и 5-й (Nb—Ta) групп, не наблюдается

Значения электроотрицательности заметно уменьшаются при переходе от Zn к Cd и незначительно — при переходе к Hg.

12.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Наличие замкнутой и поэтому очень стабильной электронной d^{10}-оболочки обусловливает несклонность цинка и его аналогов проявлять в гетероатомных соединениях более высокую степень окисления, чем +2. Вместе с тем валентные возможности элементов группы цинка обширны, благодаря легкой деформируемости электронной d^{10}-оболочки, что особенно ярко проявляется у ртути. Возникающий в результате такой деформации дополнительный эффект поляризации делает возможным образование ковалентных связей, что резко расширяет круг реализуемых реакций и соединений. В частности, спецификой элементов группы цинка является образование ковалентных (по типу химической связи) и молекулярных (по типу структуры) металлоорганических соединений, прежде всего цинк- и ртутьорганических. Сходное строение имеют и азотртутные соединения, например основания Мил-

Таблица 12.1 **Важнейшие характеристики элементов 12-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус**, Å		Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Степень окисления
			$Э^0$	$Э^{2+}$ (КЧ = 6)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$		
$_{30}Zn$	65,39	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	1,33	0,74	9,39	17,96	39,72	1,66	0,+2
$_{48}Cd$	112,411	$4s^24p^64d^{10}5s^2$	1,54	0,95	8,99	16,91	37,48	1,46	0,+2
$_{80}Hg$	200,59	$4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^2$	1,57	1,02	10,44	18,76	34,20	1,44	0,+2,+1

* См. примечание к табл. 11.1

** Hg^+ 1,19 (КЧ = 6)

лона. Ковалентность связи с атомами элементов-неметаллов — характерная особенность гетероатомных соединений элементов 12-й группы.

Естественно, что сверху вниз по группе деформируемость электронной *d*-оболочки увеличивается, что приводит к особенно сильной склонности ртути к образованию ковалентных связей. Цинк также охотно образует ковалентные соединения, например МОС со связью Zn—C, а кадмий в этом отношении уступает цинку и тем более ртути. "Провал" ковалентности у кадмия подтверждается большим числом примеров. Это объясняется тем, что поляризующее действие атомов в ряду Zn — Cd — Hg изменяется нерегулярно, поскольку у цинка и ртути оно имеет разную природу. Действительно, поскольку в ряду Zn — Cd — Hg радиус атомов растет, максимальным поляризующим действием (при условии одинаковой жесткости валентных электронных оболочек) должен был бы обладать "маленький" цинк. На самом же деле условие одинаковой жесткости не соблюдается, и в ряду Zn — Cd — Hg резко возрастает эффект дополнительной поляризации. Таким образом, у кадмия поляризующее действие минимально вследствие наложения двух противоположных тенденций:

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg} \quad \xrightarrow{\qquad}$$

Рост поляризующего действия из-за увеличения деформируемости электронной оболочки

$$\text{Zn} \leftarrow \text{Cd} \leftarrow \text{Hg} \quad \xleftarrow{\qquad}$$

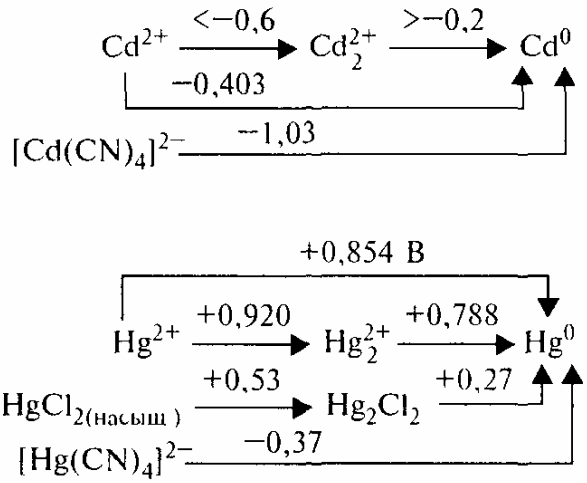
Рост поляризующего действия из-за уменьшения радиуса атома

Немонотонный рост поляризующего действия в группе цинка проявляется в изменении строения и свойств гетероатомных соединений — оксидов, гидроксидов, галогенидов, комплексных соединений и МОС.

Благодаря наличию замкнутой электронной d^{10}-оболочки, валентные возможности элементов группы цинка существенно у́же, чем у их предшественников по периоду (группы Cu, Ni, Co и т. д.), и сводятся к образованию веществ со степенями окисления элементов 0 и +2. Однако для ртути известны гетероатомные соединения со степенью окисления +1, хотя ниже будет показано, что в них содержится группировка $[\text{Hg—Hg}]^{2+}$, где каждый атом ртути образует две связи.

Из диаграмм Латимера следует, что термодинамическая вероятность реализации степени окисления +2 и +1 для ртути примерно одинакова, для кадмия степень окисления +1 маловероятна, а для цинка, кроме нулевой, характерна только степень окисления +2·

$$\begin{array}{c} \text{Zn}^{2+} \xrightarrow{-0{,}763\ \text{В}} \text{Zn}^{0} \\ [\text{Zn(CN)}_4]^{2-} \xrightarrow{-1{,}26\ \text{В}} \uparrow \end{array}$$



Значения $ПИ_1$ и $ПИ_2$ (см. табл. 12.1.) у элементов 12-й группы выше, чем у элементов 3—11-й групп соответствующих периодов (табл. 3.1—11.1). Часто это объясняют "проникновением" ns^2-электронов под экран $(n-1)d^{10}$-электронов. Уменьшение потенциалов ионизации при переходе от Zn к Cd связывают, как обычно, с ростом радиуса атомов, а увеличение $ПИ_1$ и $ПИ_2$ у ртути — проникновением $6s^2$-электронов под экран, образованный не только $5d^{10}$-, но и $4f^{14}$-электронами. Рост $ПИ_1$ и $ПИ_2$ от цинка ко ртути хорошо согласуется с неустойчивостью соединений ртути по сравнению с аналогичными соединениями цинка и кадмия, ее склонностью к переходу в нулевую степень окисления.

Значения $ПИ_3$ довольно высоки, что свидетельствует об устойчивости электронной $(n-1)d^{10}$-конфигурации и объясняет характерную для элементов 12-й группы степень окисления +2. Уменьшение $ПИ_3$ по группе цинка обусловлено ростом радиуса атомов.

В табл. 12.2 представлены важнейшие типы химических соединений элементов 12-й группы.

12.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

В земной коре элементы 12-й группы присутствуют главным образом в виде сульфидов (табл. 12.3), находящихся в глубокозалегающих породах. Лишь на самой поверхности земной коры цинк и кадмий (в виде примеси) обнаруживаются в виде карбонатов и силикатов (содержание кадмия составляет доли % от содержания цинка). Халькофильность элементов группы цинка объясняется "мягкостью" (значительной деформируемостью) их атомов, которые предпочтительно образуют соединения с "мягкими" атомами, например, с сульфидной серой. В отличие от элементов 12-й группы, "жесткие" атомы элементов 2-й группы, имеющие ту же внешнюю электронную оболочку (ns^2), но менее деформируемую предвнешнюю оболочку типа благородного газа, в основном

Таблица 12.2. **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 12-й группы ПС**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества—металлы	$Э^0$	Zn—Hg	Цинк и кадмий растворяются в кислотах, ртуть — только в кислотах-окислителях. Активность падает от цинка к ртути
Оксиды	ЭО	Zn—Hg	Плохо растворимы в воде Основные свойства растут к кадмию
	$Э_2O$	Hg	Очень неустойчив к диспропорционированию, проявляет основные свойства
Гидроксиды	$Э(OH)_2$	Zn, Cd	Плохо растворимы в воде. Основные свойства растут при переходе к Cd
Сульфиды	ЭS	Zn—Hg	Плохо растворимы в воде Растворимость падает от Zn к Hg
Соли	$Э X_2^-$	Zn—Hg	Хорошо растворимы в воде нитраты, ацетаты, сульфаты, перхлораты, хлораты. Растворимость галогенидов падает от Zn к Hg. Степень диссоциации падает к Hg
	$ЭX^{2-}$	Zn—Hg	
	$Э_3(PO_4)_2$	Zn—Hg	Плохо растворимы в воде. Растворимы нитрат, перхлорат, хлорат, бромат Плохо растворимы галогениды, сульфат, иодат, хромат, фосфат. Склонны к диспропорционированию
	$Э_2 X_2^-$	Hg	
	$Э_2X^{2-}$		
	$[Э_2]_3 (PO_4)_2$		
Комплексные соединения	$[Э(NH_3)_4]X_2$	Zn—Hg	Устойчивость аммиакатов растет к цинку
	$M_2^I [ЭX_4]$	Zn—Hg	Устойчивость галогенидов растет к ртути, для Cd и Hg устойчивость растет при переходе к I^-
	$[Э(NH_3)_2]X_2$	Hg	Образуются при избытке NH_3 и NH_4^+, плавятся без разложения
	$[ЭNH_2]X$	Hg	Образуются в разбавленных растворах при избытке NH_3 без добавления NH_4^+, разлагаются при нагревании
	$Э_2(NH)X_2$	Hg	Образуются в разбавленных растворах с добавлением NH_4^+
	$[Э_2N]X \cdot nH_2O$	Hg	Образуются в разбавленных растворах без избытка аммиака
	$[Э_2N]OH \cdot nH_2O$	Hg	Основание Миллона, образуется при действии аммиака на оксид ртути
Металлоорганические соединения	$R_2Э$	Zn—Hg	Жидкости или легкоплавкие вещества, растворимые в органических растворителях
	RЭX	Zn, Hg	Чаще ковалентные соединения, лучше растворимые в органических растворителях

соединяются с "жесткими" партнерами, например, кислородом (см. гл. 2).

Известно, что сульфид ртути (киноварь) HgS, сопутствующий сульфиду сурьмы(III), представляет собой легкоплавкую породу — в процессе остывания Земли кристаллизация наступила только при 100°С (т. е. на расстоянии ~3 км от поверхности к центру Земли). Сфалерит ZnS более тугоплавок — он закристаллизовался на глубине ~10 км от поверхности Земли. Недавно образовавшиеся горные массивы (так называемые "молодые горы"), как правило, содержат в верхних слоях еще не разрушенного выветриванием скального грунта сульфиды тяжелых металлов, а именно, HgS. Сульфиды же Zn и Cd, напротив, находят в старых, сильно разрушенных горных массивах, где минералы (Zn, Cd)S уже подошли к самой поверхности разлома земной коры.

Ртуть распространена в природе существенно меньше, чем цинк (см. табл. 12.3), но стала известна человечеству намного раньше других элементов 12-й группы, что связано прежде всего с легкостью перехода ртути в металлическое состояние (благодаря термической неустойчивости ее гетероатомных соединений). Действительно, еще в прошлом веке находили месторождения металлической ртути ("лужицы" ртути на скальном грунте в пещерах, например в Испании — Аль Мадена). Выплавка металлических цинка и кадмия требует значительно более высоких температур, чем та, при которой застывал расплав минералов, поэтому термолиз их сульфидов не происходил, и самородных цинка и кадмия не найдено. Бóльшая известность ртути по сравнению с цинком и кадмием связана с наличием концентрированных месторождений HgS, тогда как Zn и Cd входят в состав полиметаллических руд и распылены, например, на фоне PbS.

Изотопный состав элементов группы цинка сложен, как и подобает элементам с четным атомным номером. В природной плеяде у Zn, Cd, Hg представлены соответственно 5, 8 и 7 стабильных изотопов. Кроме того, имеется значительное число радиоактивных изотопов, которые могут быть получены искусственно — в различного рода ускорителях и ядерных реакторах. Среди стабильных изотопов наибольший интерес представляет ^{113}Cd, обладающий колоссальным сечением захвата нейтронов, равным 25000 барн. Насколько велико это значение, показывает сравнение с сечением захвата нейтронов других элементов. Так, природная смесь стабильных изотопов цинка имеет сечение захвата всего 1,02 барн; углерод поглощает еще меньше нейтронов — только 0,8 барн; тогда как природная смесь изотопов кадмия (благодаря присутствию в ней ^{113}Cd) имеет сечение захвата нейтронов 4500 барн. Поэтому кадмий используют в ядерной энергетике для изготовления стержней, опускаемых в атомный реактор для регулировки интенсивности потока нейтронов.

Таблица 12.3. **Распространенность и изотопный состав элементов 12-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Основной изотоп, тип ядра по массе (процент в плеяде)	
Zn	$2 \cdot 10^{-2}$	24	5	^{64}Zn, тип $4n$ (48,6%)	ZnS (сфалерит), $ZnCO_3$ (смитсонит), ZnO (цинкит), Zn_2SiO_4 (виллемит)
Cd	$5 \cdot 10^{-4}$	48	8*	^{114}Cd, тип $4n+2$ (28,7%)	CdS (гринокит)
Hg	$1 \cdot 10^{-4}$	57	7	^{202}Hg, тип $4n+2$ (29,9%)	HgS (киноварь), самородная ртуть

*Нуклид ^{113}Cd считается стабильным, так как имеет большой период полураспада.

Хотя у кадмия 8 стабильных изотопов, а у ртути на один меньше (см. табл. 12.3), именно у нее (впервые после неона) масс-спектрометрически было обнаружено большое число изотопов, составляющих природную плеяду: интервал атомных масс от 196 до 204.

Тип ядра по массе у наиболее распространенных изотопов Zn, Cd, Hg соответствует, как это обычно бывает у четных элементов, массовым числам $4n$ и $4n+2$.

12.1.4. Краткие исторические сведения

Латунь — сплав меди с **цинком** — была известна еще до нашей эры, но металлического цинка тогда еще не знали. Производство латуни в древнем мире восходит, вероятно, ко II в. до н.э., в Европе (во Франции) оно началось около 1400 г. Предполагают, что производство металлического цинка зародилось в Индии около XII в.; в Европу в XVI—XVIII вв. ввозился индийский и китайский цинк под названием "калаём". В 1721 г. саксонский металлург Генкель (учитель Ломоносова) подробно описал цинк, его некоторые минералы и соединения. В 1746 г. немецкий химик А.С.Маркграф разработал способ получения цинка прокаливанием смеси его оксида с углем без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах с последующей конденсацией паров цинка в холодильниках.

О происхождении слова "цинк" существует несколько предположений Одно из них — от немецкого Zinn ("цин" — "олово"), на которое цинк несколько похож

Кадмий был открыт в 1817 г. Ф.Штомейером (Германия) при анализе препаратов оксида цинка из аптек Магдебурга. Эти препараты желтели при прокаливании, давали желтый осадок при действии сероводорода на кислый раствор оксида, чем вызывали подозрение в наличии мышьяка. Штомейер обнаружил в них но-

вый металл, легко отделяемый от цинка с помощью сероводорода. Он назвал этот металл "кадмием", так как нашел его в результате прокаливания cadmia furnacum.

Позднее, независимо от Штомейера, кадмий открыл Керстен, назвавший металл "мелинумом" (melinus — "желтый, как айва") из-за цвета осадка, образующегося при действии H_2S. Предлагались и другие названия ("клапротий", "юноний"), но общее признание завоевал "кадмий". Само слово "кадмий" (греч. "кадмиа") известно с древнейших времен. Оно употреблялось для обозначения оксидных и карбонатных цинковых руд, сообщающих выплавляемой из руды меди золотистый цвет. Предполагают, что слово "кадмий" происходит от имени финикийца Кадмоса, который будто бы первым нашел удивительный камень, способный изменять цвет меди при выплавке ее из руды.

Ртуть входит в число семи металлов, известных с глубокой древности. О существовании ртути знали по крайней мере за 1500 лет до н.э., и уже тогда умели получать ее из киновари. Ртуть считали основой металлов, близкой к золоту, и поэтому называли "меркурием" по имени ближайшей к Солнцу (золоту) планеты Меркурий. В то же время, полагая, что ртуть представляет собой некое состояние серебра, алхимики именовали ее "жидким серебром" (греч. "хюдраргирос" от слов "хюдор" — "вода" и "аргирос" — "серебро", отсюда произошло латинское Hydrargirum). Происхождение русского названия "ртуть" неизвестно.

12.2. Простые вещества

Простые вещества, образованные элементами 12-й группы, представляют собой серебристо-белые металлы, причем ртуть при обычных условиях находится в жидком состоянии; цинк и кадмий также принадлежат к числу мягких, легкоплавких металлов (табл. 12.4).

Цинк и кадмий кристаллизуются в искаженной гексагональной плотнейшей упаковке: у каждого атома шесть ближайших соседей в плоскости, а еще шесть (три выше и три ниже этой плоскости) находятся на заметно большем расстоянии; отношение осей c/a составляет 1,9 вместо 1,63 для идеальной структуры. Кристаллическая ртуть имеет ромбоэдрическую структуру, которую можно рассматривать как результат искажения простой кубической упаковки с уменьшением углов между осями от 90 до 70,5°. Каждый атом кристаллической ртути имеет шесть ближайших соседей и еще шесть — на несколько большем расстоянии.

Легкоплавкость и высокая летучесть Zn, Cd и Hg отличает элементы группы цинка от типичных переходных элементов, кото-

Таблица 12.4. **Характеристики металлических цинка, кадмия, ртути**

Металл	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	E^0 ($Э^{2+}/Э^0$), В	Плотность, г/см^3	Перенапряжение водорода, В
Цинк	419,4	906	−0,763	7,13	0,70
Кадмий	321	770	−0,403	8,65	0,48
Ртуть	−38,8	357	+ 0,850	13,55	0,78

рые в металлическом состоянии, как правило, тугоплавки. Причиной слабых межатомных взаимодействий в металлических Zn, Cd и особенно в Hg является завершенность предвнешнего *d*-электронного подуровня, что препятствует участию *d*-электронов в образовании связей металл—металл. Для ртути характерно состояние окисления +1, которое сводится к образованию группировки $[Hg_2]^{2+}$, содержащей связь металл—металл, предположение о существовании в жидкой ртути "псевдомолекул" $[Hg]_2$ хорошо объясняет легкоплавкость и летучесть ртути. Однако состав пара над металлической ртутью отвечает "одноатомным молекулам".

Ртуть имеет низкую удельную теплоемкость (ее легко нагреть) и высокий коэффициент теплового расширения, что позволяет использовать ее в качестве термометрической жидкости.

На влажном воздухе металлы группы цинка покрываются оксидными пленками и теряют блеск. Так, в атмосферных условиях на поверхности цинка образуется тончайшая пленка основного карбоната $nZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, где $n = 1$ или 2, которая хорошо защищает металл от дальнейшего окисления.

Как видно из табл. 12.4, в ряду напряжений цинк и кадмий расположены левее водорода (цинк — левее железа), а ртуть — значительно правее его.

Защитная пленка на поверхности цинка и кадмия делает невозможным вытеснение этими металлами водорода из воды. Однако из нагретых паров воды цинк выделяет водород:

$$Zn + H_2O \xrightarrow{t^\circ} ZnO + H_2\uparrow.$$

В разбавленных HCl и H_2SO_4 ртуть нерастворима, цинк растворяется легко, а кадмий медленно с выделением водорода:

$$Э + 2HCl = ЭCl_2 + H_2\uparrow,$$

$$Э + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2\uparrow, \text{ где } Э = Zn, Cd.$$

Кислоты-окислители растворяют все три металла. Концентрированная серная кислота при этом обычно восстанавливается до оксида серы(IV):

$$Э + 2H_2SO_{4,\ конц} \xrightarrow{t^\circ} ЭSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Цинк способен восстановить серную кислоту до серы или даже H_2S, например:

$$4Zn + 5H_2SO_{4,\ конц} \xrightarrow{t^\circ} 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

При действии азотной кислоты на все три металла образуются различные продукты в зависимости от концентрации кислоты и количества металла, например:

$$Zn + 4HNO_{3,\ конц} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$3Zn + 8HNO_{3,\ 30\%} = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

$$4Zn + 10HNO_{3,\ 5\%} = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

$$Hg\ (недостаток) + 4HNO_{3,\ конц} = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$6Hg\ (избыток) + 8HNO_{3,\ разб} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Металлический цинк, благодаря амфотерности его гидроксида, способен растворяться в концентрированных растворах щелочей:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Кадмий и ртуть такой способностью не обладают: кадмий — из-за слабо выраженной склонности к комплексообразованию, ртуть — из-за нестабильности гидроксида $Hg(OH)_2$, быстро превращающегося в HgO.

В отличие от тоже амфотерного алюминия, цинк растворяется даже в растворах аммиака, что обусловлено образованием аммиачных КС:

$$Zn + 4NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow + 2H_2O.$$

В сильнощелочной среде цинк является очень сильным восстановителем ($E^0([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn^0) = -1{,}22$В) и способен переводить, например, нитраты и нитриты в аммиак:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3,$$

$$3Zn + NaNO_2 + 5NaOH + 5H_2O = 3Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3.$$

Из электрохимических свойств металлов группы цинка для неорганической химии большую важность представляет так называемое *перенапряжение водорода*, возникающее *при электролизе водных растворов солей Zn, Cd, Hg*. Как видно из табл. 12. 4, особенно велико перенапряжение водорода на ртутном и цинковом электродах. Это означает, что в отличие от платинового электрода, для которого перенапряжение считают близким к нулю, для выделения H_2 на электроды из цинка и ртути нужно подать существенно большее напряжение. Наличие перенапряжения водорода делает возможным электролитическое получение многих металлов, в том числе цинка, в водных растворах. На катоде (из алюминия) и аноде (из свинца) при *электролизе водного раствора сульфата цинка* протекают следующие реакции:

Катод (−): $Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ (водород из H_2O не выделяется из-за перенапряжения).

Анод (+): $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$.

При этом в растворе накапливается серная кислота. Суммарное уравнение электролиза:

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электролиз}} 2Zn + O_2\uparrow + 2H_2SO_4.$$

Если анод изготовлен из металлического цинка, то происходит его растворение с переходом в раствор катионов Zn^{2+}. Этот процесс является основой электрохимической очистки цинка, полученного гидрометаллургическим или пирометаллургическом методами (см. разд. 12.5).

Важно учитывать, что напряжение, при котором металлический цинк или H_2 выделяются на катоде, сильно зависит от присутствия примесей в металле и электролите. В истории гидрометаллургического производства цинка известен очень поучительный пример, когда, вопреки обоснованно выбранным условиям электролиза, на катоде не происходило выделения цинка из раствора $ZnSO_4$, полученного путем передела очень богатых (по цинку) и чистых руд (США), хотя анодный цинк при этом растворялся и в виде катиона Zn^{2+} переходил в электролит. Оказалось, что в растворе присутствует примесь соединений германия, которая на катоде снимает перенапряжение водорода, и поэтому там выделяется не Zn, а H_2. *Причиной загрязнения электролита соединениями германия явилось низкое содержание железа в богатой цинковой руде.* При обработке бедных цинковых руд, содержащих много железа, последнее удаляют чаще всего в форме осадка $Fe(OH)_3$, который сорбирует на себе многие примеси, в том числе "вредный" германий. Как только стала известна причина, ее сразу устранили: к богатой цинковой руде стали примешивать бедную, и завод заработал.

Практика показывает, что растворение очень чистого "электролитического" цинка в какой-либо неокисляющей кислоте идет с такой низкой скоростью, что можно говорить о практическом отсутствии реакции. Если же прикоснуться платиновой проволокой к образцу цинка в растворе кислоты, то на платине начинается бурное выделение водорода, поскольку перенапряжение H_2 на Pt существенно ниже, чем на Zn. Электроны с Zn "перетекают" на Pt, восстанавливают на ней ионы H^+, благодаря чему равновесие $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$ смещается вправо, и растворение цинка ($Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$) продолжается.

К этой же проблеме имеет отношение хорошо известный в лабораторной практике факт: когда аппарат Киппа для получения H_2 "заряжают" новой порцией цинка и новым раствором H_2SO_4, реакция долгое время идет очень медленно, но резко ускоряется, если к H_2SO_4 добавить немного раствора медного купороса. Объяснение простое: на цинке выделяется металлическая медь, возникают два металлических электрода — гальваническая пара, что ускоряет растворение более активного из металлов, составляющих пару, в данном случае — цинка.

С водородом и азотом металлы группы цинка не реагируют, хотя косвенным путем соответствующие гидриды получить можно:

$$2ЭI_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} 2ЭH_2 + LiI + AlI_3.$$

Металлы 12-й группы, соприкасаясь **с сухим воздухом** при обычной температуре, не изменяются. При повышенной температуре мелкодисперсные цинк и кадмий быстро сгорают, образуя оксиды ЭО, ртуть же окисляется медленно (реакция начинается только выше 300°С).

Взаимодействие Zn и Cd **с серой** протекает энергично, но для начала реакции требуется нагревание. Ртуть соединяется с мелко раздробленной серой при комнатной температуре с образованием сульфида. Это свойство используют для нейтрализации разлитой в помещении ртути.

С галогенами при обычных условиях ртуть также реагирует легче, чем цинк и кадмий, что обусловлено ее жидким состоянием, сильно облегчающим протекание реакций.

Все три металла 12-й группы образуют **сплавы** друг с другом и многими другими металлами. Наиболее широко используются сплавы цинка с медью — латуни. Многие **сплавы кадмия** отличаются легкоплавкостью. Например, **сплав Вуда** (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Cd, 12,5% Sn) имеет $T_{пл} = 68°C$ (предложен в 1860 г. английским инженером Б.Вудом, а не известным американским физиком Р. У. Вудом, родившимся в 1868 г., которому по недоразумению иногда приписывают это изобретение).

Обычно металлы 1-й и 2-й групп ПС энергично взаимодействуют с ртутью, образуя соединения. Металлы 3—10-й групп малорастворимы или практически нерастворимы в ртути. Растворимость металлов 11—15-й групп вновь увеличивается, но без резко выраженной тенденции к образованию соединений с ртутью. С повышением номера периода растворимость металла в ртути обычно возрастает.

Сплавы **ртути — амальгамы** (по-арабски "сплав") — часто бывают при обычной температуре жидкими или тестообразными. Амальгамы, как правило, содержат **интерметаллиды**, состав которых зависит от мольного соотношения Hg и растворяемого в ртути металла. Например, металлический натрий образует с ртутью семь интерметаллидов, калий — пять (из них наиболее устойчив KHg_2). Однако некоторые металлы, в том числе железо, с металлической ртутью не реагируют и могут использоваться при изготовлении тары для хранения ртути.

Один из самых интересных сплавов со ртутью— **амальгама псевдощелочного металла аммония (NH_4^0)**. Ее получают обменной реакцией между амальгамой натрия и концентрированным раствором соли аммония:

$$Na/Hg + NH_4^+ = NH_4^0/Hg + Na^+.$$

Полученная таким способом амальгама аммония устойчива только при низких температурах и при нагревании разлагается:

$$2NH_4^0/Hg \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3 + H_2 + 2Hg.$$

В практике неорганического синтеза в качестве восстановителей используют амальгамы цинка (редуктор Джонса) и натрия.

Амальгамы получают различными способами, из которых самый простой — непосредственное взаимодействие ртути и соответствующего металла. Часто используют электрохимический синтез. Например, при электролизе раствора NaOH на ртутном катоде об-

разуется тестообразная амальгама натрия. Суммарная реакция электролиза имеет вид

$$4NaOH + 4Hg = 4Na^0/Hg + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Содержащийся в амальгаме металл не изменяет существенно своих химических свойств. Так, при соприкосновении амальгамы натрия с водой выделяется H_2 и образуется NaOH, т. е. реакция идет так же, как и в случае металлического натрия, но протекает менее энергично.

Принципы **получения металлов группы цинка** гидрометаллургическим и пирометаллургическим методами рассмотрены в разд. 12.5.

Металлический **цинк применяют** в больших количествах (около половины всего производимого цинка) для защиты железа от коррозии. Как упоминалось в разд. 8—10.6.5, **цинкование** предпочтительнее для этой цели, так как цинк активнее железа и при повреждении покрытия переходит в раствор, а основа оцинкованного изделия (собственно железо) остается незатронутой. В случае *луженого*, т. е. покрытого оловом, железа картина противоположна: железо растворяется, а олово остается нетронутым ржавлением.

Много цинка идет на изготовление различного типа г**альванических элементов**.

Широко используют в машиностроении и электротехнике коррозионно-стойкие сплавы цинка, прежде всего с медью (латуни). Из сплавов цинка с алюминием, магнием и медью изготавливают типографские шрифты.

Значительные количества **кадмия применяют** для нанесения защитных покрытий на железные и стальные изделия. **Кадмирование** по антикоррозийной эффективности превосходит и цинкование, и никелирование, но этот метод неприменим при изготовлении оборудования для пищевой промышленности.

В ядерной технике из кадмия, благодаря большому сечению захвата тепловых нейтронов (см. разд. 12.1.3), изготавливают регулирующие стержни в атомных реакторах. Важным применением кадмия является производство щелочных аккумуляторов (наиболее известный — кадмиево-никелевый). Добавление 1% Cd к меди увеличивает прочность и стойкость к истиранию, лишь на ~10% снижая электропроводность, что позволяет из такого материала изготавливать провода для электротранспорта (троллейбус, трамвай). Кадмий — составная часть многих легкоплавких сплавов, применяемых как припои. Кадмийсодержащие сплавы незаменимы в технологии изготовления подшипников.

Ртуть используют как рабочее жидкое вещество в термометрах, барометрах, манометрах. В электротехнике ртуть — обязательный компонент выпрямителей переменного тока, ламп дневного света,

кварцевых ламп, а также ртутных вакуумных насосов. С использованием ртутных катодов осуществляют электролиз водных растворов хлорида натрия в производстве хлора и щелочи. Ртуть применяют как экстрагент при комплексной переработке полиметаллического сырья (амальгамная металлургия). Ее используют и в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

12.3. Сложные соединения элементов 12-й группы

Для элементов 12-й группы в их гетероатомных соединениях характерна степень окисления +2, и лишь у ртути известны устойчивые соединения, содержащие группировку $[Hg_2]^{2+}$, где ртуть имеет степень окисления +1.

Атомы элементов 12-й группы в степени окисления +2 имеют завершенный электронный d^{10}-уровень, большинство гетероатомных соединений $Э^{II}$ бесцветны. Окрашены только те соединения, в которых велика концентрация дефектов кристаллов, например, оксиды, или те, в которых имеется сильно поляризующийся атом-партнер. Последнее приводит к дополнительному эффекту поляризации и вследствие этого к частичному переходу электронной плотности с такого атома на атом элемента 12-й группы, как, например, в случае иодида ртути(II). Вследствие такого переноса электронов естественно ожидать окраски в первую очередь у производных ртути, которая оказывает сильное поляризующее действие и сильно поляризуется.

12.3.1. Кислородные соединения

12.3.1.1. Оксиды и гидроксиды

Степень окисления +2

Оксиды ЭО представляют собой кристаллические вещества, обладающие заметной летучестью (с различной степенью разложения на металл и кислород еще до достижения температуры плавления). Аэрозоли ЭО очень токсичны.

Самым тугоплавким и термодинамически устойчивым среди них ($\Delta_f G^\circ_{298}(ZnO) = -320{,}7$, $\Delta_f G^\circ_{298}(CdO) = -229{,}3$, $\Delta_f G^\circ_{298}(HgO) = -58{,}4$ кДж/моль) является белый, желтеющий при нагревании **оксид цинка ZnO** ($T_{пл} = 1975$°C).

Оксид кадмия CdO, в отличие от ZnO, чаще всего окрашен в коричневый цвет. Окраска изменяется от желтой до почти черной в зависимости от дефектности кристалла, определяющейся условиями термической обработки.

Оксид ртути HgO имеет красный или желтый цвет в зависимости от размера частиц. При растирании в ступке красных кристаллов HgO получается желтый порошок.

Оксид цинка кристаллизуется в структуре вюрцита (см. разд. 12.3.3); КЧ цинка по кислороду равно 4, но тетраэдрическая структура является искаженной: три расстояния Zn—O равны 1,973Å, одно — 1,992Å. Таким образом, строение ZnO существенно отличается от строения оксидов ЩЗЭ, например CaO, имеющего структуру NaCl с КЧ = 6. Уменьшение КЧ с 6 до 4, а также вюрцитоподобность структуры ZnO, несомненно, указывают на менее ионный характер химической связи в ZnO по сравнению с аналогичными по стехиометрии оксидами ЩЗЭ. В то же время CdO кристаллизуется в структуре NaCl, т. е. от Zn к Cd ионный характер связи Э—O усиливается.

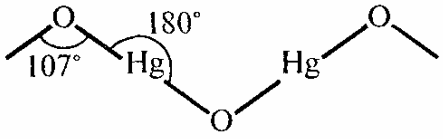
Оксид цинка является полупроводником. В зависимости от условий синтеза ZnO тип проводимости изменяется. Так, если ZnO выдержать при повышенной температуре в парáх цинка или при пониженном давлении кислорода, возникает *проводимость n-типа*: в системе создается избыток электронов, сменяющий электронный дефицит в обычном ZnO, для которого характерна *дырочная проводимость (полупроводник p-типа)*.

Интересно, что при выдерживании в парáх цинка белый ZnO приобретает разные оттенки: от красного до фиолетового. Это свидетельствует об изменении электронной структуры системы — становятся возможными *d-d*-переходы или перенос заряда, запрещенные в обычных соединениях цинка(II).

Наименее термодинамически устойчивый из ЭО оксид ртути(II) разлагается при нагревании выше 400°C: $2HgO = 2Hg + O_2$.

Для оксида ртути(II) известны две модификации: стабильная ромбическая и метастабильная гексагональная.

Ромбический оксид HgO построен из бесконечных плоских зигзагообразных цепочек, слабо сочлененных друг с другом:



По данным структурного (рентгено- и нейтронографического) анализа четыре других расстояния между ртутью и кислородом существенно длиннее, чем расстояния в цепочке, так что только с большой натяжкой можно говорить об октаэдрическом кислородном окружении ртути в HgO. По-видимому, более реально считать, что КЧ ртути в HgO равно 2, и это согласуется с характерной для молекулярных соединений способностью HgO возгоняться при относительно низких температурах (⩾350°C).

Гексагональная форма HgO (изоструктурная киновари HgS) построена из спиральных цепочек, в которых углы между связями и их длины такие же, как в плоских цепочках ромбической модификации. Полиэдр Hg дополняется до очень искаженного октаэдра двумя па́рами атомов кислорода, расположенными на значительно бо́льших расстояниях, чем атомы кислорода в цепочках. При температуре >200°C гексагональная модификация переходит в ромбическую.

Оксиды ЭО практически не растворяются в воде (растворимость немного растет от ZnO к HgO), но легко растворимы в кислотах с образованием соответствующих солей $Э^{II}$, например:

$$ЭО + 2HX = ЭX_2 + H_2O.$$

При нагревании оксиды ЭО взаимодействуют с оксидами ЩЭ и ЩЗЭ с образованием **цинкатов и кадматов** (например, $K_2ЭO_2$, $BaЭO_2$), представляющих собой смешанные оксиды, а также **меркуратов** ($H_2[HgO_2]$, $Ba[HgO_2]$), содержащих линейные анионы $(O—Hg—O)^{2-}$. Эти реакции показывают, что амфотерность оксидов элементов группы цинка сильнее всего выражена у ртути (анионная форма существования в меркуратах).

Оксид ртути(II) взаимодействует с растворами галогенидов ЩЭ с выделением соответствующей щелочи, например:

$$HgO + 4KI + H_2O = K_2[HgI_4] + 2KOH$$

(наибольший выход щелочи достигается при использовании иодидов ЩЭ).

Оксиды ЭО можно синтезировать взаимодействием простых веществ. Кроме этого, для получения оксидов цинка и кадмия используют термолиз гидроксидов, карбонатов или нитратов:

$$Э(OH)_2 = ЭO + H_2O\uparrow, \qquad ЭCO_3 = ЭO + CO_2\uparrow,$$

$$2Э(NO_3)_2 = 2ЭO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Ромбическую форму оксида ртути(II) синтезируют прокаливанием нитрата ртути при 300—400°C, а гексагональную — длительным выдерживанием при 50°C раствора, содержащего $K_2[HgI_4]$ и избыток щелочи:

$$2Hg(NO_3)_2 = 2HgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow,$$

$$K_2[HgI_4] + 2KOH \xrightarrow{50^\circ C} HgO\downarrow + 4KI + H_2O.$$

В обоих случаях образуются кристаллы красного цвета.

При действии щелочи на растворимые соли ртути(II) выделяется осадок HgO желтого цвета:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + H_2O + 2NaNO_3.$$

Оксид цинка — основа цинковых белил. Его **применяют** также в качестве наполнителя резины, как составную часть косметических и медицинских препаратов (мази, пасты, присыпки при кожных заболеваниях).

Оксид кадмия используют для нанесения покрытий кадмия на сталь.

Оксид ртути — красящий пигмент антикоррозионных покрытий донной части морских судов. Желтая форма оксида ртути входит в состав кожных мазей.

Пероксиды $ЭO_2$ элементов группы цинка гораздо менее устойчивы, чем аналогичные производные ЩЗЭ. Соединения цинка и кадмия $ЭO_2 \cdot nH_2O$ — порошки белого или желтого цвета, взрываются при температуре выше 200°С. Они образуются при действии пероксида водорода на соответствующие гидроксиды. Пероксид ртути HgO_2 взрывается при ударе или нагревании. Синтезируют его действием на желтый HgO 30%-го раствора H_2O_2 при −20°С.

Гидроксиды элементов 12-й группы **$Э(OH)_2$** выделены в индивидуальном состоянии лишь для цинка и кадмия. Они представляют собой белые студенистые вещества, мало растворимые в воде (ПР $[Zn(OH)_2] = 1{,}2 \cdot 10^{-17}$, ПР $[Cd(OH)_2] = 2{,}2 \cdot 10^{-14}$) и быстро "стареющие" при стоянии вследствие процессов оляции и оксоляции.

Гидроксид ртути(II) в твердом виде не существует (как указывалось выше, при действии щелочей на растворы солей Hg^{II} выпадает осадок желтой формы HgO). Нестабильность $Hg(OH)_2$ можно объяснить сильным поляризующим действием Hg^{2+} [аналогия с $Cu(OH)_2$, см. разд. 11.3.1.1].

Гидроксид цинка проявляет *амфотерные свойства*: он легко растворяется и в кислотах (с образованием солей), и в щелочах (с образованием комплексных гидроксоцинкатов):

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O,$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

При этом основные свойства преобладают: $K_b^{II}[Zn(OH)_2] \approx 10^{-5}$, $K_a^{II}[Zn(OH)_2] \approx 10^{-13}$.

Надо отметить, что нет простого соотношения между составом и строением **гидроксокомплексов** $Na_2[Zn(OH)_4]$, полученных в растворе, и **цинкатов**, синтезированных по твердофазной методике, например, по реакции

$$ZnO + Na_2CO_3 = Na_2ZnO_2 + CO_2,$$

или цинкатов того же состава, полученных прокаливанием выделенных в твердом состоянии комплексов $(ЩЭ)_2[Zn(OH)_4]$.

Структурные исследования показали, что цинкаты типа Na_2ZnO_2 относятся к смешанным оксидам — в них отсутствуют локализованные структурные фрагменты ZnO_2^{2-}, доказывающие принадлежность цинкатов к солям гипотетической кислоты H_2ZnO_2. Известно большое число относящихся к смешанным оксидам **цинксодержащих шпинелей**, как нормальных, так и обращенных: $Zn[Al_2O_4]$, $Zn[ZnSnO_4]$, $Zn[ZnTiO_4]$ и др. Шпинели характеризуются почти неискаженной плотной упаковкой кислородных атомов. Уже одно это исключает образование локализованных оксоанионов типа цинката ZnO_2^{2-}.

Таким образом, анионообразующие свойства цинка(II) в твердофазных оксидных системах выражены слабо; наиболее существенным признаком проявления амфотерности цинка(II) остается способность к комплексообразованию, в том числе к образованию растворимых гидроксокомплексов в щелочных средах.

Гидроксид кадмия растворим в кислотах:

$$Cd(OH)_2 + 2HCl = CdCl_2 + 2H_2O.$$

Однако он очень медленно растворяется лишь при кипячении в концентрированных щелочах с образованием гидроксокадматов, например $Na_2[Cd(OH)_4]$ или $Na_4[Cd(OH)_6]$.

Гидроксид кадмия слабо амфотерен, так как основные свойства усиливаются от $Zn(OH)_2$ к $Cd(OH)_2$: $K_b^{II}[Cd(OH)_2] \approx 10^{-3}$. Более основные свойства $Cd(OH)_2$ обусловливают меньшую гидролизуемость его солей по сравнению с солями цинка (см. разд. 12.3.1.2). Это объясняется ростом радиуса $Э^{2+}$ при переходе от Zn к Cd (а следовательно, меньшим поляризующим действием этих катионов на гидратирующую их воду).

В результате комплексообразования гидроксиды цинка и кадмия способны растворяться в водном растворе аммиака:

$$Э(OH)_2 + 4NH_3 = [Э(NH_3)_4](OH)_2.$$

Возможно, что в координационную сферу тетрааммиакатов цинка и кадмия входят еще 2 молекулы воды, дополняющие координационную сферу до октаэдра. Образуются и гексааммиакаты, более характерные для кадмия.

Заметная растворимость ($\sim 10^{-4}$ моль/л) оксида ртути(II) в воде дает основание некоторым авторам предполагать возможность существования в растворе гидрооксида $Hg(OH)_2$, который стабилизируется образованием водородных связей гидроксильных ионов с внешнесферной водой. Сильный гидролиз (см. разд. 12.3.1.2) солей ртути(II) свидетельствует о слабых основных свойствах $Hg(OH)_2$.

Действительно, константа диссоциации гидроксида ртути по основному типу мала: $K_b^{II}[Hg(OH)_2] = 10^{-11}$.

Таким образом, очевидно *немонотонное изменение основных свойств гидроксидов* элементов 12-й группы, которое можно объяснить минимальным поляризующим действием кадмия (см. разд. 12.1.2) и, следовательно, меньшей прочностью связи Э—OH в его гидроксиде.

Эта позиция в отношении $Hg(OH)_2$ оправдана, так как увеличение ионного радиуса в ряду Zn^{2+}—Cd^{2+}—Hg^{2+} позволяет ожидать усиления основных свойств гидроксидов в этом ряду, но поляризационная нестабильность $Hg(OH)_2$, а также резкий рост ковалентности связи Hg—O делают концентрацию $Hg(OH)_2$ в растворе и соответственно концентрации продуктов ее диссоциации очень низкими.

В пользу предположения о принадлежности гидроксида $Hg(OH)_2$, если бы он существовал, к сильным основаниям, говорит тот факт, что не известны гидроксокомплексы ртути(II) Таким образом, несмотря на ярко выраженную способность к комплексообразованию с мягкими лигандами (Cl^- и др), ртуть(II) не проявляет амфотерности (из-за жесткости лиганда OH^-)

Возможна и другая трактовка этого феномена низкое значение $K_b[Hg(OH)_2]$ может быть обусловлено резким смещением влево равновесия диссоциации $Hg(OH)_2$ из-за низкой растворимости HgO

$$H_2O + HgO \rightleftarrows Hg(OH)_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2OH^-$$

Гидроксид цинка можно **получить** добавлением стехнометрического количества щелочи (чтобы не образовался гидроксокомплекс) к растворам солей цинка:

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Гидроксид кадмия синтезируют аналогично с той лишь разницей, что избыток разбавленного раствора щелочи не приводит к растворению выпавшего осадка.

Кристаллический $Zn(OH)_2$ получают более сложным способом: гель гидроксида цинка, образовавшегося при действии щелочи на соль цинка, отфильтровывают, растворяют в избытке ~6-молярного водного раствора аммиака, а затем удаляют аммиак в вакууме или оставляют раствор аммиаката в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4.

Степень окисления +1

Все соединения ртути(I) содержат двухъядерный кластер $[Hg—Hg]^{2+}$, который в водном растворе, видимо, существует в виде дигидрата $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$. В кластерах $[Hg_2]^{2+}$ два атома ртути входят в состав линейных (или близких к ним) фрагментов X—Hg—Hg—X, в которых имеются две коллинеарные *sp*-связи, как и в молекулах соединений ртути(II) типа X—Hg—X.

Оксид ртути(I) Hg_2O — черное не растворимое в воде вещество, постепенно распадающееся на оксид ртути(II) и металлическую ртуть:

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

Этот процесс ускоряется при нагревании, интенсивном освещении, а также в присутствии избытка щелочи. Оксид ртути(I) является основным оксидом: он растворяется в азотной кислоте и не растворяется в щелочи:

$$Hg_2O + 2HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + H_2O.$$

Оксид Hg_2O **получают** при действии на растворы солей ртути(I) щелочей:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Ожидаемое при этом осаждение **гидроксида ртути(I) $Hg_2(OH)_2$** не происходит из-за очень малой его устойчивости, что характерно и для гидроксида ртути(II). Основные свойства $Hg_2(OH)_2$ должны проявляться в большей степени, чем у $Hg(OH)_2$, поскольку размеры катиона $[Hg_2]^{2+}$ больше, чем Hg^{2+}. И действительно, K_b^{II} $[Hg_2(OH)_2] \approx 10^{-9}$, тогда как K_b^{II} $[Hg(OH)_2] \approx 10^{-11}$.

12.3.1.2. Соли кислородсодержащих кислот

Элементы группы цинка с большим числом кислородсодержащих кислот образуют **соли**, значительное количество которых выделяется из растворов в виде кристаллогидратов различного состава.

Хорошо растворимые в воде соли подвергаются гидролизу, причем в наименьшей степени он проходит у солей кадмия, а в наибольшей — у солей ртути, что соответствует характеру изменения основных свойств гидроксидов $Э(OH)_2$.

Сульфаты $ЭSO_4$ — бесцветные хорошо растворимые в воде соединения. Среди кристаллогидратов наиболее известны $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ("цинковый купорос"), $CdSO_4 \cdot 2{,}67H_2O$ $(3CdSO_4 \cdot 8H_2O)$, $HgSO_4 \cdot H_2O$. Безводный сульфат кадмия плавится без разложения при 1135°С, а соли цинка и ртути разлагаются при 620 и 500°С соответственно. В случае сульфата ртути реация идет по уравнению

$$HgSO_4 = Hg + SO_2 + O_2.$$

В разбавленных растворах **сульфаты гидролизуются** с образованием основных или оксосолей. Для ртути основные сульфаты не обнаружены, известен только оксосульфат состава $2HgO \cdot HgSO_4$ (желтого цвета):

$$3HgSO_4 + 2H_2O = 2HgO \cdot HgSO_4\downarrow + 2H_2SO_4.$$

Получают сульфаты взаимодействием металлов или оксидов с серной кислотой.

Сульфат цинка используют как протраву при крашении тканей, в качестве отбеливателя бумаги, как компонент микроудобрения и как составную часть глазных капель. **Сульфат ртути (II)** является катализатором при получении ацетальдегида из ацетилена (*реакция Кучерова*).

Нитраты $Э(NO_3)_2$ — бесцветные хорошо растворимые в воде соединения. Из водных растворов выделяются кристаллогидраты, среди которых наиболее характерны $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Безводный нитрат цинка летуч в вакууме, безводные нитраты кадмия и ртути плавятся при 353 и 79°С соответственно.

Сильнее всего среди нитратов $Э^{II}$ гидролизуется соль ртути: при внесении твердого $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ в воду мгновенно изменяется цвет индикатора (кислая среда) и появляется осадок основных и оксосолей, например:

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg(OH)NO_3\downarrow + HNO_3,$$

$$2Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg_2O(NO_3)_2\downarrow + 2HNO_3,$$

$$3Hg(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftarrows Hg_3O_2(NO_3)_2\downarrow + 4HNO_3.$$

Прозрачный раствор нитрата ртути(II) можно получить лишь при добавлении азотной кислоты.

Синтез безводных нитратов элементов группы цинка проводят взаимодействием металлов с жидким оксидом азота(IV):

$$Э + 2N_2O_4 = Э(NO_3)_2 + 2NO.$$

Водные растворы этих солей образуются при действии на металлы $Э^0$ или оксиды $Э^{II}$ азотной кислотой.

Элементы 12-й группы образуют **соли галогенсодержащих оксокислот**. В воде *растворимы* перхлораты $Э(ClO_4)_2$, хлораты $Э(ClO_3)_2$, хлориты цинка и кадмия $Э(ClO_2)_2$, броматы цинка и кадмия $Э(BrO_3)_2$, иодат кадмия $Cd(IO_3)_2$ и периодаты ртути, окрашенные в различные цвета, Hg_2HIO_6, $Hg_3(H_2IO_6)_2$, HgH_3IO_6, $Hg_3(IO_5)_2$ и $Hg_5(IO_6)_2$. *Плохо растворяются в воде* хлорит $Hg(ClO_2)_2$ и бромат $Hg(BrO_3)_2$ ртути, а также иодаты цинка и ртути. Очень слабо гидролизуется перхлорат ртути (даже при сильном разбавлении раствор остается прозрачным).

Из **солей** элементов группы цинка и **фосфорных кислот** *плохо растворяются* в воде средние ортофосфаты $Э_3(PO_4)_2$, пиро- ($Zn_2P_2O_7$) и метафосфат ($Zn(PO_3)_2$) цинка. Гидроортофосфаты цинка и кадмия, а также пирофосфат кадмия *растворимы в воде.*

К числу хорошо растворимых солей элементов 12-й группы относятся и **ацетаты $Э(CH_3COO)_2$**, однако их диссоциация в растворе

мала (особенно производного ртути). Ацетат ртути $Hg(CH_3COO)_2$ при 180°С разлагается, соли цинка и кадмия плавятся при 242 и 256°С соответственно. При дальнейшем нагревании последние две соли образуют **оксоацетаты $Э_4O(CH_3COO)_6$**, причем соединение цинка возгоняется (как и аналогичный по составу и строению комплекс бериллия, см. разд. 2.4) и гидролизуется сильнее, чем производное бериллия. В отличие от него оксоацетат кадмия нелетуч.

Карбонаты $ЭCO_3$ выделены для цинка и кадмия. Они бесцветны, плохо растворимы в воде, отщепляют углекислый газ при нагревании: $ZnCO_3$ — до 200°С, $CdCO_3$ — до 300°С. При действии на растворы солей цинка и кадмия карбонатов ЩЭ вследствие гидролиза вместо средних солей осаждаются **основные карбонаты**, например:

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 4H_2O = 3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3 \cdot H_2O\downarrow + 5Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow.$$

Для получения средних карбонатов необходимо использовать менее щелочной реагент:

$$ZnSO_4 + 2NaHCO_3 = ZnCO_3\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Интересно, что средний, негидролизованный карбонат Zn^{II} получить существенно проще, чем такое же соединение соседней с цинком по периоду меди. Это указывает на более слабую гидролизуемость солей Zn по сравнению с аналогичными по составу соединениями меди(II).

Карбонат ртути(II) $HgCO_3$ не получен из-за очень сильного гидролиза солей ртути(II). Известны только нерастворимые оксокарбонаты состава $HgCO_3 \cdot 2HgO$ и $HgCO_3 \cdot 3HgO$.

Силикаты цинка и кадмия $Э_2SiO_4$ и $ЭSiO_3$ плохо растворяются в воде, плавятся при высокой температуре (соединения цинка — выше 1400, кадмия — выше 1200°С).

Вследствие более основных свойств гидроксида ртути(I) **растворимые в воде соли ртути(I)** в меньшей степени подвержены гидролизу, чем соли ртути(II). Тем не менее при внесении в воду **нитрата ртути(I)** выпадает осадок основной соли:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg_2(OH)NO_3\downarrow + HNO_3.$$

Как и в случае нитрата ртути(II), для получения прозрачного раствора нитрата ртути(I) надо добавить азотной кислоты. Кристаллизуется нитрат ртути(I) из таких растворов в виде дигидрата $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Для **получения $Hg_2(NO_3)_2$** используют взаимодействие ртути с холодной азотной кислотой (1:1):

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Чтобы исключить окисление азотной кислотой Hg^{I} до Hg^{II}, добавляют в реакционную смесь избыток ртути. Нитрат ртути(I) можно синтезировать и взаимодействием карбоната ртути(I) с азотной кислотой или нитрата ртути(II) с металлической ртутью.

Среди других **растворимых** солей ртути(I) наибольший интерес представляют **перхлорат $Hg_2(ClO_4)_2$, хлорат $Hg_2(ClO_3)_2$** и **бромат $Hg_2(BrO_3)_2$**. Гидратированные нитрат $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и перхлорат $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ртути(I) содержат линейные группы $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$. Так как в ближайшем окружении каждого атома ртути в этих соединениях имеются только два атома (ртуть и кислород), эта координационная группа дополняется некоторым числом более удаленных атомов. В бромате, состоящем из линейных молекул $O_3Br—Hg—Hg—BrO_3$, два более удаленных атома кислорода в результате включения их в координационную группу ртути дополняют координацию атома Hg до сильно искаженной тетраэдрической.

Из **плохорастворимых солей ртути(I)** наибольшее значение ПР (10^{-7}) имеет **сульфат Hg_2SO_4**. Это бесцветное кристаллическое вещество, раствор которого вследствие гидролиза постепенно выделяет желтый осадок **основного сульфата $Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2SO_4$**:

$$2Hg_2SO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2SO_4\downarrow + H_2SO_4.$$

Сульфат ртути(I) имеет структуру бесконечных цепей, состоящих из линейных молекул $—OSO_2O—Hg—Hg—OSO_2O—$, в которых угол HgHgO = 165°, d(Hg—Hg) = 2,50Å, d(Hg—O) = 2,24Å. Более удаленными соседями атомов ртути являются три атома кислорода смежных цепочек, находящиеся на расстоянии 2,50, 2,72 и 2,93Å.

Сульфат ртути(I) **получают** действием разбавленной серной кислоты на раствор нитрата ртути(I):

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4\downarrow + 2HNO_3.$$

Соединения ртути(I) склонны к диспропорционированию: $Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg^0$. Так, бесцветный **карбонат Hg_2CO_3** имеет тенденцию к распаду:

$$Hg_2CO_3 = Hg + HgO + CO_2.$$

Карбонат образуется при взаимодействии растворов солей Hg_2^{2+} и карбонатов ЩЭ:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = Hg_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

Кроме рассмотренных, плохо растворимы желтый **иодат $Hg_2(IO_3)_2$**, красный **хромат Hg_2CrO_4**, бесцветный **ортофосфат $[Hg_2]_3(PO_4)_2$**, желтый **гидроарсенат Hg_2HAsO_4** и другие соли ртути(I).

Таблица 12.5. **Температура плавления галогенидов элементов 12-й группы, °С**

Галогенид	ZnX_2	CdX_2	HgX_2	Hg_2X_2
Фторид	875	1072	645	570
Хлорид	315(α); 326(β)	568	280	384 (субл с разл.)
Бромид	394	567	238	340 (субл.)
Иодид	446	388	259	290

Соли ртути(I) в растворах, в частности нитрат, проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

12.3.2. Галогениды и псевдогалогениды

Элементы 12-й группы со всеми галогенами образуют бинарные соединения (табл. 12.5), представляющие собой кристаллические вещества, $T_{пл}$ которых максимальна у производных кадмия, что свидетельствует о наиболее ионном характере связи Cd — X. Это объясняется меньшим поляризующим действием Cd^{II} по сравнению с Zn^{II} и Hg^{II}. Как обычно, максимальная $T_{пл}$ галогенидов данного элемента наблюдается у фторидов, что свидетельствует об их преимущественно ионном характере, который согласуется с типично ионной кристаллической структурой (см. ниже).

Все галогениды ртути(I), кроме фторида, плавятся при более высокой температуре, чем одноименные галогениды ртути(II). Значит, ковалентный характер связи у дигалогенидов выражен сильнее, чем у моногалогенидов. Фториды — исключение, так как из-за очень маленького радиуса иона F^- ионный характер связи преобладает и в ди-, и в монофториде, а кулоновское взаимодействие катиона и аниона сильнее в дифториде.

12.3.2.1. Степень окисления +2

За исключением дииодида ртути, окрашенного в красный цвет, все **галогениды $Э^{II}$** бесцветны. **Дифториды Zn** и **Cd** плохо растворяются в воде, а **дифторид ртути** нацело гидролизуется. Малорастворимым является также **дибромид ртути, дииодид** — практически нерастворим: ПР (HgI_2) = 10^{-12}. Растворимость в воде остальных дигалогенидов уменьшается при переходе от цинка к ртути и от хлоридов к иодидам, что обусловлено нарастанием ковалентного характера связи у галогенидов в этих рядах. Соединения цинка очень гигроскопичны и, за исключением ZnF_2, расплываются на воздухе.

Растворимость **хлорида цинка** при комнатной температуре составляет 27, **бромида** — 21, а **иодида** — ~14 моль в 1 л воды и увеличивается с повышением тем-

пературы. Интересно, что выше 25°С из водного раствора $ZnCl_2$ при его концентрировании выделяются кристаллы безводной соли. Таким образом, несмотря на амфотерность гидроксида цинка(II), можно получить безводный $ZnCl_2$ простым нагреванием его гидрата, что отличает цинк от более основного магния, для которого такой способ обезвоживания гидрата хлорида невозможен из-за образования оксосолей. Объяснить этот факт можно, видимо, предпочтительным у Zn^{2+} образованием связи с более мягким ионом Cl^-, чем с жестким кислородом воды Поэтому при концентрировании водных растворов хлорида цинка происходит конкурентное "выжимание" молекул H_2O из координационной сферы Zn^{2+} с заменой их на Cl^- Этот процесс можно рассматривать и как комплексообразование Zn^{2+} с Cl^-. Гидролиз хлорида цинка идет по указанным причинам только в разбавленных растворах и в малой степени:

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Zn(OH)(OH_2)_5]^+ + H_3O^+.$$

В зависимости от концентрации соли и природы аниона состав координационной сферы $Э^{2+}$ в растворе изменяется, но КЧ для Zn^{2+} и Cd^{2+} в растворах галогенидов равно 6, а для Hg^{2+} — 4. В разбавленных растворах обнаружены акваионы $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ и $[Cd(OH_2)_6]^{2+}$, в более концентрированных — $[ЭX_n(OH_2)_m]^{2-n}$.

В парáх дигалогениды элементов 12-й группы имеют *линейное строение*. **Кристаллические дифториды** являются ионными соединениями: дифторид цинка кристаллизуется в структурном типе рутила, дифториды кадмия и ртути—флюорита, в которой ион $Э^{2+}$ окружен восемью равноудаленными ионами F^-. Остальные дигалогениды цинка и кадмия имеют слоистые структуры типа $CdCl_2$ и CdI_2. В гексагональной **структуре CdI_2** — |ICdI||ICd... — третий слой ионов I^- повторяет первый: образуется ГПУ анионов I^-, а катионы Cd^{2+} занимают половину октаэдрических пустот. В ромбоэдрической **структуре $CdCl_2$** — другая взаимная ориентация тройных слоев [ClCdClClCd]|ClCd... — четвертый слой Cl^- повторяет первый: образуется КПУ Cl^-, а ионы Cd^{2+} находятся в половине октаэдрических пустот.

Дихлорид, дибромид и желтая форма дииодида ртути, образующаяся при нагревании красного HgI_2 до 131°С, состоят из линейных молекул X—Hg—X. Четыре атома галогена соседних молекул достраивают координационный полиэдр ртути(II) до сильно искаженного октаэдра. Красная модификация HgI_2 имеет совершенно иное строение слоев: каждый атом ртути координирует четыре атома иода, расположенных в вершинах тетраэдра на равных расстояниях от центрального иона.

Дигалогениды элементов группы цинка в различной степени диссоциируют в растворе. Наибольшая константа диссоциации у солей цинка, причем увеличивается она от фторида к иодиду. В минимальной степени диссоциируют соединения ртути. Константа диссоциации галогенидов кадмия(II) и ртути(II) уменьшается при переходе от хлоридов к иодидам. Так, например, у дихлорида ртути (**сулемы**) степень диссоциации ~0,1%. В связи с этим гидролиз этой соли незначителен, хотя ее раствор имеет кислую ре-

акцию. Электропроводность сулемы и в расплаве очень мала (примерно в $2 \cdot 10^5$ раз меньше, чем у расплавленного хлорида натрия). Низкая электропроводность расплавов и слабая диссоциация в водных растворах дигалогенидов элементов 12-й группы (прежде всего хлоридов, бромидов и иодидов ртути) объясняется значительным ковалентным характером связи элемент—галоген в этих соединениях, что подтверждается также низкими значениями $T_{пл}$ (табл. 12.5) и заметной растворимостью в малополярных растворителях.

Для дигалогенидов кадмия характерно *автокомплексообразование* — перераспределение центральных ионов между внешней и внутренней сферами КС, в результате чего эти ионы выполняют катионную и анионную функции, например, для дииодида наблюдаются следующие равновесия:

$$2CdI_2 \rightleftarrows Cd[CdI_4],$$

$$3CdI_2 \rightleftarrows Cd[CdI_3]_2.$$

Автокомплексообразование частично происходит даже в очень разбавленных растворах, что приводит к понижению концентрации "свободных" ионов Cd^{2+} и I^-, образующихся в результате диссоциации дииодида [$K^{II}_{дис}(CdI_2) = 5 \cdot 10^{-3}$]:

$$CdI_2 \rightleftarrows CdI^+ + I^-,\ CdI^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + I^-.$$

Так, при исходной концентрации CdI_2, равной 10^{-2} моль/л, в растворе зафиксировано следующее распределение кадмия по отдельным ионным формам: 23,1% Cd^{2+}, 66,5% CdI^+, 6,9% CdI_2, 0,45% $[CdI_3]^-$, 0,02% $[CdI_4]^{2-}$. При добавлении к раствору нитрата серебра выпадает осадок малорастворимого AgI, поскольку значительное количество ионов I^- остается незакомплексованным.

Дигалогениды цинка, кадмия (кроме CdI_2) и дифторид ртути образуют **кристаллогидраты** различного состава.

Для дигалогенидов ртути, как и для других соединений Hg^{II}, характерны окислительные свойства. Так, при хранении на свету в контакте с воздухом сулема постепенно разлагается из-за восстановления водой:

$$4HgCl_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2\downarrow + 4HCl + O_2.$$

При действии на раствор сулемы солянокислого раствора хлорида олова(II) также проходит окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию белого осадка хлорида ртути(I):

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2[SnCl_6].$$

При избытке $SnCl_2$ образуется черный осадок мелкодисперсной металлической ртути (см. разд. 12.3.2.2).

Дифториды цинка и кадмия **получают** взаимодействием металлов с плавиковой кислотой. Для синтеза дифторида ртути используют реакцию оксида ртути(II) со фтором. Остальные дигалогениды элементов 12-й группы можно получить взаимодействием простых веществ при нагревании (в ряде случаев используют реакции в неводных растворителях, например, взаимодействие цинка и иода в абсолютном эфире). Дигалогениды цинка и кадмия можно синтезировать также действием соответствующих галогеноводородных кислот на металлы, их оксиды и карбонаты. Дигалогениды ртути получают обменными реакциями растворимых солей ртути с галогенидами ЩЭ, например:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Хлорид цинка в виде концентрированного раствора **используют** при пайке металлов для освобождения их поверхности от оксидов, причем сам очищаемый металл процессом растворения не затрагивается. $ZnCl_2$ применяют также в производстве пергамента, поскольку клетчатка растворяется в его концентрированном растворе.

Сулема, как сильный антисептик, используется в хирургической практике, а также в качестве протравы для семян.

Для элементов 12-й группы известны также **гидроксо-** и **оксогалогениды** различного состава: **Э(OH)X, *n*Э(OH)$_2$·ЭX$_2$**, где Э = = Zn, Cd; **Hg(OH)F, *n*HgO·HgCl$_2$** и др.

Оксохлорид цинка $ZnO{\cdot}ZnCl_2$, или Zn_2OCl_2, синтезируют прокаливанием смеси оксида и хлорида цинка ($ZnO + ZnCl_2 = Zn_2OCl_2$) или термолизом основной соли, полученной добавлением к водному раствору хлорида цинка необходимого количества щелочи:

$$2Zn(OH)Cl = Zn_2OCl_2 + H_2O.$$

Известны также соли элементов 12-й группы состава **ЭX$_2$**, образованные псевдогалогенид-ионами (**цианидом** и **роданидом**). **Цианиды цинка** и **кадмия**, а также **роданид ртути** плохо растворяются в воде. Из $Э(CN)_2$ цианид цинка термически наиболее устойчив: он разлагается лишь при ~800°С. Цианид ртути в растворе практически не диссоциирует. В роданидах кадмия и ртути роданогруппы связаны с атомом Э через атом серы, а в роданиде цинка — через азот.

При поджигании сухой роданид ртути разлагается с выделением сероуглерода CS_2 и нитрида углерода C_3N_4, представляющего собой объемистую аморфную массу желтого цвета:

$$2Hg(SCN)_2 = 2HgS + CS_2 + C_3N_4.$$

Возможно, что при этом протекает и процесс окисления роданида ртути(II):

$$2Hg(SCN)_2 + 9O_2 = 2HgO + 4SO_2 + 2N_2 + 4CO_2.$$

На этих реакциях основан эффектный опыт **"фараоновы змеи"** Чтобы продемонстрировать его, роданид ртути(II) получают по обменной реакции

$$Hg(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$$

Осадок $Hg(SCN)_2$ отделяют фильтрованием, из влажного осадка готовят небольшие "колбаски", дают им обсохнуть на воздухе в течение нескольких дней, затем кладут на асбестовую сетку и поджигают Колбаски из роданида ртути разбухают и, извиваясь, двигаются по сетке, создавая впечатление ползущих "фараоновых змей"

12.3.2.2. Степень окисления +1

Галогениды ртути(I) — малорастворимые в воде соединения: $ПР(Hg_2Cl_2) = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$, $ПР(Hg_2Br_2) = 5{,}8 \cdot 10^{-23}$, $ПР(Hg_2I_2) = 4{,}5 \cdot 10^{-29}$. Наиболее растворимый желтый **фторид Hg_2F_2** темнеет на воздухе вследствие образования мелкодисперсной ртути, в растворе разлагается:

$$Hg_2F_2 + H_2O = Hg\downarrow + HgO\downarrow + 2\ HF.$$

Чистый **иодид ртути(I)** окрашен в желтый цвет, но в силу частичного разложения обычно имеет вид зеленого осадка. Устойчивость галогенидов в ряду Cl^- — I^- заметно уменьшается. Иодид ртути(I) в растворе иодида калия диспропорционирует:

$$Hg_2I_2 + 2KI = K_2[HgI_4] + Hg\downarrow.$$

Все галогениды ртути(I) имеют линейную молекулярную структуру: X—Hg—Hg—X. У них, как и у солей ртути(I) с анионами кислородсодержащих кислот (см. разд. 12.3.1.2), осуществляется искаженно-октаэдрическая координация атомов ртути (здесь за счет четырех более удаленных атомов галогенов). Например, в Hg_2F_2 длинное расстояние Hg—X составляет 2,72Å, а в Hg_2I_2 — 3,51Å (ближайшие к ртути атомы галогенов находятся на удалении 2,14 и 2,68Å соответственно).

Важнейшим из галогенидов ртути(I) является **хлорид Hg_2Cl_2**, называемый **каломелью**, что в переводе означает "красивый черный", хотя соль бесцветна. Это несоответствие объясняется тем, что при действии на Hg_2Cl_2 аммиака и щелочи осадок быстро чернеет (это черное вещество в прежние времена использовали для крашения) вследствие образования черного оксида ртути(I), постепенно распадающегося на ртуть и оксид ртути(II):

$$Hg_2Cl_2 + 2NaOH = Hg_2O\downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

То, что при этом происходит выделение мелкодисперсной ртути, доказывает образование блестящего слоя амальгамы меди при соприкосновении черного осадка с медной пластиной.

При нагревании каломель желтеет и затем возгоняется (384°С), практически полностью разлагаясь: $Hg_2Cl_2 \rightleftarrows HgCl_2 + Hg$. Однако охлаждение паров смещает равновесие влево, и вновь образуются бесцветные кристаллы Hg_2Cl_2. Под действием света и при кипячении с водой каломель постепенно темнеет вследствие частичного распада по приведенной реакции.

Каломель может быть **восстановлена** солянокислым раствором хлорида олова(II):

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl = 2Hg\downarrow + H_2[SnCl_6].$$

Хлором каломель **окисляется** с образованием сулемы:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2.$$

Каломель **получают** обменной реакцией между нитратом ртути(I) и хлоридом натрия:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2\downarrow + 2NaNO_3.$$

Можно использовать также восстановление сулемы. Так, осадок Hg_2Cl_2 выделяется при пропускании сернистого газа в кипящий раствор $HgCl_2$:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SO_4 + 2HCl.$$

Каломель образуется и при действии оксалата аммония на сулему:

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_4Cl + 2CO_2\uparrow.$$

Эта реакция интересна тем, что протекает только под действием света и степень превращения пропорциональна количеству падающего света.

Каломель **используют** для изготовления электродов сравнения, применяемых при электрохимических измерениях.

Псевдогалогениды ртути(I) гораздо менее устойчивы, чем аналогичные производные ртути(II). **Роданид ртути(I)** образуется при взаимодействии растворов нитрата ртути(I) и роданида калия:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KSCN = Hg_2(SCN)_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Он очень неустойчив и легко разлагается:

$$Hg_2(SCN)_2 = Hg(SCN)_2\downarrow + Hg.$$

Цианид ртути(I) не удалось синтезировать, так как равновесие реакции диспропорционирования Hg^I в этом случае полностью

смещено в сторону образования Hg^0 и Hg^{II} вследствие очень малой степени диссоциации $Hg(CN)_2$:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg\downarrow + Hg(CN)_2 + 2KNO_3.$$

Степень окисления +1 не характерна для кадмия и цинка Однако при растворении кадмия в расплавленном хлориде кадмия(II) образуется очень темный красно-черный плав, который, по-видимому, содержит $\mathbf{Cd^I}$ и $\mathbf{Cd^{II}}$, связанные галогенидными мостиками Если к этому расплаву добавить хлорид алюминия, расплав приобретает желто-зеленую окраску Изучение продукта (а также аналогичных систем бромидов и иодидов) показало присутствие в нем Cd^I Соединение диамагнитно Так как оно содержит диамагнитный ион $[AlCl_4]^-$, очевидно, что и кадмий входит в состав диамагнитной группировки $\mathbf{[Cd_2]^{2+}}$ Поэтому строение этого соединения в кристаллическом виде можно представить формулой $[Cd_2]^{2+}[AlCl_4]_2^-$ При растворении этого вещества в воде происходит диспропорционирование $[Cd_2]^{2+}$ на Cd^0 и Cd^{2+} Наличие ионов $[Cd_2]^{2+}$ в указанных выше расплавах доказано методом КР-спектроскопии

При растворении цинка в расплаве хлорида цинка обнаружено существование еще менее устойчивого, чем в случае кадмия, иона $[Zn_2]^{2+}$ в виде соединения $[Zn_2]^{2+}[ZnCl_4]^{2-}$

12.3.3. Другие бинарные соединения

Гидриды $\mathbf{ЭH_2}$ — неокрашенные твердые соединения, термически неустойчивые. Температура разложения на простые вещества составляет +90 (ZnH_2); −20 (CdH_2) и −125°C (HgH_2). Лучше других изученный гидрид цинка легко окисляется, не растворяется в эфире, водой медленно разлагается:

$$ZnH_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H_2\uparrow.$$

Гидриды получают взаимодействием эфирных растворов иодидов $Э^{II}$ с $LiAlH_4$ при температуре ниже −40°C. При этом выделяется белый осадок, который тотчас отделяют центрифугированием во избежание загрязнения образующимся спустя некоторое время полимерным гидридом алюминия $(AlH_3)_x$:

$$ЭI_2 + 2LiAlH_4 = ЭH_2\downarrow + 2LiI + 2AlH_3.$$

Гидрид цинка синтезируют также по реакции между иодидом цинка и гидридом лития в эфире:

$$ZnI_2 + 2LiH = ZnH_2\downarrow + 2LiI.$$

Сульфиды ЭS — малорастворимые в воде соединения: $ПР(ZnS) \approx \approx 10^{-24}$, $ПР(CdS) \approx 10^{-28}$, $ПР(HgS) \approx 10^{-52}$. **Сульфид цинка** не окрашен, кристаллизуется в двух модификациях, встречающихся в природе: низкотемпературной — **сфалерит (цинковая обманка)** и высокотемпературной — **вюрцит** (температура перехода 1020°C). При растирании метастабильный при комнатной температуре вюрцит переходит в сфалерит.

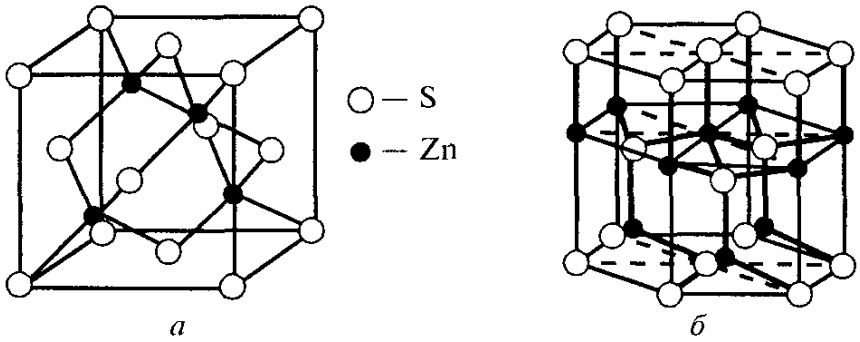


Рис. 12.1. Структура сфалерита (*а*) и вюрцита (*б*)

Структура сфалерита является производной от кубической структуры алмаза, в которой половина узлов занята атомами Zn, а другая половина — атомами S (рис. 12.1, *а*). Атомы цинка и серы находятся в центре тетраэдров ZnS_4 и SZn_4 соответственно, т е их КЧ равно 4

Структура **вюрцита** (рис. 12.1, *б*) построена на основе структуры гексагонального алмаза, в которой атомы цинка и серы чередуются. Эту структуру чаще всего изображают как гексагональную плотнейшую упаковку атомов одного элемента (например Zn), в которой атомы другого элемента (S) располагаются на шести вертикальных ребрах, в центре образуемого ими шестигранника и на центральных вертикалях трех тригональных призм. Здесь, как и в сфалерите, атомы цинка и серы находятся в центре тетраэдров ZnS_4 и SZn_4 соответственно.

Сульфид кадмия в зависимости от способа получения может иметь желтую или красную окраску. У него две полиморфные модификации, одна из которых имеет структуру вюрцита (минерал гринокит), а другая — структуру сфалерита (минерал хоулиит).

Сульфид ртути известен в двух формах, различающихся окраской и плотностью· ρ = 7,7 и 8,1 г/см^3 соответственно у черной и красной модификации. Черная модификация имеет структуру сфалерита. При нагревании до 200°С и при растирании с раствором полисульфида ЩЭ она переходит в красную модификацию (минерал киноварь). **Киноварь** имеет структуру, отличную от других моносульфидов: кристалл построен из цепочек, расположенных по спирали, в которых два ближайших к Hg атома S расположены на расстоянии 2,36Å, два других — на расстоянии 3,10Å и еще два — на расстоянии 3,30Å Углы S—Hg—S составляют 172°, Hg—S—Hg — 105°. Киноварь примечательна своей необычаино высокой оптической активностью

Растворимость сульфидов ЭS убывает при переходе от ZnS к HgS. Поэтому, чтобы перевести их в растворимые соединения, ис-

пользуют разные реагенты. Так, **сульфид цинка** растворяется в разбавленной соляной кислоте, но не растворяется в уксусной:

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S\uparrow.$$

Растворение **сульфида кадмия** происходит уже только в концентрированной соляной кислоте, а **сульфид ртути** может быть "растворен" лишь в кислотах-окислителях, лучше всего в царской водке, которая не только окисляет сульфид-ионы на поверхности кристаллов HgS, но и связывает Hg^{2+} в устойчивый растворимый комплекс:

$$HgS + 8HNO_3 + 4HCl = H_2[HgCl_4] + 8NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O.$$

В отличие от сульфидов цинка и кадмия HgS растворим также в концентрированных растворах сульфидов ЩЭ (но не аммония) с образованием комплексных сульфидов:

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2].$$

Этой реакцией пользуются иногда для извлечения киновари из содержащих ее горных пород. Некоторые комплексные сульфиды выделены и в твердом состоянии, например, неустойчивый $K_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$. Образование тиосоли свидетельствует о большей "сульфидной" амфотерности ртути, по сравнению с "кислородной" амфотерностью (гидроксокомплексы у ртути на обнаружены).

Обжиг сульфидов цинка и кадмия дает соответствующие оксиды, а сульфида ртути — металл (см. разд. 12.5).

Сульфиды цинка и кадмия способны к *люминесценции* — свечению, возникающему после поглощения веществом энергии возбуждения (световой, механической, электрической и др.). Они являются основой лучших неорганических люминофоров. К сульфидам цинка и кадмия добавляют $\sim 10^{-8}$ массовых частей активаторов (соединений Cu, Ag, Co и др.), которые определяют область спектра излучаемого при люминесценции света, т. е. окраску свечения люминофора.

Сульфид цинка синтезируют, например, по реакции

$$ZnCl_2 + Na_2S = ZnS\downarrow + 2NaCl.$$

Если попытаться осадить ZnS из раствора какой-либо соли цинка(II), пропуская через него ток сероводорода, то осаждается только часть цинка, поскольку в растворе накапливаются ионы H^+, подавляющие диссоциацию H_2S и резко снижающие концентрацию S^{2-}, что приводит к прекращению осаждения ZnS:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+.$$

Для связывания мешающих осаждению протонов в раствор вводят ацетат натрия, создающий среду, благоприятную для осаждения ZnS:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH.$$

Взаимодействие оксида цинка и серы в среде аммиака в гидротермальных условиях уже при 225°С и давлении 15 бар приводит к количественному выходу кристаллического ZnS:

$$3ZnO + 4S + 2NH_3 + H_2O = 3ZnS + (NH_4)_2SO_4,$$

что используется при синтезе люминофоров.

Менее растворимый осадок (лимонно-желтый) **сульфида кадмия получают** при действии на растворы солей кадмия сероводорода, т. е. *в кислой среде*, в отличие от более растворимого ZnS. Получаемый этим способом CdS плохо закристаллизован. Необходимый для производства люминофоров кристаллический сульфид кадмия синтезируют взаимодействием H_2S и паров кадмия при температуре ~800°С. Для получения CdS и ZnS можно также использовать реакцию между простыми веществами при нагревании.

Сульфид ртути синтезируют осаждением сероводородом из растворов солей ртути(II). При этом осаждается черная модификация HgS, которая может быть переведена в красную нагреванием в уксуснокислой среде или сублимацией. Красную форму HgS можно получить по реакции между простыми веществами, протекающей уже при комнатной температуре.

Вместо ожидаемого осаждения **сульфида ртути(I)** при действии сероводорода на растворы солей ртути(I) осаждается смесь ртути(0) и сульфида ртути(II) черного цвета вследствие очень низкой растворимости HgS и склонности ртути(I) к диспропорционированию:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg\downarrow + HgS\downarrow + 2HNO_3.$$

Действительно, растворимость Hg_2S больше (ПР = 10^{-47}), чем растворимость HgS (ПР = 10^{-52}), хотя оба значения ПР крайне низкие.

Сульфид цинка **используют** для фиксации методом люминесценции радиоактивного излучения (*эффект сцинтилляции*). Сульфид цинка в смеси с сульфатом бария применяют как краситель — белый пигмент (**литопон**), получаемый по реакции

$$ZnSO_4 + BaS = ZnS\downarrow + BaSO_4\downarrow.$$

Эта краска дешевле свинцовых белил и не темнеет под действием H_2S, обычно содержащегося в воздухе. Сульфиды цинка и кадмия входят в состав люминесцирующих покрытий для экранов

телевизоров. Сульфид кадмия используют для изготовления желтых красок, долгое время сохраняющих свежесть и яркий блеск.

Селениды и **теллуриды** элементов 12-й группы состава **ЭZ** (Z = Se, Te) в общем похожи на соответствующие сульфиды. При переходе от S к Te окраска углубляется: ZnS — бесцветный, ZnSe — желтый, ZnTe — красный. Это объясняется большей деформируемостью халькогенид-ионов по мере роста их радиуса. Из-за максимального поляризующего действия иона Hg^{2+} селенид и теллурид ртути(II) имеют черную окраску. С увеличением порядкового номера элементов, образующих катион и анион халькогенидов, на ионно-ковалентную связь в некоторой степени накладывается металлическая связь, что приводит к закономерному уменьшению ширины запрещенной зоны ЭZ. Халькогениды цинка и кадмия **используют** в полупроводниковой технике. Халькогениды ртути — полупроводниковые материалы для фоторезисторов.

Нитриды $Э_3N_2$ (черные Zn_3N_2 и Cd_3N_2, коричневый Hg_3N_2) — неустойчивые соединения, в частности Hg_3N_2 сильно взрывчат. Неустойчивость нитридов элементов группы цинка объясняется непрочностью и ионных, и ковалентных связей азота с цинком, кадмием и ртутью. Действительно, ион N^{3-} не может существовать в контакте с такими сильными поляризаторами, как ионы $Э^{2+}$ элементов 12-й группы, а ковалентная связь Э — N также нестабильна из-за недостаточной мягкости "слишком электроотрицательного" атома азота. Нитриды цинка и кадмия разлагаются водой:

$$Э_3N_2 + 6H_2O = 3Э(OH)_2 + 2NH_3.$$

Нитриды цинка и кадмия **получают** осторожным нагреванием их амидов:

$$3Э(NH_2)_2 = Э_3N_2 + 4NH_3.$$

Нитрид Zn_3N_2 образуется также при нагревании до 600°C цинковой пыли в токе аммиака:

$$3Zn + 2NH_3 = Zn_3N_2 + 3H_2.$$

Нитрид Hg_3N_2 можно получить при взаимодействии HgI_2 с KNH_2 в среде жидкого аммиака:

$$3HgI_2 + 6KNH_2 = Hg_3N_2 + 6KI + 4NH_3.$$

Фосфиды, **арсениды** и **антимониды** элементов 12-й группы для цинка и кадмия имеют состав $Э_3X_2$ и $ЭX_2$, для ртути — Hg_3P_2 и Hg_3As_2. Соединения цинка и кадмия обладают полупроводниковыми свойствами. Фосфиды цинка и кадмия $Э_3P_2$ (в отличие от $ЭP_2$) разлагаются разбавленной соляной кислотой:

$$Э_3P_2 + 6HCl = 3ЭCl_2 + 2PH_3\uparrow.$$

Фосфиды $ЭP_2$ при нагревании легко переходят в $Э_3P_2$:

$$3ЭP_2 = P_4\uparrow + Э_3P_2.$$

Соединения цинка и кадмия **получают** обычно синтезом из простых веществ. Производные ртути синтезируют более сложным путем, например:

$$5Hg + P_2I_4 = Hg_3P_2 + 2HgI_2,$$

$$3HgCl_2 + 2AsH_3 = Hg_3As_2 + 6HCl.$$

Карбиды $ЭC_2$ представляют собой производные ацетилена — **ацетилениды**. Карбид ZnC_2 разлагается водой, а CdC_2 — разбавленными кислотами с выделением ацетилена:

$$ZnC_2 + H_2O = ZnO + C_2H_2\uparrow,$$

$$CdC_2 + 2HCl = CdCl_2 + C_2H_2\uparrow.$$

На HgC_2 вода не действует, а разбавленные кислоты выделяют ацетальдегид:

$$HgC_2 + 2HCl + H_2O = HgCl_2 + CH_3CHO.$$

На этом основано использование соединений ртути ($HgSO_4$) в качестве катализатора реакции превращения ацетилена в ацетальдегид. К сожалению, **HgC_2** *чрезвычайно взрывчат.*

Ацетилениды цинка и **кадмия получают** нагреванием металлов в токе C_2H_2, а **ацетиленид ртути** — пропусканием ацетилена через растворы солей ртути(II):

$$Э + C_2H_2 = ЭC_2 + H_2, \qquad HgCl_2 + C_2H_2 = HgC_2\downarrow + 2HCl.$$

12.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 12-й группы

Ионы $Э^{2+}$ всех элементов группы цинка проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию КС с преимущественно ковалентными связями, причем устойчивость комплексов с различными лигандами максимальна для ртути. Из-за существенного ковалентного вклада координационные соединения элементов 12-й группы гораздо более устойчивы, чем аналогичные по составу КС элементов 2-й группы. Например, комплексные хлориды ЩЗЭ настолько неустойчивы, что с трудом поддаются обнаружению, в то время как даже для кадмия (самого слабого поляризатора из элементов 12-й группы) такие соединения выделены в твердом виде.

Ионы $Э^{2+}$ имеют электронную d^{10}-оболочку, поэтому у образуемых ими КС отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем. Стереохимия комплексов определяется размерами

образующих их атомов, электростатическими силами и ковалентностью связей. Увеличение размера иона $Э^{2+}$ делает более вероятным КЧ = 6 для Cd^{2+}, чем для Zn^{2+}. Тем не менее комплексы с КЧ = 6 известны и у цинка, а КЧ = 4 часто проявляется в соединениях кадмия. Для ртути(II) характерно КЧ = 2 при образовании линейных комплексов и КЧ = 4 в тетраэдрических комплексах. Октаэдрическая координация лигандов для ртути менее типична, хотя ртуть имеет максимальные размеры атома и ионов в 12-й группе. Комплексообразование не характерно для ртути(I), так как более высокая устойчивость соединений ртути(II) с этими же лигандами способствует диспропорционированию ртути(I). Например, при действии концентрированного раствора аммиака на нитрат ртути(I) образуется металлическая ртуть и комплекс ртути(II):

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 = 2Hg\downarrow + [Hg_2N]NO_3\downarrow + 3NH_4NO_3,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_3 = Hg\downarrow + [HgNH_2]NO_3\downarrow + NH_4NO_3.$$

12.4.1. Анионные комплексные соединения

Бóльшая часть КС элементов группы цинка относится к числу анионных комплексов. Это, например, **галогенидные КС** состава $(ЩЭ)[ЭX_3]$ и $(ЩЭ)_2[ЭX_4]$ для всех галогенидов, $(ЩЭ)_4[ЭX_6]$, где Э = Cd, Hg, и X = Cl — I. Устойчивость галогенидных КС кадмия и ртути растет при переходе от Cl к I. Среди $[ZnX_4]^{2-}$ наиболее устойчивым является иодидный комплекс, наименее — бромидный. Константы устойчивости комплексов $[ЭX_4]^{2-}$ относительно мало растут при переходе от цинка к кадмию (на 3—6 порядков) и очень сильно—при переходе к ртути (от 13 до 24 порядков), например: $lg\beta_4([ZnCl_4]^{2-}) \approx -1{,}5$; $lg\beta_4([CdCl_4]^{2-}) \approx 1{,}7$; $lg\beta_4([HgCl_4]^{2-}) \approx 15{,}2$; $lg\beta_4([ZnI_4]^{2-}) \approx -0{,}5$; $lg\beta_4([CdI_4]^{2-}) = 5{,}4$; $lg\beta_4([HgI_4]^{2-}) = 29{,}8$.

Анионы $[CdCl_4]^{2-}$ в твердых соединениях $(ЩЭ)_2[CdCl_4]$ представляют собой слои октаэдров с общими вершинами, $[CdCl_3]^-$ в $Na[CdCl_3]$ — колонки октаэдров с общими гранями, а $[CdI_3]^-$ в $Rb[CdI_3]$ — цепи тетраэдров. Таким образом, при одинаковом стехиометрическом составе КС их кристаллическая структура может быть различна и, наоборот, при разной стехиометрии КС структурные фрагменты КС могут быть одинаковыми. Заметную роль здесь играют размеры внешнесферного катиона.

Большой интерес представляет **тетраиодомеркурат(II)-ион**. Его калиевая соль, образующаяся при добавлении избытка иодида калия к ярко-красному осадку иодида ртути(II), бесцветна:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Упрощенное объяснение отсутствия окраски у $[HgI_4]^{2-}$ (в отличие от ярко-красного HgI_2) состоит в том, что в $[HgI_4]^{2-}$ происходит более слабое поляризационное возмущение ионов I^-, поскольку действие Hg^{2+} здесь распространяется на 4 иона I^-, а не на 2, как в HgI_2. Это объяснение, однако, не вполне корректно, поскольку структурной единицей красной формы HgI_2, как указывалось выше (см. разд. 12.3.2.1), тоже является тетраэдр $[HgI_4]$, в котором имеются 4 одинаковые связи Hg—I, длина которых равна 2,78Å, что значительно больше такого же расстояния в линейной молекуле HgI_2, существующей в парáх (2,57Å). Судя по яркости окраски HgI_2 (интенсивное окрашивание обычно наблюдается, если сняты запреты с электронных *d-d* переходов), здесь происходит перенос заряда с I^- на Hg^{II}. По-видимому, электронная система, обеспечивающая перенос заряда по сочлененным друг с другом тетраэдрическим фрагментам $[HgI_4]$ в бесконечном кристалле HgI_2, существенно отличается от таковой в $K_2[HgI_4]$, где формально такие же тетраэдры не только содержат 2 "лишних" электрона, но и изолированы друг от друга, т. е. иодид-ионы не являются мостиковыми. Судя по всему, перенос заряда и *d-d*-переходы в таком КС запрещены.

К числу анионных КС элементов 12-й группы относятся также **цианидные** $(ЩЭ)_2[Э(CN)_4]$, **роданидные** $(ЩЭ)_2[Zn(NCS)_4]$ и $(ЩЭ)_2[Э(SCN)_4]$ — для кадмия и ртути, **нитритные** $(ЩЭ)_2[Э(NO_2)_4]$, **тиосульфатные** $(ЩЭ)_2[Э(S_2O_3)_2]$ — для Э = Zn, Cd, $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ и $K_6[Hg(S_2O_3)_4]$, **оксалатные** $(ЩЭ)_2[Э(C_2O_4)_2]$. Для цинка и кадмия известны двойные соли типа шенитов $(ЩЭ)_2[Э(SO_4)_2]\cdot 6H_2O$, для ртути — двойные сульфаты $K_2SO_4\cdot 3HgSO_4\cdot 2H_2O$. Как уже упоминалось (см. разд. 12.3.3), ртуть способна образовывать комплексы с сульфид-ионами, например, $K_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$.

12.4.2. Катионные комплексные соединения

Элементы группы цинка образуют **катионные комплексы с аммиаком** различного состава. Устойчивость $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ на два порядка выше устойчивости иона $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Кадмий может образовывать и более богатые аммиаком КС, например $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, но они менее устойчивы: $\lg\beta_4([Cd(NH_3)_4]^{2+}) = 6{,}6$; $\lg\beta_6([Cd(NH_3)_6]^{2+}) = 4{,}6$. В результате образования аммиачных комплексов гидроксиды цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака (см. разд. 12.3.1.1).

Весьма своеобразно реагирует с аммиаком ртуть(II). Из-за очень сильного поляризующего действия Hg^{II} возникает прочная ковалентная связь ртуть — азот, подобная связи углерод — азот в органических соединениях, например в аминах. Соединения ртути такого типа не имеют аналогов у других элементов.

При взаимодействии **солей ртути с аммиаком** в водном растворе в зависимости от условий образуются соединения различного состава:

1) галогениды диамминртути(II) $[Hg(NH_3)_2]X_2$;
2) галогениды амидортути(II) $[HgNH_2]X$;
3) галогениды иминодиртути(II) $Hg_2(NH)X_2$;
4) галогениды димеркуроаммония $[Hg_2N]X$.

Хлорид диамминртути(II) $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ — «плавкий белый преципитат» — неокрашенное вещество, плавящееся без разложения при 300°С. Оно образуется при действии избытка раствора аммиака на раствор сулемы в присутствии большого количества концентрированного раствора хлорида аммония:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow{NH_4Cl} [Hg(NH_3)_2]Cl_2\downarrow.$$

Этот комплекс можно также получить в отсутствие воды в результате взаимодействия сулемы и газообразного аммиака при комнатной температуре.

Хлорид $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ имеет простую кубическую структуру антиперовскитного типа; в кристалле присутствуют статистически распределенные изолированные ионы $[H_3N—Hg—NH_3]^{2+}$.

Известны также аммиачные комплексы ртути другого состава: $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$ и $[Hg(NH_3)_4]SO_4$.

Хлорид амидортути(II) $[HgNH_2]Cl$ — «неплавкий белый преципитат» — неокрашенный светочувствительный порошок, разлагающийся при нагревании еще до плавления:

$$6[HgNH_2]Cl = 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 + N_2.$$

Это соединение образуется при взаимодействии разбавленных растворов сулемы и аммиака без добавления соли аммония (мольное соотношение $[NH_3]:[HgCl_2]$ меньше, чем при синтезе $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$):

$$HgCl_2 + 2NH_3 = [HgNH_2]Cl\downarrow + NH_4Cl.$$

Структура $[HgNH_2]Cl$ образована бесконечными нелинейными цепочками $—NH_2—Hg—NH_2—Hg—$, связанными между собой хлорид-ионами.

Бромид иминодиртути(II) $Hg_2(NH)Br_2$ — желтое, разлагающееся на свету вещество. Его получают добавлением к нагретому почти до кипения раствору $HgBr_2$ раствора бромида аммония в разбавленном растворе аммиака (мольное соотношение $[NH_3]:[NH_4Br]:[HgBr_2]$ меньше, чем при синтезе $[Hg(NH_3)_2]Br_2$). В структуре $Hg_2(NH)Br_2$ 3/4 атомов ртути образуют гексагональные слои состава $(NH)_2Hg_3$, в которых каждый атом N связан с тремя атомами Hg и одним атомом H. Остальные атомы ртути располагаются между этими слоями

и окружены тремя лежащими в одной плоскости атомами брома на расстоянии 2,6Å и двумя — на расстоянии 3,08Å, дополняющими координационный полиэдр ртути до тригональной бипирамиды.

Увеличение доли Hg^{II} по сравнению с долей аммиака, введенного в синтез, приводит к получению **гидрата хлорида димеркуро(II)аммония $[Hg_2N]Cl \cdot nH_2O$**:

$$2HgCl_2 + 4NH_3 + nH_2O = [Hg_2N]Cl \cdot nH_2O\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Соответствующий **гидроксид («основание Миллона»)** синтезируют, действуя на свежеосажденный оксид ртути(II) концентрированным раствором аммиака:

$$2HgO + NH_3 + H_2O = [Hg_2N]OH \cdot 2H_2O.$$

Нагреванием выделенных и разлагающихся на свету желтых кристаллов дигидрата до 110°С получают коричневый, тоже неустойчивый на свету моногидрат $[Hg_2N]OH \cdot H_2O$. Структура основания Миллона и его солей построена из трехмерных сеток Hg_2N, похожих на такие же фрагменты в различных модификациях SiO_2 (см. разд. 14.3.1.1): атом азота образует четыре связи, направленные к вершинам тетраэдра, а атом ртути — две линейные связи. Ионы OH^-, X^- и молекулы воды находятся в пустотах каркаса.

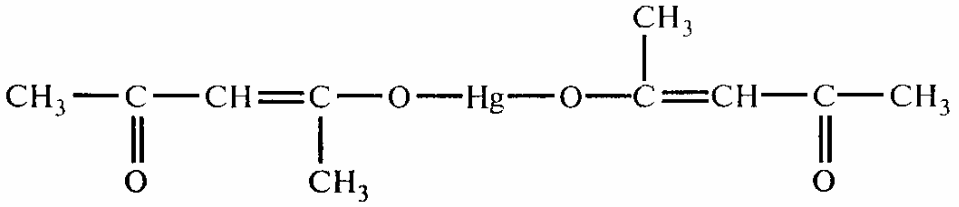
Из солей основания Миллона лучше других изучен **иодид $[Hg_2N]I \cdot H_2O$** — практически нерастворимый осадок бурого цвета, образующийся при действии аммиака или солей аммония на сильнощелочной раствор $K_2[HgI_4]$:

$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O.$$

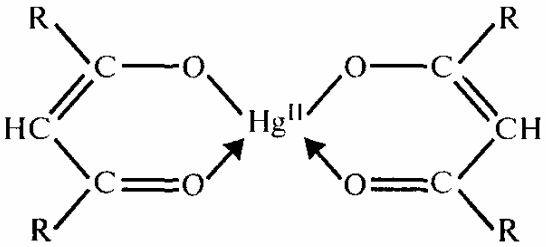
Это так называемая **реакция Несслера**, а щелочной раствор $K_2[HgI_4]$ представляет собой **реактив Несслера**, который используется для обнаружения очень малых (доли миллиграмма) количеств иона аммония в воде, например, при оценке ее пригодности для питья.

12.4.3. Нейтральные комплексные соединения

Из нейтральных КС элементов 12-й группы интерес представляют β-**дикетонаты**, например, **ацетилацетонаты $Э(AcAc)_2$**. В отличие от цинка и кадмия, у которых β-дикетонаты имеют хелатное строение, ртуть образует подобные енолятам комплексы открытого строения, содержащие ковалентную связь ртуть—кислород:



По-видимому, хелатный эффект, который возник бы при образовании шестичленных циклов XLIII, энергетически гораздо меньше энергии образования ковалентной связи Hg—O в β-дикетонате ртути(II) в енольной форме.



XLIII

Элементы 12-й группы **не образуют карбонилов Э(CO)$_n$.** Видимо, π-акцептирование, вносящее основной вклад в энергию связи металл—оксид углерода(II), при заполненной электронной d^{10}-оболочке у этих элементов невозможно. По той же причине для них (в отличие от «настоящих» переходных элементов) не получены соединения с олефинами.

12.4.4. Металлоорганические соединения

МОС более характерны для цинка и ртути, чем для кадмия, имеющего меньшую склонность к образованию ковалентных связей.

Металлоорганические соединения цинка(II) были первыми из «настоящих» МОС (соединений со связью металл—углерод), ставших известными человечеству. Так, Э.Франкленд в 1849 г. получил диэтилцинк по реакции

$$Zn\ (\text{сплав с Cu}) + C_2H_5I \rightleftarrows C_2H_5ZnI \xrightarrow{t^\circ} (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2.$$

Это открытие внесло значительный вклад в развитие представлений о природе химической связи.

Для **цинка** известны соединения типа RZnX и R_2Zn, а для **кадмия** только типа R_2Cd, где R — углеводородный радикал, X — галоген. Соединения R_2Zn и R_2Cd представляют собой неполярные жидкости или низкоплавкие твердые вещества, растворимые в большинстве органических растворителей. Все алкильные производные цинка энергично реагируют с кислородом и водой, а низшие — самовоспламеняются.

МОС цинка и кадмия легко реагируют с веществами, содержащими активный водород, например, со спиртами:

$$R_2Э + R^IOH = RЭOR^I + RH.$$

Обычно они подобны RLi и RMgX; их более низкая реакционная способность позволяет проводить селективное алкилирование.

Кроме приведенной выше реакции, для синтеза алкильных производных Zn можно использовать реакцию цинка со ртутьорганическим соединением (для диарилов это наиболее удобный способ):

$$R_2Hg + Zn = R_2Zn + Hg$$

или взаимодействие $ZnCl_2$ с литийорганическими соединениями либо с реактивом Гриньяра.

При получении R_2Cd используют только один метод — действие безводного галогенида кадмия на RLi или RMgX:

$$2RLi + CdX_2 = R_2Cd + 2LiX.$$

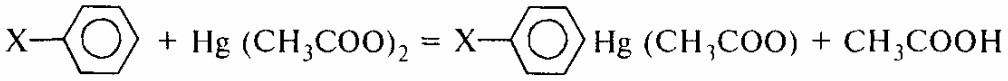
При реакции Cd с R_2Hg образуется равновесная трудно разделяемая смесь:

$$Cd + R_2Hg \rightleftarrows R_2Cd + Hg.$$

Существует большое число **ртутьорганических соединений** RHgX или R_2Hg, где атом ртути связан с одним или двумя углеводородными радикалами. Если R — алкильный радикал, то для синтеза МОС используют реактивы Гриньяра, например:

$$2HgCl_2 + 2RMgI = 2RHgCl + MgCl_2 + MgI_2.$$

«Меркурирование» ароматических углеводородов идет по реакции



Чаще всего R_2Hg и RHgX — ковалентные соединения, растворимые в неполярных растворителях лучше, чем в H_2O. Только с $X = NO_3^-$, SO_4^{2-} получены ионные соединения, например $[RHg^+][NO_3^-]$.

Моноалкилы и моноарилы RHgX — кристаллические вещества, а диалкилы и диарилы ртути — летучие, ядовитые и очень реакционноспособные жидкости (реже легкоплавкие твердые вещества). Их используют для получения других МОС, вводя в реакции обмена:

$$nR_2Hg + 2M = 2R_nM + nHg$$

(M = Zn, Al, Ga, Sn, Sb, Pb, Bi, Se, Te).

Соединения R_2Hg проявляют слабую реакционную способность по отношению к кислороду, воде, активному водороду и к органическим функциональным группам. Их вполне можно ис-

пользовать для частичного алкилирования реакционноспособных галогенидов, например:

$$(C_2H_5)_2Hg + AsCl_3 = C_2H_5HgCl + C_2H_5AsCl_2.$$

Для Hg^I МОС не получены, очевидно, как и в других случаях, возникновение новых связей, в данном случае с углеродом, приводит к разрушению кластера Hg_2^{2+} и вызывает реакцию диспропорционирования, о которой говорилось выше.

В целом химия **МОС ртути(II)** является важным подтверждением тенденции ртути к *образованию ковалентных связей — ее химической доминанты.*

12.5. Промышленное получение цинка, кадмия, ртути

Металлический цинк можно получать гидро- и пирометаллургическим способами, но первенствующее значение имеет **гидрометаллургический,** включающий следующие стадии.

1. **Обжиг** обогащенного флотацией сфалерита в многоподовой печи:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2.$$

Получающийся при этом SO_2 используют для синтеза H_2SO_4, например, башенным способом.

2. **Выщелачивание** полученного оксида цинка серной кислотой:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

3. **Очистка раствора $ZnSO_4$** от примеси соединений Fe, Cu, Cd.

С этой целью железо(II) из пирита FeS_2, примесного к ZnS, перешедшее в раствор в виде сульфата, окисляют, добавляя пиролюзит MnO_2:

$$FeSO_4 + MnO_2 + 2H_2O = Fe(OH)SO_4 + Mn(OH)_3.$$

Для доведения гидролиза сульфата Fe^{III} до конца, чтобы отделить его в виде осадка $Fe(OH)_3$, в раствор добавляют мел:

$$Fe(OH)SO_4 + CaCO_3 + H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + CaSO_4 + CO_2.$$

Для отделения Cu и Cd в раствор $ZnSO_4$ всыпают порошок металлического цинка. Медь и кадмий оседают в виде металла на Zn-порошке (получается так называемый медно-кадмиевый «кэйк» — пирог). Затем очищенный таким способом раствор $ZnSO_4$ подвергают электролизу, в результате чего на катоде получают чистый металлический цинк, а в анодном пространстве — серную кислоту, направляемую в «голову» процесса — на выщелачивание обожженного концентрата.

Пирометаллургическому переделу подвергают обычно руды с высоким содержанием ZnS. На первой стадии спекают концентрат руды (ZnS) с коксом (углеродом). Для этого смесь этих компонентов поджигают на движущейся ленте. Получают брикеты, которые помещают в реторты и вводят в печь. Происходит восстановление цинка: $ZnO + C = Zn + CO$. Часть испарившегося при этом металлического цинка накапливается в виде расплава в углублении канала реторты, часть проходит в расширенную часть канала, где конденсируется в виде тончайшего порошка цинковой пыли.

К недостаткам пирометаллургического метода получения цинка относятся большой расход реторт и меньшая чистота цинка по сравнению с электролитическим. Но для многих целей цинк такого качества вполне пригоден. Металлический цинк выпускают в виде фольги, болванок, гранул и порошка.

Металлический кадмий получают в результате комплексной переработки цинковых руд. В заводской практике для выделения металлического кадмия из растворов в них насыпают порошок цинка, и когда он покрывается кадмием, его собирают с поверхности раствора и отправляют на переплавку. Эта процедура осложнена окислением Cd с поверхности. Чтобы этого избежать, порошок Cd прессуют, и полученные цилиндрики переплавляют под слоем парафина, чтобы уберечь металл от дальнейшего окисления кислородом воздуха. Глубокую очистку кадмия проводят электролизом или вакуумной дистилляцией.

Металлическую ртуть получают путем обжига киновари:

$$HgS + O_2 = Hg\uparrow + SO_2\uparrow.$$

В отличие от обжига сульфидов цинка и кадмия ртуть при температуре выше 500°C получают не в виде оксида, стабильность которого очень низка, а в виде металла. Для ускорения процесса в реактор вводят металлическое железо и известь, связывающие сульфидную серу в соединения, более термически устойчивые, чем HgS:

$$HgS + Fe = Hg\uparrow + FeS,$$

$$4HgS + 4CaO = 4Hg\uparrow + 3CaS + CaSO_4.$$

Улетучивающуюся при этом ртуть конденсируют в холодильниках.

Очистку ртути проводят, обрабатывая ее HNO_3, и путем вакуумной перегонки. Использование азотной кислоты основано на том, что ртуть(II) и ртуть(I) являются окислителями для большого числа более активных, чем Hg, металлов, например:

$$Zn^0 + Hg^{2+} = Zn^{2+} + Hg^0, \qquad Zn^0 + Hg_2^{2+} = Zn^{2+} + 2Hg^0.$$

В лабораторной практике ртуть очищают следующим образом. В мерный цилиндр помещают водный раствор азотной кислоты, а над цилиндром укрепляют воронку с гладким фильтром, в котором иголкой прокалывают маленькое отверстие. Металлическая ртуть, залитая в воронку, через отверстие медленно вытекает в цилиндр с раствором HNO_3, очищаясь при этом от механических примесей (от них можно очистить ртуть и продавливанием через замшу). Часть ртути переходит в раствор в виде нитрата ртути(II) $Hg(NO_3)_2$, обладающего окислительными свойствами. В результате металлы-загрязнители окисляются и переходят в раствор в виде нитратов, а ртуть из раствора нитрата восстанавливается и возвращается в фазу металла. Если ртуть была загрязнена металлом, образующим окрашенные катионы, то раствор приобретает цвет примеси. Например, он становится голубым, если ртуть была загрязнена медью.

Можно очистить ртуть от более активных металлов и путем встряхивания ее в закрытом сосуде (например, в делительной воронке) с раствором нитрата ртути(I), подкисленным разбавленной азотной кислотой.

От менее активных металлов (серебро, золото) ртуть очищают вакуумной перегонкой.

12.6. Биологическая роль элементов 12-й группы

Цинк, кадмий, ртуть относятся к числу микроэлементов. При этом цинк распространен в природе в значительно большей степени, чем кадмий и ртуть (см. табл.12 3), и является жизненно необходимым элементом, тогда как кадмий и ртуть относятся к примесным микроэлементам, постоянно находящимся в организме животных и человека. В организме человека массой 70 кг содержится около 3 г цинка. Кадмия в организмах животных $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ %, а ртути 10^{-6}—10^{-7} %

Цинк. С древних времен соединения цинка использовали в медицинской практике. Еще 5 тысяч лет назад египтяне пользовались цинковой мазью для быстрого заживления ран Необходимость и незаменимость цинка для растений и человека была установлена 100 лет назад. Недостаток цинка в организме обнаружен у пациентов, страдающих атеросклерозом, артритом, ревматизмом, циррозом печени, трофическими язвами, алкоголизмом, раковыми и сердечными заболеваниями. Оказалось, что слишком соленая или слишком сладкая пища, употребление противозачаточных таблеток и препаратов кортизона может привести к недостатку цинка в организме

Цинк необходим для формирования костных тканей, особенно в ранний период развития человека. С недостатком цинка у детей связывают плохой аппетит, замедленный рост, увеличение пористости костей, желание лизать и глотать металлические предметы, слабый рост волос Считают также, что недостаток цинка может быть причиной возникновения эпилепсии. Витамин А эффективен только в присутствии цинка.

Считается, что существует определенная связь между умственными и физическими способностями человека и содержанием цинка в его организме. Так, в волосах хорошо успевающих студентов найдено больше цинка, чем у студентов отстающих. Алкоголь понижает уровень цинка в организме, особенно в мышцах и плазме крови.

В организме людей, подвергшихся стрессам, цинка в 3—5 раз меньше нормы. Этим часто объясняют возникновение язв желудочно-кишечного тракта на фоне невротических расстройств.

Максимальное содержание цинка в организме наблюдается в период полового созревания, затем оно понижается и в старости доходит до минимума Избыток цинка в пище тоже вреден — вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов (антагонизм цинка и железа).

Цинк концентрируется в организме главным образом в мышцах, печени, поджелудочной железе, тестикулах. Роль цинка в жизнедеятельности организма обусловлена вхождением его в состав *более 40 важных металлоферментов*, катализирующих гидролиз пептидов, белков, некоторых эфиров и альдегидов.

Среди цинксодержащих ферментов наиболее известным является **карбоангидраза.** Этот фермент состоит из 260 аминокислотных остатков, и цинк располагается в образуемой ими полости. При удалении цинка фермент теряет каталитическую активность. Цинк в этом ферменте превращает диоксид углерода CO_2, образующийся в тканях, в угольную кислоту H_2CO_3. Затем в легких идет процесс дегидратации H_2CO_3 Эта обратимая реакция влияет на скорость процесса дыхания, на газообмен в организме.

Другой фермент — **карбоксипептидаза** — участвует в реакциях гидролиза пептидных связей, и содержащийся в ферменте цинк способствует превращению карбонильной группы >C=O пептидной связи субстрата в карбоксильную группу —COOH.

Цинксодержащий гормон **инсулин** регулирует углеводный обмен, влияет на содержание сахара в крови и является препаратом для лечения диабета.

Цинк проявляет антивирусное и антитоксическое действие на клетки. Вместе с витамином С цинк применяют как средство против катара и вирусных заболеваний горла С помощью препаратов цинка можно вылечить юношеские угри, а также восстановить утрату вкуса и обоняния. Цинксодержащие препараты ускоряют заживление язв.

Дефицит цинка может быть вызван нарушением деятельности щитовидной железы, болезнями печени, недостатком цинка в воде, пище, а также слишком большим количеством фитина в продуктах питания, так как фитин «связывает» цинк, затрудняет его усвоение. Избыток белка в пище, заболевание раком, бронхиты, другие воспалительные процессы также могут быть причиной перерасхода цинка.

Цинк нетоксичен и не накапливается в тканях. Цинк необходим организму, однако лекарствами восполнить недостаток цинка трудно, его лучше получать из продуктов питания, только тогда он усваивается организмом.

Наиболее богаты цинком мясо, печень, молоко, яйца Около 0,25 мг цинка на 1 кг содержат яблоки, апельсины, лимоны, инжир, грейпфруты, зеленые овощи, минеральная вода, мед Примерно 8 мг/кг находятся в малине, черной смородине, финиках, в большинстве морских рыб, в постной говядине, молоке, очищенном рисе, свекле, спарже, сельдерее, помидорах, картофеле, редьке, хлебе, 8—20 мг/кг — в некоторых зерновых, дрожжах, луке, чесноке, неочищенном рисе, яйцах. Более всего, 130—200 мг/кг, цинка в пшеничных отрубях, проросших зернах пшеницы, тыквенных и подсолнечных семечках. Однако зерновые, как правило, содержат одновременно фитиновую кислоту, которая поглощает цинк, переводя цинк в кишечнике в неусвояемые соединения.

В организме существует конкуренция между цинком и медью, а также цинком и железом Поэтому, употребляя богатую цинком пищу, следует дополнять диету пищей, богатой медью и железом. Нельзя применять цинк вместе с селеном, так как эти два элемента взаимно исключают друг друга.

Кадмий концентрируется в основном в почках (к старости его содержание там повышается), а также в печени и немного в крови. Кадмий накапливается в почках в виде комплекса с белками, которые участвуют в ферментативных процессах Попадая в организм извне, кадмий оказывает ингибирующее действие на ряд ферментов, вызывая торможение некоторых процессов.

Металлический кадмий *очень токсичен и вызывает смерть* при накоплении его организмом в количестве 50 – 60 мг. Токсичны также оксид кадмия и его растворимые соли. Из-за близости ионных радиусов кадмий может замещать кальций. Ионы кадмия могут также взаимодействовать с сульфгидрильными группами белков, ферментов и некоторых аминокислот. При этом образуются, как правило, нерастворимые соединения, что приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков. Ионы кадмия блокируют одновременно две SH-группы. Атомы серы в этих реакциях выступают в качестве доноров электронов, а ионы кадмия – акцепторов. Наиболее токсичны растворимые соединения кадмия, которые растворяются в липидах и легко проникают через клеточные мембраны.

Отравление кадмием обычно происходит, когда в пищу употребляют зерновые и овощи, выращенные на землях, расположенных вблизи нефтеперегонных заводов и металлургических предприятий Симптомы: невыносимая боль в мышцах, непроизвольные переломы костей, деформация скелета, нарушения функций легких, почек и других органов.

Канцерогенное действие никотина, находящегося в табачном дыме, как правило, связано с присутствием кадмия.

Выделяется кадмий с калом и мочой Противоядием для кадмия является селен, но употребление продуктов, богатых этим элементом, приводит к понижению содержания серы, и в этом случае кадмий снова становится опасным

Превышение нормального содержания кадмия может нарушить солевой обмен: железа, кальция, цинка, магния и меди. Между кадмием и железом существует антагонизм, вследствие чего, например, в проржавевших водопроводных трубах вместо железа находят кадмий, который является опасным врагом нашего организма.

Ртуть так же, как кадмий, относится к примесным токсичным микроэлементам *По токсичности ртуть превосходит кадмий:* предельно допустимая концентрация (ПДК) паров ртути в рабочих помещениях составляет 0,01 мг/м^3, а кадмия — 0,1 мг/м^3.

Ртуть — естественная составная часть некоторых скальных пород, откуда она переходит в воду (ПДК 0,0005 мг/л), почву (ПДК 2,1 мг/кг), воздух (ПДК 0,0003 мг/ м^3) Несмотря на высокую токсичность, ртуть постоянно находится в организме. Концентрируется ртуть в основном в почках. Пары и соединения ртути накапливаются в организме, легко сорбируются легочной тканью, попадают в кровь, подвергаются ферментативному окислению до ионов ртути, которые образуют соединения с молекулами белка, многочисленными ферментами, нарушают обмен веществ, поражают нервную систему.

Отравление парами ртути сопровождается металлическим вкусом во рту, общей слабостью, сильной головной болью, расстройством речи, выпадением волос, зубов и при длительном воздействии может привести к смерти. При остром отравлении солями ртути нарушается деятельность кишечника, происходит сильное воспаление десен и постепенно наступает упадок сердечной деятельности.

Противоядие для первой помощи – рвотные препараты, затем молоко и яичный белок Выводится ртуть из организма в основном почками. Очень сильным ядом является сулема, но при больших разбавлениях (1:1000) ее применяют для дезинфекции.

Основная мера предосторожности при работе с ртутью и ее соединениями – исключение попадания ртути в организм через дыхательные пути или поверхность кожи. Случайно пролитую ртуть необходимо собрать медной пластинкой, затем обработать поверхность, где была разлита ртуть, серой или раствором хлорида железа(III).

ГЛАВА 13

13-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БОР, АЛЮМИНИЙ, ПОДГРУППА ГАЛЛИЯ

13.1. Общая характеристика

13.1.1. Положение в Периодической системе

13-я группа ПС включает бор $_5$B, алюминий $_{13}$Al и элементы подгруппы галлия — галлий $_{31}$Ga, индий $_{49}$In, таллий $_{81}$Tl. Все они принадлежат к числу так называемых *p*-элементов — их нейтральные атомы содержат первый (среди элементов данного периода) *p*-электрон. В табл. 13.1 представлены важнейшие характеристики элементов 13-й группы.

13.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Все элементы 13-й группы содержат валентные электроны на двух подуровнях одного электронного уровня (табл. 13.1), причем подуровень *ns* полностью завершен (ns^2), а подуровень *np* только начинает заполняться (np^1).

Важной особенностью 13-й группы ПС по сравнению с группами 1—12, включающими только элементы-металлы, является наличие в ней одного элемента-неметалла (бора).

Химические и физические свойства бора (простого вещества и сложных соединений, в состав которых он входит) сближают его не с алюминием — его более тяжелым аналогом, а с кремнием, расположенным в ПС по диагонали к бору. Здесь действует «**правило диагонали**»: наблюдается близкая аналогия в свойствах простых и сложных соединений бора, имеющего меньшие размеры атома, но и меньшую степень окисления (+3), и кремния, имеющего бóльшие размеры, но и бóльшую степень окисления (+4).

Другая особенность бора состоит в том, что он находится в левой вершине «**треугольника неметаллов**» ПС; его соседи слева (бериллий) и снизу (алюминий) обладают металлическими свойствами, и только сосед справа (углерод) является неметаллом. Наконец, бор представляет собой **электронодефицитный элемент**, и с этим связаны многие необычные свойства борсодержащих соединений: их валентная ненасыщенность, склонность к реакциям присоединения, образованию полимерных соединений с мостиковыми связями.

Неметаллические свойства гомо- и гетероатомных соединений бора обусловлены большой прочностью связи валентных электро-

Таблица 13.1 **Важнейшие характеристики элементов 13-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å				Потенциалы ионизации, эВ				Электроотрицательность	Степень окисления**
			$Э^0$	$Э^+$	$Э^{3+}$		$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$		
					КЧ = 4	КЧ = 6						
$_5B$	10,811	$1s^2 2s^2 2p^1$	0,97[а]		0,11	0,27	8,297	25,15	37,93	259,37	2,01	−3, 0, +3
$_{13}Al$	26,9816	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	1,43[б]		0,39	0,53	5,986	18,83	28,45	119,99	1,47	0, (+1), +3
$_{31}Ga$	69,723	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	1,39[б]	1,20	0,47	0,62	5,999	20,51	30,71	64,3	1,82	0, (+1), +3
			1,31[в]									
$_{49}In$	114,818	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	1,66[б]	1,40	0,62	0,80	5,786	18,87	28,03	53,9	1,49	0, (+1), +3
			1,48[в]									
$_{81}Tl$	204,3833	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	1,71[б]	1,50	0,75	0,88	6,108	20,43	29,83		1,44	0, +1, +3
			1,54[в]									

*См. примечание к табл. 11.1

**В скобках приведены менее характерные степени окисления.

[а] Ковалентный радиус

[б] Атомный радиус

[в] Ковалентный тетраэдрический радиус

нов в атоме бора. Например, $ПИ_1$ бора на 2 эВ превышает $ПИ_1$ его электронных аналогов — элементов подгруппы галлия, проявляющих свойства элементов-металлов (см. табл. 13.1). Высокое значение ПИ бора объясняется тем, что на его наружной электронной оболочке ($n = 2$) находятся 3 электрона ($2s^2 2p^1$), т. е. по сравнению с элементами-металлами Li и Be, предшествующими бору во втором периоде, происходит накопление валентных электронов, оболочка с главным квантовым числом $n = 2$ приближается к наполовину заполненной, что повышает ее прочность. К тому же ковалентный радиус бора очень мал (0,97Å), что типично для элементов-неметаллов. Малые размеры атома бора способствуют повышению прочности связи валентных электронов с ядром атома, что делает кристаллический бор полупроводником (большая ширина запрещенной зоны), а в гетероатомных соединениях по той же причине осуществляется ковалентная связь бора с атомами-партнерами. Действительно, отрыв валентных электронов с превращением бора в катион B^{3+} потребовал бы слишком больших энергетических затрат. Поэтому в соединениях бора, где он проявляет степень окисления +3, реальный положительный заряд на атоме бора значительно меньше, а прочность химических связей обусловлена главным образом ковалентными, а не ионными силами. То же относится к соединениям, в которых бор проявляет степень окисления −3: размер ионов B^{3-} (~2Å) слишком велик, чтобы содержащие их соединения были устойчивыми.

Имея на внешнем электронном уровне 3 валентных электрона, бор может образовывать ковалентные соединения, где он, согласно методу валентных связей, sp^2-гибридизован (соединение имеет геометрию плоского треугольника) или sp^3-гибридизован (тетраэдр). В обоих случаях происходит «распаривание» $2s^2$-электронной пары атома бора (рис. 13.1).

Алюминий также относится к числу *p*-элементов, так как «собственный» электрон алюминия начинает электронный 3*p*-подуровень (см. табл. 13.1). Потеряв наружные $3s^2 3p^1$-электроны, алюминий становится трехзарядным ионом с электронной оболочкой благородного газа ($2s^2 2p^6$), что и определяет валентные отношения алюминия. Ион Al^{3+} изоэлектронен ионам соседних по периоду элементов 2-й и 1-й групп ПС Mg^{2+} и Na^+. Однако, благодаря большему заряду ядра атома и большему заряду иона, размеры Al^{3+}(0,53Å) значительно меньше размеров ионов Mg^{2+}(0,72Å) и Na^+(1,02Å). Это делает ион Al^{3+} сильным поляризатором, и соответственно химическая связь Al^{3+} с атомами или ионами, способными поляризоваться, носит в значительной степени ковалентный характер. Однако малополяризующиеся анионы (такие, как F^-, O^{2-}) при контакте с Al^{3+} не деформируются или только в малой степени подвергаются деформации. Поэтому связь Al—F,

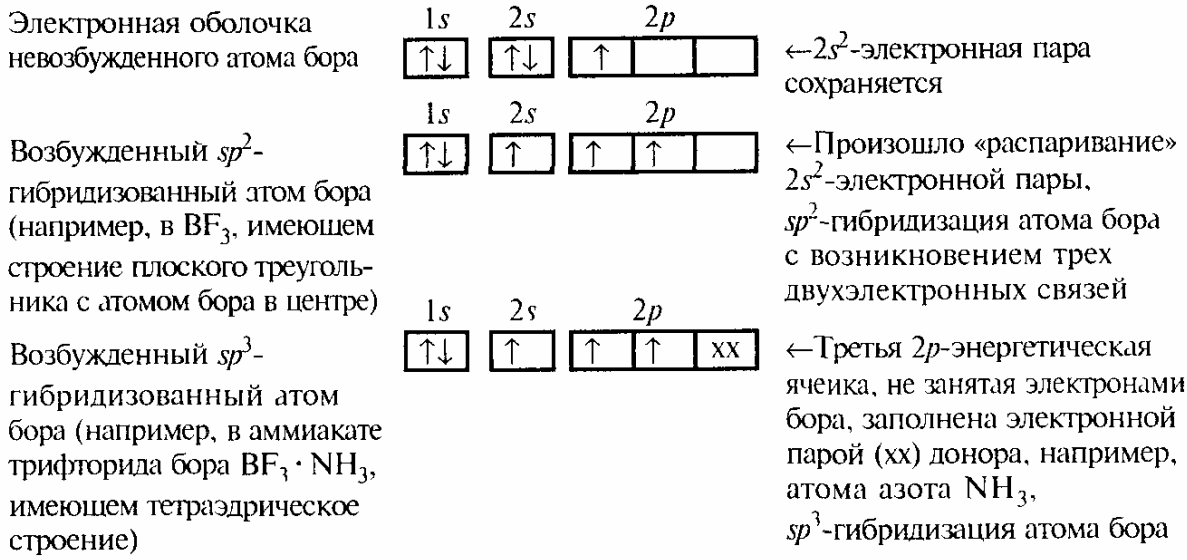


Рис. 13.1. Распределение электронов в атоме бора

Al—O обычно носит преимущественно ионный характер. Естественно, что ион Al^{3+} — сильный комплексообразователь, причем тип связи в образованных им КС зависит от поляризуемости лиганда. «Жестким» лигандам соответствуют комплексы с ионной связью, «мягким» — с преимущественно ковалентной связью.

Соединения, где алюминий проявляет степень окисления +1, получены, но значительно менее характерны, чем для самого тяжелого элемента 13-й группы — таллия.

Важной особенностью 13-й группы является присутствие в ней **постпереходных элементов подгруппы галлия — Ga, In, Tl.** Эти три элемента следуют в периодах ПС непосредственно за декадами переходных 3*d*-, 4*d*- и 5*d*- элементов (отсюда и название «постпереходные», или «запереходные», элементы). Как видно из табл. 13.1, элементы подгруппы галлия имеют под валентной (ns^2np^1) восемнадцатиэлектронную оболочку $[(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}]$ (а Tl еще и 32-электронную), что придает элементам, содержащим такую «подкладку», особые поляризационные свойства, в частности, легкую деформируемость и склонность к проявлению эффекта дополнительной поляризации. Именно этот эффект обусловливает легкую восстанавливаемость тяжелых элементов этой группы, особенно таллия, для которого, в отличие от легких аналогов, в равной степени характерны степени окисления +3 и +1.

Бор и алюминий в соответствии с классической терминологией, предложенной Д.И.Менделеевым, являются «типическими» элементами по отношению к элементам подгруппы скандия и подгруппы галлия, если речь идет о короткой форме ПС.

Спорным является отнесение элементов подгруппы галлия или подгруппы скандия в короткопериодном варианте ПС к побочной или главной подгруппе Требуемая принципом Менделеева монотонность в изменении кислотно-основных свойств образованных элементами группы оксидов, гидроксидов, солей дос-

тигается в том случае, если за бором и алюминием следуют Sc, Y, La Если же в качестве аналогов бора и алюминия рассматриваются Ga, In, Tl, то после усиления основных своиств соединении от B к Al наблюдается их ослабление при переходе к Ga — гидроксид $Ga(OH)_3$ более амфотерен, чем $Al(OH)_3$ Таким образом, нарушается принцип монотонности изменения свойств при переходе от типических элементов к элементам главной подгруппы, если за таковую принимать подгруппу галлия Напротив, последовательность B— Al—Sc—Y—La вполне отвечает требованиям монотонного изменения свойств (усиление основности) в главнои подгруппе

Переход к длиннопериодной форме ПС снимает вопрос об отнесении подгрупп Sc (переходные элементы) и Ga (постпереходные элементы) к главной или побочной, поскольку за основу классификации элементов однозначно принимается электронное строение их изолированных атомов. С этой точки зрения за типическими *p*-элементами B и Al в 13-й группе должны следовать *p*-элементы Ga, In, Tl. Но как в таком случае быть с немонотонным изменением кислотно-основных свойств?

Объективный анализ показывает, что в последующих группах ПС мы встречаемся с таким же *нарушением принципа монотонности изменения свойств* соединений при переходе от типических элементов к элементам подгрупп германия, мышьяка, селена, брома, криптона, так как элементы соответствующих групп, начиная с подгруппы галлия, принадлежат к числу постпереходных. Их валентным электронам предшествует полностью сформированная 18-электронная легко деформируемая оболочка. Этим постпереходные элементы отличаются от типических, у которых валентным электронам предшествует жесткая, мало деформируемая электронная оболочка типа благородного газа.

Значит, немонотонное изменение химических свойств элементов в 13—18 группах, содержащих постпереходные элементы, неизбежно. Эта немонотонность традиционно рассматривается под названием «**вторичная периодичность**» в группах галогенов и серы, но на самом деле она присуща всем группам, начиная с 13-й, где впервые появляются постпереходные элементы.

Таким образом, длиннопериодный вариант не только не нарушает химических принципов построения ПС, но делает их более общими и обоснованными.

В связи с нахождением валентных электронов на подуровнях ns^2np^1 все элементы 13-й группы проявляют в своих соединениях степени окисления +3 и +1. Устойчивость соединений со степенью окисления +3 в подгруппе галлия уменьшается от Ga к Tl (а устойчивость соединений со степенью окисления +1 растет), что связано с ростом поляризующего действия $Э^{III}$ по мере увеличения их радиуса и появлением у Tl сильно выраженного эффекта дополнительной поляризации. Так, если для Ga наиболее характерна степень окисления +3, то для Tl типична +1. В этом отношении постпереходные элементы противоположны *d*-переходным,

Таблица 13.2 **Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 13-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества	$Э^0$	B	Неметалл
		Al, Ga, In, Tl	Металл
Оксиды	$Э_2O_3$	B	Кислотные свойства (ангидрид борной кислоты)
		Al—Tl	Амфотерные оксиды, Tl_2O_3 — окислитель
	$Э_2O$	Ga	Летучий оксид
Гидроксиды	$Э(OH)_3$	B	Кислотные свойства (ортоборная кислота)
		Al—Tl	Амфотерные свойства с преобладанием основных
Соли, полученные твердофазным методом	$(ЩЭ)_2Э_4O_7$ (полибораты)	B	Проявление кислотных свойств — образование оксоанионов
	$(ЩЭ)ЭO_2$ (алюминаты, галлаты, индаты, таллаты)	Al—Tl	Смешанные оксиды
Соли, полученные в водных растворах	$Na[Э(OH)_4]$, $Na_2Э_4O_7 \cdot 10H_2O$	B	Гидролиз буры дает щелочную среду
	$Э(NO_3)_3$, $Э_2(SO_4)_3$, $ЭX_3$	Al—Tl	Растворимые соли, при гидролизе дают кислую среду
Комплексные гидроксосоединения	$[Э(OH)_6]^{3-}$	Al—In	Проявляют способность к комплексообразованию из-за амфотерности
	$[Э(OH)_4]^-$	B—In	
КС с монодентатными лигандами	$BF_3 \cdot NH_3$	B	Комплексообразование за счет донорно-акцепторных связей
	$[Э(OH_2)_6]^{3+}$	Al—Tl	
КС с полидентатными лигандами	Эфиры борной кислоты и глицерина	B	Летучие соединения
	Комплексонаты, β-дикетонаты	Al—Tl	Устоичивые хелатные соединения

которым свойственно повышение устойчивости соединений с высшей степенью окисления с ростом атомного номера элемента в группе.

Известны также соединения элементов подгруппы галлия, в которых они имеют степень окисления +2, но фактически в них либо существует связь Э—Э, как, например, в монохалькогенидах (см. разд. 13.3.3.4), либо они представляют собой КС, в состав ко-

торых входят одновременно атомы в степенях окисления +1 и +3, как, например в «дигалогенидах» $Э^{I}[Э^{III}Cl_4]$, где Э = Ga, In, Tl.

Для элементов подгруппы галлия характерно КЧ = 4 (sp^3-гибридизация) и 6 (sp^3d^2-гибридизация). Однако в связи с тем, что с ростом порядкового номера элемента возрастает участие *d*- и *f*-орбиталей в образовании химических связей, а также благодаря увеличению размера атома и ионов, у Tl встречаются соединения и с более высоким КЧ (например, 7 и 8).

В табл. 13.2 представлены типичные соединения элементов 13-й группы.

13.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Элементы 13-й группы имеют нечетный атомный номер и в соответствии с общей закономерностью менее распространены (правило Гаркинса) и обладают меньшим числом стабильных изотопов, чем четные элементы соседних групп ПС (табл. 13.3).

Как видно из табл. 13.3 природная плеяда содержит два стабильных изотопа бора — $^{10}_{5}B$ и $^{11}_{5}B$, кроме того, известны искусственно получаемые радиоактивные изотопы.

Изотоп ^{10}B сыграл важную роль в открытии явления искусственной радиоактивности: в 1932 г супруги И. и Ф Жолио-Кюри облучали α-частицами мишени из бора:

$$^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}He = {}^{13}_{7}N + {}^{1}_{0}n$$

При этом получался радиоактивный изотоп азота с периодом полураспада $T_{1/2}$=9,93 мин (позитронный распад $^{13}_{7}N = {}^{13}_{6}C + \beta^+$) и выделялись незаряженные частицы — нейтроны Это была одна из первых ядерных реакций, искусственно осуществленных, и первая реакция, приведшая к получению нейтронов, сыгравших впоследствии столь важную роль в ядерной энергетике

Изотоп ^{10}B обладает очень большим сечением захвата нейтронов (3835 барн) и используется для регулирования нейтронных потоков при работе ядерных реакторов. В то же время из-за большого сечения захвата нейтронов бор должен быть полностью удален из собственно ядерного горючего и материалов ТВЭЛов.

Алюминий — элемент-одиночка. Его единственный стабильный изотоп ($^{27}_{13}Al$) имеет тип ядра по массе $4n+3$, что характерно для легких элементов. Массовое число $^{27}_{13}Al$ равно 26,98, что несколько меньше целого числа, отвечающего массе изотопа $^{27}_{13}Al$, из-за дефекта массы (при характеристике конкретного изотопа принимается округленное значение, равное числу нуклонов, в данном случае $A = N + Z = 27$).

Все изотопы алюминия, кроме $^{27}_{13}Al$, радиоактивны. Стабильный изотоп $^{27}_{13}Al$ обладает ценным свойством — у него, в отличие от бора, малое сечение захвата нейтронов (0,23 барн), поэтому из металлического Al изготавливают оболочки для ТВЭЛов.

Практически не взаимодействуя с нейтронами, Al в то же время взаимодействует с α-частицами большой энергии. В 1934 г супруги Жолио-Кюри облучали алюминий в течение 10 мин α-лучами полония. При этом возникал радиоактивный изотоп какого-то элемента и новое, непонятное излучение. На расшифровку происходящего явления ушел целый год. Химический анализ показал, что получающийся из Al радиоактивный элемент переходит в газ при действии на облученный алюминий соляной кислотой Супруги Жолио-Кюри предположили, что этот газ — фосфин, т. е. алюминий при действии на него α-лучей превращается в фосфор:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al}\ (\alpha,\ n)\ ^{30}_{15}\mathrm{P}\ .$$

Доказать химическим путем, что радиоактивный газ действительно является фосфином, было чрезвычайно трудно, так как его концентрация была очень мала, а короткоживущий изотоп фосфора, получающийся из алюминия, очень быстро претерпевал позитронный распад

$$^{30}_{15}\mathrm{P} = {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^{+}\ (T_{1/2} = 2{,}55\ \text{мин}).$$

Доказательство было получено методом химической аналогии: на раствор фосфата ЩЭ действовали алюминием в солянокислой среде Оказалось, что при этом фосфор действительно восстанавливается до фосфина. Это позволило исследователям утвердиться во мнении, что Al в их эксперименте превращается в фосфор, а «непонятное» излучение принадлежит нейтронам

Таким образом, ядерные свойства алюминия сыграли важную роль в развитии ядерной химии и создании учения об искусственной радиоактивности.

Все элементы подгруппы галлия имеют по два стабильных изотопа (см. табл. 13.3). Обращает на себя внимание четко выраженная закономерность: при переходе от легких элементов 13-й группы к тяжелым происходит смена типа ядра по массе от $4n+3$ (для бора и алюминия) к $4n+1$ (у элементов подгруппы галлия).

Бор и алюминий, имея жесткую электронную оболочку, образуют термодинамически наиболее устойчивые соединения с жестким кислородом. Поэтому бор и алюминий литофильны и в природе встречаются главным образом в форме кислородных соединений. Кларк Al в земной коре выше, чем его кларк в земном шаре. Это указывает на литофильность соединений алюминия. Наиболее известные минералы бора — производные борных кислот — бораты. В нашей стране месторождения бора представлены минералами гидроборацитом, инвоитом ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 11H_2O$), колеманитом. Значительные количества бора в форме боратов калия и ЩЗЭ найдены в воде озера Индер на Южном Урале. Бор является также составной частью некоторых ископаемых углей.

Основным источником сырья для производства алюминия является боксит (гидроксид алюминия, в той или иной степени подвергшийся обезвоживанию). Боксит — осадочная порода, название которой происходит от французского городка Baux, в окрестностях которого впервые был найден боксит. Состав боксита выражает формула $x\mathrm{Al(OH)_3} \cdot y\mathrm{AlO(OH)}$ или $Al_2O_3 \cdot zH_2O$ ($z \approx 2$). В нашей стране имеются крупные месторождения другого практически важного минерала алюминия — нефелина $(K,Na)_2Al_2(SiO_4)_2$ (пер-

Таблица 13.3 **Распространенность и изотопный состав элементов 13-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в природной плеяде)	
$_{5}B$	$5 \cdot 10^{-3}$	28	2	^{11}B, тип $4n+3$ (80,1%)	$CaBSiO_4(OH)$(датолит), H_3BO_3 (сассолин), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ (колеманит), $(Mg,Ca)B_6O_{11} \cdot 6H_2O$ (гидроборацит)
$_{13}Al$	7,45 (земная кора); 1,5 (земной шар)	3 (земная кора); 8 (земной шар)	1	^{27}Al, тип $4n+3$ (100%)	$xAl(OH)_3 \cdot yAlO(OH)$ (боксит), $(K,Na)_2Al_2(SiO_4)_2$ (нефелин), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (каолинит)
$_{31}Ga$	$4 \cdot 10^{-4}$	~60—70	2	^{69}Ga, тип $4n+1$ (60,11%)	Собственный минерал $CuGaS_2$ (галлит), а также **
$_{49}In$	$2 \cdot 10^{-6}$	~70—75	2*	^{115}In, тип $4n+1$ (95,7%)	$CuInS_2$ (рокезит), $FeIn_2S_4$ (индит), $In(OH)_3$ (джалиндит), $(Cu,Zn,Fe)_3(In,Sn)S_4$ (сакурапит), а также **
$_{81}Tl$	$8 \cdot 10^{-7}$	~75—80	2	^{205}Tl, тип $4n+1$ (70,48%)	TlS — изоморфная примесь к ZnS, PbS, FeS_2, а также**

* Изотоп ^{115}In условно считается стабильным, так как имеет большой период полураспада.

** Примесь сульфидов Ga, In, Tl к минералам цинка, свинца, меди.

вичный минерал). Разработана технология получения из нефелина металлического алюминия с попутным синтезом соды. К сожалению, до сего времени нефелин мало используется, хотя его извлекают из недр Земли в огромных количествах при разработке месторождений апатитов и других промышленно важных минералов.

Алюминий входит в состав различных разновидностей глины (вторичный минерал), основой которой является каолинит, но чистый каолинит (белая глина) редок. Поэтому переработке глины на металлический Al предшествует сложная операция отделения примесей. Это делает более целесообразным получение Al из редко встречающегося и относительно дорогостоящего боксита, а не из вездесущей глины.

Первичными алюминийсодержащими минералами, выветривание которых приводит к образованию глины, являются различные алюмосиликаты, в том числе, полевые шпаты (цеолиты), слюды и др. Они широко распространены, и не будет преувеличением сказать, что именно алюмосиликаты в основном слагают земную кору. Однако из-за сложности переработки шпатов их обычно не рассматривают как сырье для производства алюминия.

Наряду с гидратированной формой (бокситом), в природе встречается, хотя и редко, безводный оксид алюминия Al_2O_3 (глинозем), в частности, в виде минерала корунда и его драгоценных разновидностей — рубина (с примесью Cr_2O_3) и сапфира (с примесью Fe_2O_3 и TiO_2). Встречается в природе, но тоже редко, и криолит Na_3AlF_6. Используемый в алюминиевой промышленности криолит готовят искусственно из продуктов переработки боксита.

В отличие от бора и алюминия элементы подгруппы галлия являются рассеянными. Их содержание в рудах алюминия и цинка не превышает десятых долей процента, а собственные минералы встречаются крайне редко и не имеют практического значения. Среднее содержание элементов подгруппы галлия в земной коре представлено в табл. 13.3.

Проявляя большее сродство к сере, чем к кислороду, элементы подгруппы галлия присутствуют в виде примесных сульфидов в сульфидных минералах, например, в германите, сфалерите, галените, халькопирите и др. Однако, несмотря на сродство к сере, вследствие близости ионных радиусов ($r_{Ga^{3+}}$ = 0,62Å, $r_{Al^{3+}}$ = = 0,53Å) галлий часто сопутствует алюминию в бокситах, а таллий (r_{Tl^+} = 1,50Å, r_{K^+} = 1,38Å) встречается в калийсодержащих слюдах и полевых шпатах.

Основным промышленным источником для получения галлия в настоящее время служат бокситы, содержащие 0,002—0,006% Ga; индий и таллий получают из полиметаллических и свинцово-цинковых руд.

13.1.4. Краткие исторические сведения

Природные соединения **бора**, в основном бура, известны с раннего средневековья. Бура под названием «тинкал» ввозилась в Европу из Тибета, ее употребляли при ковке металлов, особенно золота и серебра.

В Европе тинкал называли чаще «бораксом» (Borax) от арабского «baurag» и персидского «bürah». В 1808 г. французские химики Ж.Л. Гей-Люссак и Л.Ж. Тенар выделили простое вещество бор из оксида бора(III), нагревая последний с металлическим калием в медной трубке. Они предложили назвать элемент »бора» (Bora) или «бор» (Bore). Г. Дэви, повторивший опыт Гей-Люссака и Тенара, также получил бор и назвал его «бораций».

Вяжущие вещества, содержащие **алюминий**, известны с глубокой древности. Так, уже в V до н.э. в Египте добывались квасцы, которые древние римляне обозначали словом «alumen». В 1754 г. немецкий химик А.С. Маргграф выделил из квасцов бесцветную «землю» (оксид алюминия), позже названную глиноземом,

так как она была найдена в глине. А.Л. Лавуазье высказал предположение, что глинозем — оксид еще не известного металла. В 1825 г. датский физик Х.К. Эрстед, 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 синтезирован металлический алюминий:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO,$$

$$AlCl_3 + 3K/Hg = Al + 3KCl + 3Hg.$$

В 1827 г. немецкий химик Ф.Велер также получил металлический алюминий, но более эффективным способом — нагреванием безводного $AlCl_3$ с металлическим калием:

$$AlCl_3 + 3K = Al + 3KCl.$$

В 1807 г. англичанин Г. Дэви, безуспешно пытавшийся получить алюминий электролизом глинозема, дал название предполагаемому металлу «алюмиум» или »алюминум». Все эти названия произошли от латинского «алюмен».

В 1871 г. Д.И. Менделеев предсказал существование неизвестного тогда элемента — аналога алюминия — **экаалюминия,** и на основе Периодического закона описал основные свойства этого элемента. Он предсказал также, что экаалюминий будет открыт методом спектрального анализа. В 1875 г. французский ученый П.Э. Лекок де Буабодран, исследуя цинковую обманку с горы Пьерфитт (Пиренеи), спектроскопически обнаружил новый элемент, выделил соединения этого элемента и определил некоторые их свойства. Новому элементу он дал название «**галлий**» — в честь своей родины Франции (латинское «Gallia»).

Из-за недостаточной очистки плотность галлия (4,7 г/см^3), определенная Лекок де Буабодраном, не совпадала с предсказанной Менделеевым для экаалюминия (5,9—6,0 г/см^3). Менделеев написал письмо во Францию, где отмечал это несовпадение. Проведя более тщательную очистку препаратов, французский ученый получил очень хорошее совпадение предсказанной Менделеевым и экспериментально найденной плотности галлия (5,9 г/см^3). Открытие галлия явилось величайшим триумфом Периодического закона Менделеева, одним из «укрепителей» которого Менделеев назвал Лекока де Буабодрана.

В 1863 г. директор металлургической лаборатории Фрейбергской горной академии в Саксонии Ф. Рейх и его ассистент Т. Рихтед обнаружили в спектре одного из образцов цинковой обманки две яркие синие линии, не принадлежащие ни одному из известных элементов. Вскоре им удалось выделить из минерала незначительное количество (< 0,1 %) нового элемента, который был назван «**индием**» (от названия древнеиндийской синей краски »индиго»). Первые определения атомной массы и валентности индия были неверными. В 1869—1871 гг. Менделеев путем исследования удельной теплоемкости индия и его химических свойств пришел к выводу, что индий должен иметь атомную массу ~114 и по способности образовывать квасцы должен быть отнесен к аналогам алюминия, что полностью подтвердил позднее Г. Мозли с помощью рентгеноскопии.

Таллий был открыт в 1861 г. английским ученым У. Круксом, обнаружившим новую ярко-зеленую линию в спектре отходов сернокислотного производства. Круксу удалось выделить лишь очень малое количество соединения нового элемента, которому он дал название «таллий» (от греческого »таллос»— «молодая зеленая ветвь»). Почти одновременно с Круксом новый элемент открыл французский ученый К.О. Ламп (также спектроскопически и тоже в отходах сернокислотного производства). Ламп получил 14 г металлического таллия и подробно описал его свойства, но его сообщение опоздало на несколько месяцев, и приоритет открытия таллия остался за Круксом.

13.2. Простые вещества

Важнейшие характеристики простых веществ, образованных элементами 13-й группы ПС, представлены в табл. 13.4.

Как видно, $T_{пл}$, электродный потенциал и структура изменяются немонотонно. В частности, происходит резкое уменьшение $T_{пл}$ при переходе от B к Al и от Al к Ga, а затем в ряду Ga—In—Tl значение $T_{пл}$ растет.

Аномально высокая $T_{пл}$ **бора** объясняется тем, что его структура близка к ковалентной атомной. Основой структуры являются группировки B_{12} (икосаэдры), по-разному упакованные в кристалле. Так, в структуре α-B_{12} икосаэдрические группировки расположены по принципу плотнейшей упаковки. Шесть атомов бора каждого икосаэдра образуют короткие связи B—B (1,47Å) с другими икосаэдрами. Остальные 6 атомов бора, образующие вокруг экватора икосаэдра гофрированный шестиугольник, связаны с другими группировками B_{12} трехцентровыми связями, поэтому расстояния B—B здесь длиннее (2,03Å). В результате получается сложная каркасная структура, в которой каждый атом бора связан с шестью другими ковалентными многоцентровыми связями. Все это обусловливает прочность структуры твердого бора и высокое значение его $T_{пл}$.

При обычном давлении структура **алюминия** представляет собой кубическую плотнейшую упаковку атомов, т. е. определяется не направлением ковалентных связей, а размером атомов металла, удерживаемых в кристалле достаточно слабыми электростатическими силами коллектива обобщенных электронов зоны проводимости и положительно заряженных плотно упакованных ионов алюминия. КЧ алюминия в металле равно 12. Это структура «типа меди» (см. разд. 11.2). Высокое значение КЧ, как и плотнейшая упаковка, характерны для ионных соединений (с ненаправленной и ненасыщаемой связью).

Принципиальное изменение структуры простого вещества при переходе от B к Al хорошо объясняет не только резкое понижение (почти на полторы тысячи градусов) $T_{пл}$ алюминия, но и переход от полупроводниковых свойств бора к металлическому типу проводимости у Al (в рейтинге материалов для изготовления электрических проводов Al стоит сразу за медью).

Объяснение уникально низкой величины $T_{пл}$ металлического **галлия** (~30°C) дает анализ структурных данных. Установлено, что в структуре обычной модификации металлического галлия одно расстояние Ga—Ga намного короче (2,47Å), чем другие (две связи Ga—Ga 2,70Å, две связи 2,74Å и две 2,79Å). Это свидетельствует о наличии в металлическом Ga ассоциатов Ga_2, которые сохраняются в расплавленном металле, однако в парáх галлий одноатомен. **Молекулярная структура (Ga_2)** металлического галлия, несомненно,

Таблица 13.4. **Характеристики простых веществ, образованных элементами 13-й группы**

Вещество	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Плотность, г/см^3	E^0 ($Э^{3+}/Э^0$), В
B	2075	~3700	Тетрагональная	2,37	−0,87 (H_3BO_3/B)
			α-Ромбоэдрическая	2,46	
			β-Ромбоэдрическая	2,35	
Al	660,4	~2500	КПУ	2,699	−1,66
Ga	29,75	2403	Ромбоэдрическая	5,097	−0,56
In	156,78	2024	Тетрагональная гранецентрированная	7,31	−0,34
Tl	303,6	1457	Ниже 223°C — ГПУ, выше — ОЦК; давл 3,7 ГПа — КПУ	11,8	+ 0,734*

*E^0 (Tl^+ / Tl^0) = −0,357 В

обусловленная большей, чем у алюминия, склонностью галлия к образованию ковалентных связей («мягкое—мягкое»), объясняет уникально низкую $T_{пл}$ металлического галлия.

У **индия** $T_{пл}$ выше, чем у Ga (см. табл. 13.4.), но все же относительно низка. Тетрагональная структура металлического индия мало отличается от КПУ: каждый атом In имеет четырех ближних соседей (In—In, 3,25Å) и еще восемь на большем расстоянии (3,38Å). Таким образом, ассоциатов типа Ga_2 не фиксируется. Однако «слишком низкая» для металла со структурой КПУ $T_{пл}$ In (157°C) позволяет предположить, что при нагревании металлического индия происходит структурная перестройка с превращением КПУ в псевдомолекулярную структуру типа металлического галлия, что и обеспечивает низкую $T_{пл}$.

Структура **металлического таллия** при нагревании переходит из ГПУ в ОЦК. Однако межатомные расстояния в металлическом Tl (и In) намного больше, чем в структурах металлов, образованных элементами, соседними с ними по периоду.

Структурные особенности Ga, In, Tl объясняются, по-видимому, неполной ионизацией атомов этих элементов в металлах, обусловленной наличием инертной s^2- электронной пары. В частности, для атомов таллия в металле предполагается состояние Tl^+, а не Tl^{3+}. Это должно ослаблять связи между атомами в металле и понижать $T_{пл}$.

Интересно, что немонотонная зависимость $T_{пл}$ от атомного номера у металлов элементов 13-й группы *не коррелирует* с измене-

нием $T_{кип}$. Как видно из табл. 13.4, значения $T_{кип}$ всех простых веществ 13-й группы достаточно высоки и закономерно понижаются в ряду B—Tl. Очевидно, в расплаве, из которого происходит испарение в процессе кипения, структурные различия, закрепленные в кристаллах и влияющие на $T_{пл}$ простых веществ, нивелируются.

Поэтому главным фактором, понижающим $T_{кип}$ в ряду B—Tl, является ослабление в этом ряду и ковалентной, и ионной связи металл—металл (а значит, и металлической связи в целом) вследствие роста размеров и понижения потенциалов ионизации атомов.

13.2.1. Бор

Бор получают в аморфном или кристаллическом состоянии в зависимости от условий синтеза. Кристаллические модификации бора (см. табл. 13.4) трудно получить в чистом виде из-за его тугоплавкости. Считают, что $T_{пл}$ всех модификаций бора выше 2300°C. Плотности $B_{крист}$ (2,35) и $B_{аморф}$ (1,73) различаются не слишком сильно. Аморфный бор имеет вид коричневого порошка, кристаллический бор — серо-черный с металлическим блеском. Твердость $B_{крист}$ почти такая же, как у алмаза.

Аморфный бор синтезируют металлотермически:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B,$$

$$Na_2B_4O_7 + 12Na = 4B + 7Na_2O$$

или

$$Na_2B_4O_7 + 3Mg = 2B + 2NaBO_2 + 3MgO$$

(побочный продукт при восстановлении магнием — борид MgB_2),

$$2Na_2B_4O_7 + 3Na = B + 7NaBO_2.$$

Кристаллический бор получают пиролизом летучего BI_3 (нагреватель из нитрида тантала), термолизом или восстановлением BBr_3 водородом на танталовой нити при 1300—1500°C, а также кристаллизацией раствора аморфного бора (например, из расплава Al). **О получении бора в промышленности см. разд. 13.5.**

Бор, как и его диагональный аналог кремний, проявляет полупроводниковые свойства. При обычных условиях бор довольно хорошо проводит ток, но при нагревании его электропроводность существенно увеличивается. Например, при 600°C она на два порядка выше, чем при комнатной температуре.

Бор химически инертен. С кислородом он реагирует выше 700°C с образованием борного ангидрида B_2O_3. При еще более высокой температуре он взаимодействует с N_2, давая нитрид бора BN, с

хлором — BCl_3. При высоких температурах бор восстанавливает многие оксиды (CO_2, SiO_2, P_2O_5), с металлами образует бориды.

Разбавленные кислоты-неокислители на бор не действуют. Концентрированная азотная кислота окисляет бор до борной кислоты:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2.$$

Сплавление бора со щелочами в присутствии окислителя приводит к получению боратов, например:

$$2B + 2NaOH + NaClO_3 = 2NaBO_2 + NaCl + H_2O.$$

Водяной перегретый пар окисляет бор до оксида:

$$2B + 3H_2O = 3H_2 + B_2O_3.$$

13.2.2. Металлический алюминий

Алюминий — серебристо-белый металл, очень легкий, легкоплавкий, но с трудом испаряющийся (см. табл. 13.4). Алюминий в чистом виде — мягкий металл, выдерживающий нагрузку не выше 6 кг/см^2. Электропроводность Al сопоставима с проводимостью меди, что делает металлический алюминий важнейшим материалом для изготовления электрических проводов.

В ряду напряжений Al располагается намного левее водорода, поэтому он должен был бы взаимодействовать с H_2O, выделяя водород:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

Однако в обычных условиях эта реакция не идет. Действительно, в технике и в быту алюминиевые изделия и конструкции используются очень широко, так как они не подвергаются в заметной степени коррозии.

При обычных условиях инертность металлического алюминия по отношению к воде, влажному воздуху и многим другим реагентам объясняется наличием на поверхности алюминия очень тонкой, но плотной оксидной пленки, надежно предохраняющей алюминий от дальнейшего окисления кислородом и от взаимодействия с водой.

Реакция окисления алюминия кислородом ($4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$) сопровождается выделением большого количества энергии — **«сродство» алюминия к кислороду очень велико.**

Это легко показать экспериментально, если использовать в качестве реагентов алюминиевую «пудру» и чистый кислород, а реакцию вести при нагревании. В этих условиях Al нацело сгорает в кислороде, образуя белый дым Al_2O_3. Так как химическая активность мелкодисперсных металлов, в том числе Al, очень велика, производство алюминиевой пудры является взрывоопасным.

Благодаря большому сродству к кислороду металлический алюминий обладает свойствами сильного **восстановителя**. Русский ученый Н.Н. Бекетов еще в 60-х годах XIX в. предложил использовать порошок алюминия для восстановления металлов из оксидов (**алюминотермия**). Изучив реакцию алюминотермии, знаменитый физикохимик В.М. Гольдшмидт рекомендовал применять этот способ для сварки деталей из железа.

Сварку железных деталей проводят, «поджигая» смесь оксида железа Fe_2O_3 и порошка металлического Al, помещенную в пространстве между деталями, с помощью какого-либо запала (например, смеси Mg и BaO_2). Так как Fe_2O_3 — термодинамически значительно менее устойчивое соединение ($\Delta_f G^\circ_{298} = -740{,}3$ кДж/моль), чем Al_2O_3 ($\Delta_f G^\circ_{298} = -1582$ кДж/моль), происходит восстановление железа:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe.$$

При алюминотермии развивается высокая температура (>1300°C), железо плавится, а по окончании реакции застывает в виде слитка, сваривающего железные детали, например два рельса, подлежащих соединению. Методом алюминотермии можно получить из оксидов и другие металлы, например, ванадий, хром, марганец.

Очевидно, что при алюминотермии оксидная пленка на поверхности Al не предохраняет металлический алюминий от дальнейшего окисления. Впрочем, существуют методы, позволяющие преодолеть химическую инертность окисленного с поверхности Al и при обычной температуре.

Одним из самых эффективных способов снятия оксидной пленки с алюминия является **амальгамирование**. Алюминиевая пластинка, хранившаяся в атмосфере влажного воздуха, имеет серебристо-белую блестящую поверхность, хотя ее покрывает слой Al_2O_3 (его толщина обычно 60—100Å). Если нанести на поверхность алюминиевой пластины небольшое количество раствора $Hg(NO_3)_2$, то в соответствии со значениями ОВП [$E^0(Hg^{2+}/Hg^0) = +0{,}85$В, $E^0(Al^{3+}/Al^0) = -1{,}66$В] произойдет «вытеснение» металлической ртути из раствора Hg^{II}:

$$2Al^0 + 3Hg^{2+} = 2Al^{3+} + 3Hg^0.$$

Поскольку ртуть растворяет алюминий, на поверхности последнего образуется амальгама — сплав Al/Hg темно-серого цвета. Это приводит к нарушению целостности плотной оксидной пленки, покрывавшей алюминиевую пластину до амальгамирования. Алюминий, лишенный защитной пленки, быстро взаимодействует с водой, выделяя водород и превращаясь в гидроксид, а также — с кислородом воздуха, превращаясь в оксид Al_2O_3. В результате

пластинка покрывается рыхлым слоем белого вещества, по внешнему виду напоминающего шерсть животного.

Очень важным свойством металлического алюминия является инертность к действию концентрированной азотной кислоты — удивительное для активного металла свойство, особенно если учесть, что в ряду напряжений Al стоит рядом с натрием. **Пассивация металлического Al концентрированной HNO_3** объясняется повышением под действием азотной кислоты плотности и химической инертности оксидного слоя, покрывающего металл. Инертность по отношению к $HNO_{3,конц}$ используется на практике — техническими нормативами разрешено хранить и перевозить $HNO_{3,конц}$ в алюминиевых емкостях.

Щелочи разрушают оксидный поверхностный слой, что приводит к энергичному взаимодействию Al с водой в их присутствии:

$$2Al + 6H_2O \overset{OH^-}{=} 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

При избытке щелочи гидроксид алюминия превращается в **гидроксокомплекс**, что смещает равновесие реакции вправо и ускоряет ее протекание:

$$Al(OH)_3 + KOH \rightleftarrows K[Al(OH)_4].$$

Таким образом, алюминий растворяется в щелочи в соответствии с уравнением

$$2Al + 2KOH + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$$

Принципы технологии **получения металлического алюминия** изложены в разд. 13.5.

Металлический алюминий и его сплавы занимают третье место (после железосодержащих сплавов) по использованию в практике. Это конструкционные материалы, сплавы для изготовления летательных аппаратов и электрических проводов. Ежегодное мировое потребление металлического алюминия составляет более 20 млн. тонн.

Из **сплавов алюминия** наиболее широко используется **дюралюминий,** сокращенно **дюраль** («дюр» означает «твердый»). Большую твердость дюралю по сравнению с чистым Al придают добавки меди (4%), марганца (0,5%), магния (1,5%), кремния и железа (доли %). Применение нашли также сплав Al с Si **силумин**(16% Si), **алюминиевая бронза** (89% Cu), а также сплавы с титаном.

13.2.3. Металлические галлий, индий и таллий

Галлий, индий и таллий — мягкие, легкоплавкие, серебристо-белые металлы. **Галлий** по легкоплавкости уступает только

ртути и цезию. В то же время $T_{кип}$ галлия гораздо выше, чем у других легкоплавких металлов, вследствие чего Ga имеет *самый большой температурный интервал существования в жидком состоянии.* В отличие от других металлов, кристаллическая структура галлия образована двухатомными молекулами ($d_{Ga-Ga} = 2{,}44$Å). Молекулы Ga_2 сохраняются и в жидком металле, тогда как в парáх Ga одноатомен.

На воздухе Ga и In, подобно алюминию, покрываются тончайшей пленкой оксида, которая предохраняет их от дальнейшего окисления. В противоположность им Tl на воздухе нестоек и быстро темнеет, покрываясь черной коркой, состоящей в основном из Tl_2O . Поэтому слитки металлического таллия хранят либо покрывая их специальным лаком, либо под слоем дистиллированной воды в плотно закрытых банках.

В ряду напряжений Ga, In и Tl располагаются левее водорода: Ga между Zn и Fe, In и Tl между Fe и Sn. Они растворяются в разбавленных минеральных кислотах с образованием соответствующих солей, на холоду медленно, а при нагревании быстро. При этом Ga и In переходят в степень окисления +3, а Tl — в +1. Лучшим растворителем для таллия является HNO_3. Хуже он растворяется в H_2SO_4. С растворами галогеноводородных кислот (кроме HF) Tl практически не взаимодействует, так как галогениды таллия(I), за исключением фторида, мало растворимы в воде.

Подобно алюминию, галлий (в отличие от In и Tl) реагирует, хотя и медленно, с водными растворами щелочей и образует при этом **гидроксогаллаты** ЩЭ:

$$2Ga + 2(ЩЭ)OH + 6H_2O = 2(ЩЭ)[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$$

Все элементы подгруппы галлия уже при комнатной температуре (или при слабом нагревании) реагируют с галогенами, кислородом, серой, фосфором и другими неметаллами.

При взаимодействии с металлами они образуют **интерметаллиды и сплавы**. Некоторые из них обладают ценными физическими свойствами (например, V_3Ga и Nb_3Ga являются сверхпроводниками).

О промышленном получении металлических Ga, In, Tl — см. разд. 13.5.

Наиболее важной областью **применения Ga, In, Tl** является производство полупроводниковых материалов, а также оптических стекол и зеркал.

13.3. Сложные соединения элементов 13-й группы

13.3.1. Кислородные соединения

Бор и алюминий, имея «жесткую» 8-электронную предвнешнюю оболочку при образовании гетероатомных соединений отдают

предпочтение химическим связям с «жестким» кислородом. Элементы подгруппы галлия с «мягкой» 18-электронной предвнешней оболочкой, напротив, реализуют принцип «мягкое»—«мягкое». Поэтому в условиях формирования земной коры они образовали соединения с «мягкой» серой (см. табл. 13.3). Однако их кислородные соединения тоже вполне устойчивы, и рассмотрение их строения и свойств необходимо для определения закономерностей в изменении кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений элементов 13-й группы в целом.

Рассмотрим сначала кислородные соединения со степенью окисления +3, а затем +1.

Оксиды $Э_2O_3$ можно считать родоначальниками всех кислородных соединений элементов 13-й группы в степени окисления +3. Как видно из табл. 13.5, свойства оксидов $Э_2O_3$ изменяются в ряду B—Al—Ga—In—Tl немонотонно, что связано с изменением типа химической связи в этом ряду.

Существенно более низкая $T_{пл}$ борного ангидрида B_2O_3, чем других $Э_2O_3$, указывает на молекулярную структуру этого соединения, что обусловлено способностью бора образовывать ковалентные связи B—O. Переход к Al_2O_3 сопровождается резким повышением прочности кристаллической структуры оксида (повышение $T_{пл}$ и понижение $\Delta_f G^\circ_{298}$) благодаря преобладанию ионного вклада в Al—O (гексагональная плотнейшая упаковка, ионная структура). Затем в ряду Ga_2O_3—In_2O_3—Tl_2O_3 прочность кристаллической структуры уменьшается (увеличение $\Delta_f G^\circ_{298}$) вследствие нарастания деформируемости электронных оболочек ионов $Э^{3+}$ в

Таблица 13.5. **Свойства оксидов элементов 13-й группы**

Формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Кислотно-основные свойства	Цвет	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
B_2O_3	577	1860	Молекулярная	Кислотные	Бесцветный	−1193,7 (аморфн.)
α-Al_2O_3 (корунд)	2070	~3500	ГПУ	Амфотерные с преобладанием основных	Бесцветный	−1582
Ga_2O_3	1725	—	Моноклинная типа Al_2O_3	Амфотерные с усилением основных свойств по ряду Ga—In—Tl	Бесцветный	−998,2
In_2O_3	2000 (с разл.)	~3300	Кубическая типа Mn_2O_3		Желтый	−831,9
Tl_2O_3	716 (1 атм O_2)	—	Кубическая типа Mn_2O_3		Черно-коричневый	−321,4

этом ряду из-за дополнительного эффекта поляризации. Рост поляризуемости ионов $Э^{3+}$ хорошо согласуется с изменением окраски оксидов (см. табл. 13.5).

13.3.1.1. Борный ангидрид

Борный ангидрид B_2O_3 представляет собой стекловидное труднолетучее вещество, с большим трудом переходящее в кристаллическое состояние.

Аморфный (стекловидный) B_2O_3 построен из беспорядочно расположенных плоских групп BO_3, где все атомы кислорода мостиковые. Углы OBO составляют 120°, что указывает на sp^2-гибридизацию АО атомов бора. Напротив, в **кристаллическом** борном ангидриде фрагментами структуры являются тетраэдры BO_4 (sp^3-гибридизация АО атомов бора), связанные друг с другом в спиральные цепи.

При хранении на влажном воздухе B_2O_3 гидратируется, а растворяясь в воде, превращается (обратимо) в борную кислоту H_3BO_3.

Одной из интересных реакций, характерных для B_2O_3, является его взаимодействие с концентрированными минеральными кислотами — фосфорной и серной. При этом получаются соединения, которые до недавнего времени рассматривались как **производные радикала «борила» BO.** Например, дымящая серная кислота (пиросерная кислота $H_2S_2O_7$), взаимодействуя с B_2O_3, образует вещество, которому приписывалось строение кислого пиросульфата борила:

$$H_2S_2O_7 + B(OH)_3 \rightarrow (BO)HS_2O_7 + 2H_2O.$$

Описан также метафосфат борила $(BO)PO_3$, образующийся по реакции H_3BO_3 с HPO_3 в присутствии концентрированных H_2SO_4 и CH_3COOH. Производные борила ранее считали, доказывая тем самым амфотерность борной кислоты, солеобразными соединениями, в которых роль катиона играет радикал BO.

В настоящее время показано, что радикал «борил» в такого рода соединениях бора как структурная единица не существует. Правильнее рассматривать производные борила как смешанные по неметаллу оксиды. В пользу этого говорит тот факт, что в «метафосфате борила» атом бора тетраэдрически окружен структурно равноценными атомами кислорода. Поэтому это соединение более точно трактовать как фосфат бора BO_4P (или BPO_4), а не $(BO)PO_3$. То же, по-видимому, относится и к пиросульфату борила.

13.3.1.2. Оксид алюминия(III)

Оксид алюминия Al_2O_3 (старое название — глинозем) имеет несколько кристаллических модификаций, из которых наиболее важной является **α-Al_2O_3 — корунд**.

Структуру корунда можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-}, в которой 2/3 октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+}. Октаэдрические фрагменты AlO_6 в корунде соединены друг с другом по вершинам, по ребрам и по граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде четырьмя ионами Al^{3+} близко к правильному тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров AlO_6 имеется 2 вида расстояний Al—O (1,86 и 1,97 Å).

Корунд характеризуется высокой термодинамической стабильностью: он плавится и кипит без разложения, хотя $T_{пл}$ корунда очень высока (2070°C), а $T_{кип}$ еще выше — около 3500°C. Твердость корунда равна 9 (по 10-балльной шкале), т. е. приближается к твердости алмаза, поэтому мелкокристаллический корунд применяется как абразивный материал (наждак). **Химическая инертность корунда** очень высока, что позволяет **использовать** корундовые тигли, трубки и другие изделия при проведении химических экспериментов в жестких условиях. В промышленности α-Al_2O_3 используют как один из лучших химически инертных огнеупоров. Его кристаллические разновидности (сапфир и особенно гранат) применяют для изготовления твердотельных лазеров.

Сильно прокаленный корунд практически не взаимодействует с водой. Необратимость реакции $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + H_2O$ объясняется необычайно высокой прочностью связи Al^{III} с ионами кислорода в корунде. С этой точки зрения Al_2O_3 может быть отнесен к числу «безразличных» оксидов.

Термодинамическая и механическая прочность Al_2O_3, несомненно, обусловлена большой энергией образования кристаллической структуры, что, в свою очередь, объясняется не только сильным кулоновским взаимодействием ионов Al^{3+} и O^{2-}, но и заметным вкладом в химическую связь ковалентной составляющей.

Механическую прочность Al_2O_3 убедительно доказывает следующий простой эксперимент. Проволоку из металлического Al закрепляют между металлическими стержнями, соединенными через автотрансформатор с источником переменного тока. Постепенно повышают напряжение, проволока раскаляется и примерно при 600°C расплавляется. Однако при этом разрыва проволоки не происходит, так как расплавленный металл находится в прочной оболочке из оксида Al_2O_3, покрывающего поверхность проволоки, она только «провисает», и через тонкую оболочку Al_2O_3 видны капли расплавленного Al. Лишь при очень высоком напряжении и соответственно высокой температуре «бывшая» проволока рвется

Оксид Al_2O_3 принадлежит к числу классических **амфотерных оксидов**, которому соответствуют два ряда соединений: 1) ряд солей, в которых Al^{3+} играет роль катиона; 2) ряд алюминатов, где Al^{3+} выполняет роль анионообразователя. Однако из-за химической инертности Al_2O_3, особенно его хорошо закристаллизованных,

сильно прокаленных образцов, осуществить переход Al_2O_3 в другие химические формы трудно. Поэтому обычно амфотерность кислородных соединений алюминия иллюстрируют реакциями гидратированного оксида алюминия, т. е. его гидроксида $Al(OH)_3$, полученного косвенными методами (см. разд. 13.3.1.5).

13.3.1.3. Оксиды $Э_2O_3$ элементов подгруппы галлия

Оксиды $Э_2O_3$ (см. табл. 13.5) нелетучи, тугоплавки, практически нерастворимы в воде.

Ga_2O_3 имеет полиморфные модификации, по структуре аналогичные соответствующим модификациям Al_2O_3. Так, например, α-модификация Ga_2O_3 (устойчивая в интервале температур 300—600°С) имеет структуру типа корунда, а высокотемпературная β-модификация — структуру типа θ-Al_2O_3, в которой атомы галлия находятся как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении атомов кислорода; расстояния Ga—O равны 1,83 и 2,00 Å соответственно. Координационное число In и Tl в оксидах всегда равно шести (структура типа α-Mn_2O_3, см. разд. 7.3.1.5).

Термическая устойчивость оксидов $Э_2O_3$ уменьшается в ряду Ga_2O_3—Tl_2O_3, о чем свидетельствуют значения энергий Гиббса образования (см. табл. 13.5). Так, Tl_2O_3 начинает заметно диссоциировать уже при 500°С с образованием Tl_2O, в то время как заметная диссоциация In_2O_3 (на In_2O и O_2) происходит лишь при 1200°С.

Слабо прокаленные оксиды $Э_2O_3$ растворяются в минеральных кислотах с образованием солей. При этом вследствие усиления основных свойств в ряду Ga_2O_3—Tl_2O_3 их растворимость в кислотах возрастает.

Благодаря **амфотерному характеру оксид галлия(III),** в отличие от In_2O_3 и Tl_2O_3, растворяется также и в щелочах (с образованием галлатов: сходство с Al_2O_3). Амфотерные свойства у Ga_2O_3 выражены сильнее, чем у Al_2O_3.

Оксид таллия(III) проявляет окислительные свойства. Так, Tl_2O_3, взаимодействуя с концентрированной соляной кислотой, восстанавливается, окисляя HCl до Cl_2:

$$Tl_2O_3 + 6HCl = 2TlCl\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

Оксиды галлия и **индия** можно **синтезировать** окислением металлов на воздухе при нагревании или путем термического разложения гидроксидов, сульфатов, нитратов и других солей. Tl_2O_3 получают обезвоживанием $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$ при 300°С в атмосфере O_2 либо осторожным окислением Tl_2O.

13.3.1.4. Борные кислоты, бораты и эфиры

Кислотно-основные свойства гидратов оксидов $Э_2O_3$ существенно изменяются в ряду B—Al—Ga—In—Tl. Гидрат оксида бора(III) — борная кислота H_3BO_3 проявляет кислотные свойства, а гидроксид Al^{III} амфотерен с преобладанием основных свойств. Переход к также амфотерному гидроксиду Ga^{III} сопровождается усилением кислотных свойств. Это объясняется большей склонностью «мягкого» постпереходного элемента галлия к образованию более ковалентных связей с кислородом, чем у «жесткого» алюминия. Далее при переходе к $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ основные свойства гидроксидов усиливаются вследствие увеличения радиуса $Э^{3+}$. Таким образом, кислотно-основные свойства гидратов оксидов $Э_2O_3 \cdot nH_2O$ у элементов 13-й группы изменяются немонотонно, что может рассматриваться как своеобразная *вторичная периодичность*, вызванная переходом от электронной структуры атомов бора и алюминия с 8-электронной предвнешней оболочкой к структуре Ga, In, Tl, имеющих 18-электронную предвнешнюю оболочку.

К числу важнейших кислородсодержащих соединений бора относится **ортоборная кислота H_3BO_3**, которая образуется при растворении B_2O_3 в воде и в твердом виде представляет собой бесцветные пластинчатые блестящие кристаллы. При нагревании ортоборная кислота подвергается дегидратации с последовательным переходом в мета- и тетраборную кислоты, а затем — в борный ангидрид B_2O_3:

$$H_3BO_3 \overset{100^\circ C}{\rightleftarrows} HBO_2 + H_2O,\ 4HBO_2 \overset{140^\circ C}{\rightleftarrows} H_2B_4O_7 + H_2O,$$

$$H_2B_4O_7 \overset{500^\circ C}{\rightleftarrows} 2B_2O_3 + H_2O.$$

Процесс дегидратации H_3BO_3 обратим: при действии H_2O на B_2O_3 получаются последовательно $H_2B_4O_7$, HBO_2 и H_3BO_3.

Ортоборная кислота H_3BO_3 летуча, особенно при нагревании с водяным паром, но и в сухой атмосфере она постепенно испаряется. Пары борной кислоты окрашивают пламя в зеленый цвет.

Ортоборная кислота умеренно растворима в воде: насыщенные водные растворы имеют концентрацию 2,6 (при 0°C) и 28,1% (при 100°C). Водные растворы борной кислоты (сладковатого вкуса) обладают дезинфицирующим действием и используются в медицине, например, для полоскания горла и в составе глазных капель.

Ортоборная кислота представляет собой типичный слабый электролит и как таковой способна экстрагироваться неполярными растворителями. При пропускании водных растворов борной кислоты через слой ионообменной смолы она сорбируется ионитами органической природы за счет необменных сил и может быть

затем десорбирована промыванием водой. Это доказывает необменную природу сорбции H_3BO_3 и ее слабую способность к ионизации.

Кислотные свойства H_3BO_3 выражены слабо. Последовательная диссоциация H_3BO_3 традиционно рассматривалась как депротонизация трехосновной кислоты:

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + HBO_3^{2-} \rightleftarrows 3H^+ + BO_3^{3-}.$$

Значения последовательных констант кислотной диссоциации ранее принимались равными $7{,}3 \cdot 10^{-10}$ (K_a^{I}), $2 \cdot 10^{-13}$ (K_a^{II}), $2 \cdot 10^{-14}$ (K_a^{III}). Сейчас такая оценка кислотных свойств H_3BO_3 считается ошибочной, так как нейтрализация столь слабых кислот протекает в сильнощелочной среде, т. е. в условиях, при которых pH измеряется с большой погрешностью.

Согласно современным данным, **ортоборная кислота одноосновна**, и правильнее описывать ее строение формулой $B(OH)_3$, так как слабокислая реакция в растворах борной кислоты связана не с ее депротонизацией, а с присоединением гидроксильного иона воды, т. е. фактически с комплексообразованием бора(III):

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ + [B(OH)_4]^-.$$

Равновесию этой реакции отвечает $pK = 9$. Присоединение борной кислотой в водных растворах дополнительной гидроксильной группы (за счет донорно-акцепторной связи) с образованием тетрагидроксоформы $[B(OH)_4]^-$ делает состояние атома бора более устойчивым, чем в координационно ненасыщенной тригидроксоформе $B(OH)_3$. Однако для атома бора состояние с КЧ = 3 в кристаллической $B(OH)_3$ более стабильно, чем состояние с КЧ = 4 в тетрагидроксоформе, характерной для растворов. Это объясняется существованием в кристаллической борной кислоте водородных (несимметричных) связей, связывающих отдельные фрагменты $B(OH)_3$ в гексагональные кольца, составляющие отдельные слои.

Борная кислота в растворе дает красное окрашивание с **куркумой** (индикатор). Эта реакция характерна для щелочей и, по-видимому, может рассматриваться как дополнительное подтверждение присутствия в растворенной борной кислоте гидроксильных групп.

Тетраборная кислота $H_2B_4O_7$ по своей силе сходна с уксусной: $K_a^{I} = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_a^{II} = 2 \cdot 10^{-5}$. Это позволяет рассматривать кислот-

ные свойства тетраборной кислоты как результат обычной депротонизации:

$$H_2B_4O_7 \rightleftarrows 2H^+ + B_4O_7^{2-}.$$

Небольшая разница в значениях K_a^{I} и K_a^{II} у $H_2B_4O_7$ позволяет утверждать, что отщепление первого и второго протонов происходит практически одновременно, вследствие чего образуются двухзамещенные соли типа $Na_2B_4O_7$.

Соли борных кислот — бораты — можно получить с помощью твердофазных реакций и в растворах.

Твердофазные (безводные) бораты имеют различный состав в зависимости от мольного соотношения оксидов ЩЭ и бора:

ортобораты $(ЩЭ)_3BO_3$, или $3(ЩЭ)_2O \cdot B_2O_3$,

метабораты $(ЩЭ)BO_2$, или $(ЩЭ)_2O \cdot B_2O_3$,

тетрабораты $(ЩЭ)_2B_4O_7$, или $(ЩЭ)_2O \cdot 2B_2O_3$.

Из приведенных формул следует, что ортобораты можно рассматривать как более «основные», а тетрабораты — как более «кислые» соли, поскольку в них содержание кислотного оксида (B_2O_3) максимально. Существуют «более кислые» бораты с еще меньшей мольной долей основного оксида. Все они относятся к **полиборатам**, имеющим строение, сходное с силикатами (см. разд. 14.3.1.2), что подтверждает диагональное сходство бора и кремния. Структурные фрагменты в боратах (группы BO_3 или BO_4) соединяются в цепи, слои, каркасы за счет обобществления того или иного числа атомов кислорода. Подобно силикатам, для боратов характерно стеклообразное состояние. Обязательным элементом структуры стекол являются полимерные образования, состоящие из групп BO_3 или BO_4, соединенных мостиковыми атомами кислорода.

Синтез полиборатов проводят как в растворе, так и в твердой фазе, например, тетраборат можно получить в растворе по реакции:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O,$$

с последующей кристаллизацией в форме декагидрата $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Твердофазный синтез дает безводный тетраборат натрия:

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6H_2O\uparrow + CO_2\uparrow.$$

Однако **ортобораты можно получить** только пирохимически, например, прокаливанием смеси борной кислоты и соды:

$$3Na_2CO_3 + 2H_3BO_3 = 2Na_3BO_3 + 3H_2O\uparrow + 3CO_2\uparrow.$$

В водных растворах ортобораты подвергаются полимеризации и **гидролизу**, превращаясь в более кислые бораты.

Кислые, например, мета- и тетрабораты в водных растворах в свою очередь также гидролизуются. Основным продуктом гидролиза является борная кислота. Например, в водных растворах тетрабората последовательно идут реакции:

$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \rightleftarrows 2[B(OH)_4]^- + 2H_3BO_3,$$

$$[B(OH)_4]^- \rightleftarrows H_3BO_3 + OH^-.$$

Суммарная реакция:

$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2OH^-.$$

Следовательно, вода разлагает «кислые» бораты с образованием в конечном счете слабой борной кислоты. Однако, несмотря на преобладание «кислого начала» в продуктах гидролиза буры, реакция раствора все же является щелочной (вследствие связывания протонов воды в слабую кислоту H_3BO_3 и накопления в растворе оставшихся от «гидролизной» воды ионов OH^-).

Равновесие гидролиза буры легко сдвинуть вправо и перевести весь бор, содержащийся в буре, в борную кислоту. Для этого нужно добавить к раствору буры сильную кислоту, например, HCl. Нейтрализация щелочного раствора приводит к образованию борной кислоты, выпадающей в осадок в виде блестящих пластинчатых кристаллов:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3\downarrow + 2NaCl.$$

Среди боратов практически наиболее важна **бура** $\mathbf{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$. Призматические кристаллы буры выветриваются на воздухе. Полное ее обезвоживание происходит при 400°С, плавление безводного тетрабората натрия наступает при 880°С.

В холодной воде бура относительно плохо растворима, но при нагревании можно получить концентрированные растворы.

Если кристаллизацию (упаривание растворов) буры проводить при температуре выше 60°С, то образуются кристаллы пентагидрата тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, не выветривающиеся на воздухе. Это так называемая «ювелирная» бура, которую используют при пайке металлов: высокое содержание в ней борного ангидрида ($Na_2B_4O_7 = Na_2O \cdot 2B_2O_3$) способствует «снятию окалины» с поверхности металлов; поскольку происходит взаимодействие кислотного оксида B_2O_3 с оксидом элемента-металла, например, FeO. При этом образуется соль FeB_2O_4, которая плавится при более низкой температуре, чем оксид железа(II). Это способствует освобождению поверхности металла от оксида и обеспечивает высокое качество спая.

Присутствие в буре и других кислых полиборатах «избыточного» кислотного ангидрида (B_2O_3) использовалось в свое время для качественного анализа на металлы. С этой целью получали так называемые «**перлы буры**»: на колечко из химически инертной металлической проволоки (лучше из платины) помещали порошок буры и изучаемого вещества Сплавление реагентов в пламени горелки, сопровождавшееся растворением анализируемого вещества в расплавленной буре, приводило к образованию расплава бората соответствующего металла, застывающего в виде характерно окрашенного стеклообразного «перла» Например:

$$Na_2B_4O_7 + NiO = 2NaBO_2 + Ni(BO_2)_2.$$

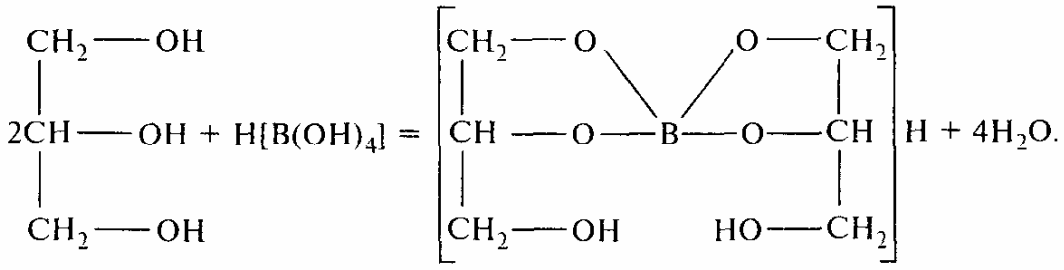
Перлы хрома, никеля и железа имеют зеленую окраску, кобальта — синюю и т. д. Пробу на перлы буры широко используют геологи, особенно при полевом анализе минералов.

Одним из доказательств принадлежности гидратов борного ангидрида $B_2O_3 \cdot nH_2O$ к кислотам, а не к основаниям [несмотря на «гидроксидную» формулу $B(OH)_3$, приписываемую борной кислоте], является способность борной кислоты образовывать **сложные эфиры** при взаимодействии со спиртами в присутствии концентрированной H_2SO_4 в качестве водоотнимающего агента. Например, метиловый эфир борной кислоты получают по реакции

$$B(OH)_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3H_2O.$$

Как и положено сложным эфирам, эфиры борной кислоты — легкокипящие жидкости: метиловый эфир кипит при 68,7, этиловый — при 117,2°С. Пары эфиров борной кислоты горючи. Образующееся при их горении пламя окрашено в ярко-зеленый цвет, что используют для качественного обнаружения соединений бора.

Многоатомные спирты, в частности глицерин, также дают с $B(OH)_3$ летучие эфиры:



Называя эфиры борной кислоты сложными, мы подчеркиваем, что они образованы кислородсодержащей кислотой и спиртом, в отличие от простых эфиров, образующихся при взаимодействии двух спиртов (с разными или одинаковыми углеводородными радикалами). Однако в отличие от сложных эфиров карбоновых кислот, эфиры борной кислоты по составу не отличаются от простых эфиров, так как группу ОН в борной кислоте можно рассматривать как спиртовую группу. С этой точки зрения приведенные здесь реакции получения эфиров могут быть представлены как реакции взаимодействия двух спиртов, и образующиеся при этом эфиры можно назвать простыми.

Еще один любопытный аспект классификации эфиров возникает, если рассматривать $B(OH)_3$ как гидроксид элемента-металла. Тогда реакция $B(OH)_3$ + + $3ROH = B(OR)_3 + 3H_2O$ может расцениваться как реакция получения алкоголята бора, т е. продукта замещения водорода спиртовой группы на металл.

Так или иначе, независимо от трактовки механизма реакции, способность борной кислоты образовывать летучие эфиры подчеркивает ее принадлежность к кислотам, а бора — к элементам-неметаллам. Отметим в заключение, что алкоголяты металлов, например $Al(OCH_3)_3$, аналогичные по стехиометрии эфирам борной кислоты, нелетучи, легко гидролизуются и полимеризуются за счет оловых и оксоловых мостиков. Эфиры же борной кислоты, по-видимому, благодаря меньшему КЧ бора, чем у большинства элементов-металлов, а также преобладающе ковалентному характеру связи B—O, имеют молекулярный характер и поэтому летучи.

13.3.1.5. Гидроксид алюминия, алюминаты и соли алюминия(III)

Гидроксид алюминия получают взаимодействием солей Al(III) с аммиаком:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 \cdot H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Подобно гидроксидам, содержащим другие многозарядные катионы элементов-металлов, $Al(OH)_3$ плохо растворим в воде вследствие эффекта оляции (см. разд. 2.3.1.2), обусловливающего полимеризацию. Во времени происходит старение гидроксида, обусловленное процессом оксоляции:

$$[Al(OH)_3]_n \rightarrow [AlO(OH)]_n + nH_2O,$$

$$[AlO(OH)]_n \rightarrow {}^1/_2 nAl_2O_3 + {}^1/_2 nH_2O.$$

Старение сопровождается уменьшением реакционной способности гидроксида, которая, тем не менее, остается значительно более высокой, чем у оксида Al_2O_3, особенно подвергшегося высокотемпературной обработке.

Гидроксид $Al(OH)_3$ амфотерен с преобладанием основных свойств:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^- \ (K_b^{III} = 10^{-9}),$$

$$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ + [Al(OH)_4]^- \ (K_a = 10^{-8}).$$

Он растворяется в кислотах и щелочах, но не в растворе аммиака. Растворение в кислоте является следствием реакции нейтрализации:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Растворение в щелочах — следствие комплексообразования, причем роль лиганда выполняют ионы гидроксила, например:

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH_4)].$$

Растворение происходит в результате разрушения ионами OH^- добавленной щелочи оловых мостиков, сшивающих мономеры $Al(OH)_3$ в нерастворимую полимерную структуру.

Надежно доказано, что Al^{III} в водных средах всегда имеет КЧ = 6. Поэтому состав гидроксида и гидроксокомплексов Al^{III} правильнее выражать не приведенными выше упрощенными формулами (без учета гидратации), а более сложными, включающими гидратную воду: $[Al(OH)_3(OH_2)_3]$, $K[Al(OH)_4(OH_2)_2]$.

Для растворения гидроксида Al^{III} достаточно добавления и эквимолярного количества щелочи, так как при этом создаются условия для перехода полимерной структуры $[Al(OH)_3 \cdot aq]_n$ в мономерную, островную $K[Al(OH)_4(OH_2)_2]$. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи происходит замещение гидратной воды в координационной сфере Al^{III} на ионы OH^- с образованием гидроксокомплексов $[Al(OH)_5(OH_2)]^{2-}$ и $[Al(OH)_6]^{3-}$. Таким образом, анионная функция Al^{III} в щелочных растворах связана с координацией ионом Al^{3+} лиганда — ионов гидроксила, и *алюминаты в растворе следует рассматривать как КС.*

Иногда состав алюминатов ЩЭ в растворе упрощенно представляют формулами $(ЩЭ)AlO_2$, $(ЩЭ)_3AlO_3$ и т. д. Ясно, что такой способ изображения не отражает строения соединений Al^{III} в водных растворах, где благодаря возможности гидратации у Al^{III} всегда КЧ = 6.

Алюминаты типа $(ЩЭ)AlO_2$ все же существуют, но образуются в твердофазных условиях — при спекании со щелочью (или карбонатами ЩЭ) гидратированного или частично обезвоженного гидроксида Al^{III}:

$$2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow.$$

Изучение структуры «твердофазных» алюминатов показало, что Al^{3+} в этих соединениях, в отличие от $ЩЭ^+$, «стягивает» к себе атомы кислорода, в результате чего образуются изолированные оксоанионы типа AlO_2^-, AlO_3^{3-} и т. д. Следовательно, катионы $ЩЭ^+$ и Al^{3+} по отношению к кислороду ведут себя по-разному, что приводит к реализации кислотной функции Al^{3+} в алюминатах, полученных твердофазным методом.

Алюминаты, синтезированные методом спекания, под воздействием воды превращаются в **гидроксоалюминаты**:

$$NaAlO_2 + 4H_2O \rightleftarrows Na[Al(OH)_4(OH_2)_2].$$

Таким образом, между алюминатами, полученными в водных растворах, и продуктами твердофазного синтеза имеется тесная генетическая связь.

Технологически важным свойством гидроксокомплексов — **солей**, в которых Al^{III} выполняет *анионобразующую функцию*, является их легкая *гидролизуемость*.

Понижение концентрации ионов OH^- в растворе приводит к сдвигу влево равновесия $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$ и выпадению осадка гидроксида алюминия. Гидролиз и выпадение осадка $Al(OH)_3$ происходит не только при разбавлении растворов алюминатов, но и при их кипячении, а также при добавлении реагентов, понижающих pH среды, например, солей аммония, образованных сильными кислотами. То же происходит, когда через раствор алюмината пропускают ток CO_2 и других газообразных реагентов, дающих кислую реакцию при растворении в воде.

Соли, в которых Al^{III} проявляет *катионную функцию*, в водных растворах подвергаются сильному гидролизу, превращаясь в гидроксокомплексы различного состава или в слабое основание $Al(OH)_3$. Для равновесия $[Al(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H^+$ $pK_a \approx 5$.

Так, растворяясь в воде, галогениды Al^{III} подвергаются далеко идущему гидролизу. Их гидролитическая неустойчивость служит причиной того, что безводные галогениды Al^{III} нельзя получить термолизом соответствующих гидратов, например $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Происходит глубокий гидролиз:

$$[Al(OH_2)_6]Cl_3 \xrightarrow{t^\circ} Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O$$

с последующим превращением $Al(OH)_3$ в Al_2O_3.

Гидролизу подвержены и кристаллогидраты солей Al^{III}, образованных другими сильными кислотами: сульфата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, нитрата $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, перхлората $Al(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ и т. д.

То же относится к квасцам. В частности, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ гидролизуются по тому же механизму, что и другие соли, образованные Al^{III} и сильными кислотами. Этому способствует строение квасцов: ион Al^{3+}, как и в других гидратированных солях алюминия(III), имеет координационную сферу, содержащую 6 молекул H_2O: $[K(OH_2)_6][Al(OH_2)_6](SO_4)_2$

Так как у гидроксида алюминия(III) преобладают основные свойства над кислотными, то при одинаковых условиях *гидроксоалюминаты ЩЭ гидролизуются сильнее, чем соли алюминия(III) сильных кислот*. Аналогично гидроксобериллаты гидролизуются сильнее, чем соли бериллия, поскольку у гидроксида бериллия основные свойства преобладают над кислотными (*диагональное сходство бериллия и алюминия*).

Соли Al(III) слабых кислот, например, сульфид и карбонат, подвергаются гидролизу по катиону и по аниону. Поэтому они *не*

могут существовать в гидратированном состоянии и *их нельзя получить* из водных растворов, как и аналогичные производные хрома(III) и железа(III).

Безводный сульфид Al_2S_3 легко, с экзоэффектом, образуется при поджигании смеси порошкообразных алюминия и серы, но в атмосфере влажного воздуха он постепенно превращается в $Al(OH)_3$ и H_2S (гидролиз по катиону и аниону доходит до конца). К тому же результату приводит взаимодействие солей Al^{III} с сульфидами ЩЭ:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl.$$

То же можно сказать о взаимодействии солей Al^{III} с карбонатами ЩЭ: смешение раствора $AlCl_3$ (или другой растворимой соли алюминия и сильной кислоты) с раствором соды приводит к их взаимной нейтрализации и доведению гидролиза до конца:

$$AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

Таким образом, неправильно говорить, что нельзя получить карбонат алюминия из-за того, что эта соль сначала получается, а потом полностью гидролизуется будучи образована слабым основанием и слабой кислотой. Карбонат Al^{III} и другие соли Al^{III} и слабых кислот в присутствии воды вообще не образуются из-за гидролиза исходных солей.

Некоторые соли Al^{III} **используют** на практике. Квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ применяют в качестве протравы в текстильной промышленности и при дублении кож. Гидролиз солей Al^{III}, например сульфата, используют при очистке воды: образующийся при разбавлении соли осадок гидроксида $Al(OH)_3$ имеет сильно развитую поверхность, он сорбирует и уводит в ил большое число нежелательных примесей. Нитрат алюминия применяют в качестве высаливателя при экстракции неорганических соединений (см. разд. 3.8.4).

В заключение отметим, что гидроксид алюминия, а также его соли, где Al^{III} выполняет катионную и анионную функцию, очень сходны по свойствам с аналогичными соединениями хрома(III) (см. разд. 6.3.1.3).

13.3.1.6. Гидроксиды $Э(OH)_3$ и соли элементов подгруппы галлия

Гидроксиды галлия, индия, таллия $Э(OH)_3 \cdot aq$ — нерастворимые в воде студенистые осадки неопределенного гидратного состава, образующиеся при добавлении к растворам солей $Э^{III}$ водного раствора аммиака или щелочи:

$$[Э(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^- = Э(OH)_3\downarrow + 6H_2O.$$

Гидроксиды галлия и индия можно приготовить также путем нейтрализации растворов водорастворимых галлатов и индатов кислотами, например:

$$[Ga(OH)_4]^- + H_3O^+ = Ga(OH)_3\downarrow + 2H_2O.$$

Для получения $Tl(OH)_3$ используют реакцию окисления соединений Tl^I в щелочной среде:

$$Tl_2SO_4 + 2NaOH + 2H_2O_2 = Tl_2O_3 \cdot 3H_2O\downarrow + Na_2SO_4.$$

В ряду $Ga(OH)_3$—$In(OH)_3$—$Tl(OH)_3$ по мере увеличения размера иона $Э^{3+}$ происходит *усиление основных и ослабление кислотных свойств*. Так, **$Ga(OH)_3$** проявляет амфотерность, очень близкую к идеальной: $K_a^I = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_b^I = 3{,}8 \cdot 10^{-8}$, $K_a^{II} = 5 \cdot 10^{-11}$, $K_b^{II} = 2 \cdot 10^{-11}$, $K_a^{III} = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_b^{III} = 4 \cdot 10^{-12}$, причем $Ga(OH)_3$ обладает более сильными кислотными свойствами, чем $Al(OH)_3$. У $In(OH)_3$ основные свойства преобладают над кислотными, а $Tl(OH)_3$ проявляет только основные свойства.

В связи с ростом поляризующего действия ионов ($Ga^{3+} \rightarrow Tl^{3+}$) термическая устойчивость $Э(OH)_3 \cdot aq$ понижается в ряду Ga—In—Tl (аналогия с гидроксидами $Э^{II}$ элементов 12-й группы).

При растворении $Э(OH)_3$ и $Э_2O_3$ в кислотах образуются октаэдрические аквакомплексы состава $[Э(H_2O)_6]^{3+}$:

$$Э(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O = [Э(H_2O)_6]^{3+}.$$

Аквакомплексы галлия и индия бесцветны, а у таллия(III) окрашены в светло-желтый цвет.

При растворении $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ в щелочах образуются тетраэдрические или октаэдрические гидроксокомплексы (галлаты, индаты) типа $[Ga(OH)_4]^-$, $[In(OH)_6]^{3-}$, но возможно образование и гидроксоаквакомплексов, например $[Ga(OH)_4(H_2O)_2]^-$.

По своим физико-химическим свойствам **растворы галлатов** подобны растворам алюминатов, но в отличие от последних галлаты *менее подвержены гидролизу*, так как Ga^{III} более сильный комплексообразователь, чем Al^{III}, что используют в технологии для разделения смесей Ga и Al.

Сравнить устойчивость продуктов гидролиза солей алюминия и галлия

$$[Э(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Э(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

можно, сопоставляя значения констант равновесия этой реакции для алюминия ($pK = 4{,}95$) и для галлия ($pK = 2{,}6$), что указывает на более глубокий гидролиз аквакомплекса галлия(III) в водных растворах и на бóльшую устойчивость его гидроксокомплексов.

Кислотные или, точнее, комплексообразующие свойства $In(OH)_3$ выражены слабее, чем у $Ga(OH)_3$, поэтому растворы гидроксоин-

датов легче разрушаются с образованием осадка гидроксида, чем растворы галлатов.

Твердые безводные галлаты, индаты и таллаты, в которых элементы подгруппы галлия образуют оксоанион, синтезируют путем взаимодействия $Э_2O_3$ с оксидами или карбонатами ЩЭ:

$$Э_2O_3+(ЩЭ)_2CO_3= 2(ЩЭ)ЭO_2+CO_2.$$

При получении **таллатов** реакцию проводят в токе кислорода, чтобы исключить превращение $Tl^{III}\rightarrow Tl^{I}$. Галлаты и индаты можно приготовить также обезвоживанием гидроксокомплексов, выделенных из щелочных растворов.

В системах, содержащих $Э_2O_3$ и оксиды других элементов-металлов, образуются различные по составу соединения. Наиболее распространенным типом галлатов (индатов, таллатов) являются мета- ($M^{I}Э^{III}O_2$) и ортосоединения ($M^{III}Э^{III}O_3$). Некоторые из них кристаллизуются по типу шпинели, например $M^{II}Ga_2O_4$, где M^{II} = Mg, Zn, Cu, Co, другие — по типу корунда или перовскита: $МЭO_3$, где М = РЗЭ, Э = Ga, In. Помимо ортогаллатов, РЗЭ могут входить в состав галлатов типа $La_3Ga_5O_{12}$, кристаллизующиеся по типу граната. Шпинели, а также гранаты на основе оксидов Ga и In находят широкое применение в технике. Их используют как рабочее вещество в лазерах, фосфóрах и люминофорах. Некоторые из них, например $FeGaO_3$, обладают ценными пьезо- и магнитоэлектрическими свойствами.

Соли, в которых **Ga^{III} и In^{III} выполняют роль катиона** (в водном растворе — аквакатиона), получают растворением металлов, оксидов и гидроксидов этих элементов в растворах соответствующих кислот.

Для приготовления **солей Tl^{III}** растворяют $Tl(OH)_3 \cdot aq$ в разбавленных кислотах или окисляют соединения Tl^{I} сильными окислителями.

Из водных растворов, содержащих соли Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III}, обычно выделяются **кристаллогидраты солей**, в которых катионы $Э^{3+}$ координируют шесть молекул воды. Соли $Э^{III}$ бесцветны, большинство из них, образованных сильными кислотами, хорошо растворяются в воде (хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты и др.). Соли, плохо растворимые в воде, — фосфаты $ЭPO_4 \cdot 2H_2O$, пирофосфаты $Э_4(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$, арсенаты $ЭAsO_4 \cdot 2H_2O$ и оксалаты $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$, осаждаются из растворов солей $Э^{III}$ при определенном значении pH действием кислот-осадителей или солей ЩЭ этих кислот.

Водные *растворы солей элементов подгруппы галлия* имеют *кислую реакцию* вследствие *сильного гидролиза*. По характеру растворимости солей и склонности их к гидролизу элементы подгруппы

галлия сходны с алюминием. Гидролиз солей (первая стадия) протекает в соответствии с уравнением

$$[Э(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Э(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+.$$

Константы равновесия этой реакции равны $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ для Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+} соответственно.

Таким образом, соли Ga^{III} гидролизуются сильнее, чем соли In^{III}, но слабее, чем соли Tl^{III}. Аналогичная закономерность наблюдается и у элементов группы цинка, что обусловлено поляризационной неустойчивостью гидроксидов ртути(II) (12-я группа) и таллия(III) (13-я группа), понижающей растворимость осаждаемых щелочью соединений и сдвигающих pH осаждения в кислую область. Осаждение $Tl(OH)_3 \cdot aq$ начинается уже при pH = 2, тогда как $Ga(OH)_3 \cdot aq$ и $In(OH)_3 \cdot aq$ осаждаются при pH = 3,0÷3,5.

Кристаллогидраты солей $Э^{III}$ кислородсодержащих сильных кислот в зависимости от температуры кристаллизации содержат различное число молекул воды. Так, при комнатной температуре из водного раствора кристаллизуются перхлораты $Э(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$; сульфаты $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $In_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

В отличие от солей Ga^{III} и In^{III}, средний сульфат таллия(III) из водного раствора не кристаллизуется. При исследовании системы Tl_2O_3—H_2SO_4—H_2O обнаружено, что из раствора с высокой концентрацией H_2SO_4 (выше 40%) выделяется кислая соль $TlH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а при более низкой концентрации H_2SO_4 — основная соль $Tl(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$. Средний сульфат $Tl_2(SO_4)_3$ можно получить нагреванием кислого сульфата $TlH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ при 140°C.

Безводные $Ga_2(SO_4)_3$ и $In_2(SO_4)_3$ получают обезвоживанием их кристаллогидратов. Безводный сульфат галлия устойчив до 500, индия до 600°C, а $Tl_2(SO_4)_3$ начинает разлагаться уже выше 140°C с образованием $Tl^ITl^{III}(SO_4)_2$.

С сульфатами K, Rb, Cs, NH_3 и Tl^I сульфаты галлия(III) и индия(III) подобно сульфату алюминия образуют **квасцы состава $(ЩЭ)Э^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**. Индиевые квасцы метастабильны при комнатной температуре. Квасцы для таллия(III) неизвестны, но получены двойные сульфаты типа $KTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Нитраты Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III} кристаллизуются из азотнокислых растворов в виде $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $In(NO_3) \cdot 4{,}5H_2O$ и $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Все они гигроскопичны, хорошо растворяются в воде и спирте.

13.3.1.7. Соединения элементов в низших степенях окисления

Кислородные соединения в более низких, чем +3, степенях окисления для **бора** не характерны. Тем не менее взаимодействие бора с его оксидом B_2O_3 при температуре >1000°C приводит к образованию газообразного соединения B^{II}, состоящего из линейных молекул O=B—B=O. При его быстром охлаждении ниже 300°C получается $(BO)_x$ — бесцветный аморфный порошок. Известна также гипоборная кислота $B_2(OH)_4$ — бесцветное кристал-

лическое вещество, хорошо растворимое в воде и спирте, очень сильный восстановитель. Так, выше 90°С $B_2(OH)_4$ выделяет водород из воды:

$$B_2(OH)_4 + 2H_2O = H_2\uparrow + 2B(OH)_3.$$

Получен и оксид бора(I) B_2O.

Для **алюминия(I)** действием на Al_2O_3 металлического алюминия и других восстановителей получен субоксид Al_2O. Например, при 1800°С происходит реакция

$$Al_2O_3 + Si = Al_2O\uparrow + SiO_2.$$

В обычных условиях оксид Al_2O находится в газообразном состоянии и неустойчив. Его идентифицировали спектроскопически и препаративным методом (переход Al из Al_2O_3 в газовую фазу увеличивается в присутствии восстановителя Si).

Бóльшая стабильность, чем у B и Al, степени окисления +1 для элементов подгруппы галлия обусловлена наличием у них 18-электронной предвнешней оболочки, которая придает атомам этих элементов способность легко деформироваться и вследствие дополнительного эффекта поляризации переходить из состояния $Э^{III}$ в состояние $Э^{I}$.

При переходе от Ga к Tl устойчивость соединений элементов подгруппы галлия в степени окисления +1 увеличивается. Соединения Tl^{I} в водных растворах более устойчивы, чем соединения Tl^{III}, в соответствии со значением ОВП: $E^0(Tl^{3+}/Tl^{+}) = 1{,}28$В. Напротив, соединения Ga^{I} и In^{I} в водных растворах неустойчивы и легко диспропорционируют на $Э^{III}$ и $Э^{0}$.

Соединения Tl^{I}. Химические свойства производных Tl^{I} (r_{Tl+} = = 1,50Å) напоминают свойства соединений $ЩЭ^{+}$ (r_{K+}=1,38Å, r_{Rb+} = = 1,52Å) и серебра (r_{Ag+} = 1,15Å).

Сходство соединений таллия(I) одновременно с ЩЭ и Ag^{I} объясняется поляризационными свойствами таллия: Tl^{I} подобно Ag^{I} подвергается дополнительному эффекту поляризации, когда соседствует с «мягкими», сильно поляризующимися ионами галогенидов X^{-}. Поэтому галогениды таллия(I) легко разлагаются даже под действием света. Однако в солях кислородсодержащих кислот, например в сульфатах, Tl^{I} соседствует с «жестким» кислородом, поэтому дополнительный эффект поляризации не проявляется, и такие соли Tl^{I} в соответствии с размерами иона Tl^{+} больше похожи на производные ЩЭ(I). Например, черный **оксид Tl_2O** и желтый **гидроксид TlOH**, подобно оксидам и гидроксидам ЩЭ, хорошо растворяются в воде и обладают сильнощелочными свойствами: поглощают CO_2 из воздуха, разъедают стекло, осаждают гидроксиды тяжелых элементов-металлов и т. д.

Большинство солей Tl^I, например сульфат, нитрат, растворимы в воде и по своим свойствам напоминают соответствующие соли ЩЭ. Подобно сульфатам ЩЭ, $\mathbf{Tl_2SO_4}$ образует квасцы с сульфатами трехзарядных катионов, например, $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а с сульфатами двухзарядных катионов — двойные соли типа шенита, например, $Tl_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Карбонат таллия(I) $\mathbf{Tl_2CO_3}$, используемый для отделения таллия от других элементов, получают, как и карбонаты ЩЭ, пропусканием тока CO_2 через раствор TlOH. Карбонат таллия растворим в воде, а при избытке углекислого газа переходит в гидрокарбонат $TlHCO_3$.

В то же время получаемые в водных растворах **галогениды $\mathbf{Tl^I}$** по свойствам похожи на соответствующие **галогениды серебра**. Так, TlF, кристаллизующийся по типу NaCl, подобно AgF, растворим в воде. В отличие от фторида, хлорид, бромид и иодид Tl^I, кристаллизующиеся по типу CsCl, плохо растворяются в воде. В ряду TlCl—TlI растворимость убывает На свету галогениды таллия, подобно галогенидам серебра, разлагаются При избытке галогенидов ЩЭ в водных растворах TlX образуются комплексные ионы типа $[TlX_2]^-$ и $[TlX_3]^{2-}$. Из раствора выделены КС состава $Cs[TlBr_2]$ и $Cs_2[TlBr_3]$. Однако в реакциях комплексообразования с галогенидами других элементов-металлов или таллия(III) ион таллия(I) обычно занимает внешнюю сферу КС, например, $Tl_3^I[Tl^{III}Cl_6]$, т. е. его комплексообразующие свойства выражены слабо.

К числу малорастворимых соединений Tl^I принадлежат также (кроме галогенидов) Tl_2S черного цвета, количественно осаждающийся из растворов солей Tl^I и Tl^{III} при действии H_2S или $(NH_4)_2S$; белый $Tl_2S_2O_3$, растворяющийся в избытке $Na_2S_2O_3$ с образованием комплекса $Na[TlS_2O_3]$; белый Tl_3PO_4, выпадающии в осадок при действии H_3PO_4 или ее солей на растворы солей Tl^I, а также желтый Tl_2CrO_4 и оранжево-красный $Tl_2Cr_2O_7$, осаждающиеся при действии хромата или дихромата калия, и др.

Соединения $\mathbf{Ga^I}$ и $\mathbf{In^I}$. В отличие от производных Tl^I, соединения Ga^I и In^I неустойчивы, а поэтому немногочисленны (синтезированы оксиды, галогениды и халькогениды) и мало изучены. Обычно их получают в вакууме восстановлением соединений Ga_2O_3 и In_2O_3 металлическим галлием и индием соответственно.

Продукты восстановления — темно-коричневый Ga_2O и черный In_2O — в отсутствие влаги устойчивы на воздухе при комнатной температуре, но легко окисляются при нагревании. Они имеют сильные восстановительные свойства и сравнительно высоко летучи. Так, Ga_2O сублимируется в вакууме выше 500°C, а выше 700°C диспропорционирует по реакции

$$3Ga_2O = 4Ga + Ga_2O_3.$$

Все соединения галлия(I) и индия(I), в отличие от соединений Tl^{I}, характеризуются сильными *восстановительными свойствами.* Например, Ga_2O при растворении в H_2SO_4 восстанавливает серную кислоту до H_2S:

$$2Ga_2O + 7H_2SO_4 = 2Ga_2(SO_4)_3 + H_2S + 6H_2O.$$

13.3.2. Галогениды

Все элементы 13-й группы ПС за исключением таллия образуют тригалогениды (табл. 13.6): безводные бромид и иодид таллия(III) не получены.

Согласно данным табл. 13.6, **тригалогениды бора** резко отличаются по свойствам от тригалогенидов других элементов 13-й группы. Особенно сильно различаются свойства трифторидов: BF_3 — газ с отрицательными $T_{пл}$ и $T_{кип}$, а трифториды Al и его аналогов — тугоплавкие вещества.

Вместе с тем значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ трифторидов бора и Al—In достаточно близки. Очевидно, что такие различия обусловлены существенной разницей в строении трифторидов: BF_3 — молекулярная структура с ковалентными связями; AlF_3, GaF_3, InF_3, TlF_3 –

Таблица 13.6 **Свойства безводных тригалогенидов элементов 13-й группы**

Элемент	$ЭF_3$		$ЭCl_3$		$ЭBr_3$		$ЭI_3$	
	$T_{пл}$, $T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}$, $T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}$, $T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}$, $T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
B	−128 −100	−1104	−107 12,5	−407	−46 90	−208	49,7 209,5	−38
Al	1279 (субл.) —	−1510	193 (давл.) 180 (субл.)	−704	98 265	−310	188,3 382,5	−310
Ga	>1000 (давл.) 950 (субл.)	−1163	78 201	−523	122 279	−385	213 346	−213
In	1170 >1200	−1029	586 (давл.) 498 (субл.)	−537	420 (давл.) 409 (субл.)	−418	199 (желт.) 365 (красн.)	−343 (желт.) −238 (красн.)
Tl	550 (разл.)	−573	155 (разл.)	−359	—	—	—	—

ионные тугоплавкие кристаллы с преимущественно ионным характером связей Э—F.

Термодинамическая устойчивость в ряду $ЭF_3$—$ЭCl_3$—$ЭBr_3$—$ЭI_3$ падает (см. табл. 13.6) из-за уменьшения прочности связей (и ковалентных, и ионных) по мере роста радиуса атома галогена. Для конкретных тригалогенидов, например трихлоридов $ЭCl_3$, значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ в ряду B—Tl изменяются мало, что наводит на мысль о плавном переходе в этом ряду ковалентных связей в ионные или о компенсации потерь в прочности ионных связей по мере роста радиуса $Э^{3+}$ в группе от бора(III) к таллию(III) за счет дополнительной поляризации (в подгруппе Ga—In—Tl).

13.3.2.1. Галогениды бора

Кроме однородных, получены тригалогениды бора, смешанные по аниону. Методом ЯМР доказана индивидуальность не только $BF_{3-n}X_n$ (n = 1, 2), но и B (FClBr). Однако последний изолировать из смеси с BF_3, BCl_3 и BBr_3 не удалось.

Низкие $T_{пл}$ и $T_{кип}$ с очевидностью указывают на ковалентный, молекулярный характер BX_3. Все тригалогениды бора имеют структуру плоского треугольника с атомом бора в центре и углами X—B—X ≈ 120°.

Сопоставление экспериментально определенных и рассчитанных длин связей бор—галоген в галогенидах бора указывает на их существенное укорочение по сравнению с одинарной σ-связью:

Галогенид бора	BF_3	BCl_3	BBr_3
Длина связи, Å			
эксперимент	1,30	1,75	1,87
расчет	1,52	1,87	1,99

Более высокая прочность связи в галогенидах бора по сравнению с одинарной связью в других его соединениях объясняется наложением на σ-связи кулоновских сил, а также $p\pi$-$p\pi$-взаимодействия электронных пар галогенов со свободной 2p-орбиталью бора. Укорочению связей способствует также отсутствие стерических затруднений при координации атомом бора трех (а не четырех) атомов галогена.

Несмотря на координационную и «электронную» ненасыщенность атома бора в BX_3, его тригалогениды, в отличие, например, от $AlCl_3$ (см. разд. 13.3.2.2), всегда мономерны. Причиной неустойчивости полимерных галогенидов считают стерические затруднения, возникающие при координации маленьким атомом бора четвертого (мостикового) атома галогена, а также меньшую прочность связей в мостиковых галогенидах (по сравнению с мономерными). Возможно, однако, что атомы галогенов в BX_3 не

образуют мостиковых связей именно потому, что в мономерных тригалогенидах связи очень прочны.

Тригалогениды бора BX_3, где X = **F**, **Cl**, **Br**, можно получить прямым синтезом. Однако более удобен способ галогенирования B_2O_3 и других сложных соединений бора, например:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4 + 3H_2O,$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO,$$

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 = 4BF_3\uparrow + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O,$$

$$B_2O_3 + 6Na[BF_4] + 8AlCl_3 + 3H_2SO_4 = 8BCl_3\uparrow + 8AlF_3 + 3H_2O + 3Na_2SO_4,$$

$$BF_3 + AlBr_3 = BBr_3 + AlF_3,$$

$$K[BF_4] + AlBr_3 = BBr_3 + KF + AlF_3.$$

Из галогенидов бора наименее термодинамически устойчив **иодид бора BI_3** — белое твердое вещество, взрывающееся при контакте с водой. Его получают в щадящих условиях по реакциям

$$3HI + BCl_3 = BI_3 + 3HCl$$

или

$$3Na[BH_4] + 8I_2 = 2BI_3 + 3NaI + 4H_2 + 4HI.$$

Поскольку бор — элемент-неметалл, **галогениды бора** обладают свойствами **галогенангидридов**, т. е. при гидролизе образуются две кислоты, например:

$$BCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows B(OH)_3 + 3HCl.$$

На влажном воздухе галогениды бора дымят вследствие гидролиза. Интересно, что BCl_3 при прочих равных условиях гидролизуется сильнее, чем BF_3.

Гидролиз BF_3 сопровождается образованием тетрафтороборной кислоты:

$$BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HF$$

$$3BF_3 + 3HF = 3HBF_4$$

$$4BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HBF_4$$

Тетрафтороборная кислота HBF_4 сильнее, чем HF (аналогия с H_2SiF_6, см. разд. 14.3.2.2). При попытке выделить из раствора HBF_4 разлагается на HF и BF_3. Однако ее соли — **тетрафторобораты** — вполне устойчивы. Например, соль аммония NH_4BF_4 выпускается промышленностью, а тетрафтороборат калия KBF_4 на-

столько стабилен, что плавится без разложения при 530°С, и только при нагревании выше $T_{пл}$ часть фтора отщепляется:

$$4KBF_4 = K_4B_4F_{10} + 3F_2.$$

Эту реакцию можно использовать для получения фтора химическим (а не обычным электрохимическим) способом.

В растворах фтороборaты лишь слабо гидролизуются:

$$KBF_4 + 3H_2O \rightleftarrows KF + HF + B(OH)_3$$

и, как следствие, растворы этих солей не действуют на стекло (концентрация HF в них очень мала).

При гидролизе BCl_3 кислота $HBCl_4$, аналогичная HBF_4, не образуется. Однако известны тетрахлороборaты крупных катионов [Cs^+ или $N(C_4H_9)_4^+$]. Это говорит о влиянии структурного фактора на образование тетрагалогенид-анионов бора: из-за существенно бóльших размеров ионов Cl^- по сравнению с F^- тетраэдрический анион BCl_4^-, аналогичный BF_4^-, становится неустойчивым в присутствии сильно поляризующих катионов (например, H^+).

Образование тетрафтороборaтов происходит за счет донорно-акцепторной связи $BF_3 \leftarrow F^-$. Атом бора из BF_3 принимает 2*p*-электронную пару четвертого атома фтора на sp^3-гибридизованные орбитали.

Способность атомов бора в его галогенидах вступать в донорно-акцепторное взаимодействие используется при синтезе органических производных бора:

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O = BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2,$$

$$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 = BF_3 \cdot NH(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2O,$$

а также при получении фторпроизводных боразана (см. разд. 13.3.3.2).

Трифторборазан, получаемый путем взаимодействиея BF_3 с аммиаком, $F_3B{\leftarrow}NH_3$ ($T_{пл}$ = 152°С), при нагревании диспропорционирует с образованием технически ценного продукта — **нитрида бора**:

$$4BF_3NH_3 \rightarrow 3NH_4BF_4 + BN.$$

Известны также **фторпроизводные боразена** (атомы водорода замещены на фтор). Эти соединения используют при синтезе новых неорганических полимеров. Некоторые из них нашли применение как клеящие вещества.

Способность к донорно-акцепторному взаимодействию в ряду тригалогенидов бора обратно пропорциональна прочности связи галогена и бора: $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$. Поскольку эта связь наиболее прочна в трифториде, перестройка структуры BF_3 (треугольная координация, sp^2-гибридизация), его вступление в донорно-акцепторную связь (тетраэдрическая координация, sp^3-гибридизация) наименее выгодны, несмотря на самые благоприятные в этом случае стерические условия образования координационного соединения. Тем не менее комплексные анионы $[BCl_4]^-$ и $[BF_4]^-$ достаточно устойчивы.

Бор(II) образует со всеми галогенами соединения состава $\mathbf{B_2X_4}$. При комнатной температуре B_2F_4 — газ, B_2Cl_4 и B_2Br_4 — жидкости, B_2I_4 — кристаллическое вещество. Иодидное производное — желтого цвета, остальные не окрашены. Устойчивость B_2X_4 гораздо меньше, чем соответствующих BX_3. Самый стабильный из них — фторид, но и он разлагается при комнатной температуре со скоростью 8% в день. Галогениды бора(II) на воздухе самопроизвольно воспламеняются. Они диспропорционируют даже при низких температурах:

$$nB_2X_4 = nBX_3 + (BX)_n.$$

Галогениды бора(II) легко окисляются, например по реакции

$$B_2Cl_4 + Cl_2 = 2BCl_3.$$

Газообразный B_2F_4 (изоэлектронный N_2O_4 и иону $C_2O_4^{2-}$) построен из плоских молекул с достаточно длинной связью B—B и углами FBF, равными 120°. Кристаллические B_2X_4 имеют такое же строение. В газообразных же B_2Cl_4 и B_2Br_4 две группы BX_2 повернуты относительно друг друга на 90°.

Первым из этих галогенидов был получен B_2Cl_4. Лучший метод его синтеза — это воздействие на пары трихлорида бора электрического разряда между электродами из ртути или меди:

$$2BCl_3 + 2Hg = B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2.$$

Бор(I) со всеми галогенами образует соединения состава $\mathbf{(BX)_n}$. Так, пропускание трифторида бора над кристаллическим бором при 1850°C и давлении меньше 1 мм рт. ст. приводит к получению с хорошим выходом реакционноспособного газа BF, который может быть сконденсирован при — 196°C. Совместная конденсация его с трифторидом бора дает B_2F_4.

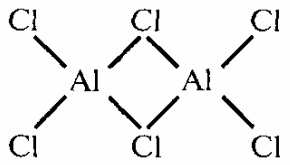
Термолиз B_2Cl_4 и B_2Br_4 при средних температурах приводит к образованию клозогалогеноборатов B_nX_n, где $n = 4$ и $8 \div 12$ для X = = Cl и $n = 7 \div 10$ для X = Br. Молекула кристаллического B_4Cl_4 представляет собой тетраэдр из атомов бора, каждый из которых связан с тремя другими атомами бора и одним атомом хлора.

13.3.2.2. Галогениды алюминия

В отличие от галогенидов бора, представляющих собой галоген-ангидриды и полностью гидролизующихся при контакте с водой, для алюминия(III) можно получить не только безводные, но и гидратированные галогениды. Гидраты $AlX_3 \cdot nH_2O$ в разбавленных водных растворах сильно, но не полностью гидролизуются (см. разд. 13.3.1.5), создавая кислую среду [образуется гидроксокомплекс $Al(OH)_mX_{3-m}$ и mHX]. Однако при концентрировании таких растворов происходит кристаллизация средних солей $AlX_3 \cdot nH_2O$, в

которых координационную сферу иона Al^{3+} (КЧ=6) составляют главным образом молекулы воды, т. е. осуществляется связь $Al^{3+}—OH_2$. Поэтому свойства гидратов галогенидов алюминия были рассмотрены в разд. 13.3.1.5, а здесь рассмотрим безводные галогениды.

Свойства и строение безводных и гидратированных галогенидов Al^{III} сильно различаются. Например, $AlCl_3$ в безводном состоянии *больше похож на хлорангидрид, чем на соль. В отличие* от гидрата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, к**ристаллический** безводный хлорид алюминия имеет **слоистую структуру** с шестикоординированным атомом алюминия. При $T_{пл}$ структура хлорида алюминия изменяется: образуется **молекулярный димер Al_2Cl_6** с $КЧ_{Al} = 4$, что приводит к резкому увеличению объема и понижению электропроводности раствора почти до нуля. Молекулы Al_2Cl_6 имеют конфигурацию сдвоенных тетраэдров с общим ребром:



Атомы металла расположены в центре тетраэдров, а атомы галогена — в их вершинах. Четыре концевых атома галогена и два атома алюминия расположены в одной плоскости, при этом каждый атом Al^{III} имеет тетраэдрическое окружение. Димеры с ковалентными связями сохраняются в ***газовой фазе*** до ~200°С, выше — усиливается тенденция к перестройке его в треугольный $AlCl_3$, изоструктурный BX_3.

Как и в случае галогенидов бора, взаимодействие безводного $AlCl_3$ с водой протекает бурно, сопровождаясь разогреванием и шипением. При этом образуется внутрисферный гидрат $[Al(OH_2)_6]Cl_3$, в котором $КЧ_{Al} = 6$.

Сходны по строению безводные (и гидратированные) **бромид и иодид Al^{III}**, но безводные бромид и иодид имеют димерное строение в твердом, жидком и газообразном состоянии. **Безводный фторид Al^{III}** кристаллизуется в структуре типа ReO_3 (см. разд. 7.3.1.2), в которой искаженные октаэдры AlF_6 соединены между собой. Поэтому трифторид алюминия тугоплавок и малорастворим.

Безводные тригалогениды алюминия *нельзя получить обезвоживанием соответствующих гидратов*, выделенных из водных растворов. Для синтеза безводных галогенидов AlX_3 используют прямой синтез (лабораторный метод) или взаимодействие различных кислородных соединений алюминия с галогенами. В промышленности для получения безводного $AlCl_3$, широко используемого в качестве катализатора, а также в органическом и неор-

ганическом синтезе, хлорируют при нагревании боксит или каолинит в присутствии углерода или CO:

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3CO = 2AlCl_3 + 3CO_2.$$

Для **алюминия(I)** известны соединения **AlX** со всеми галогенами, но они существуют лишь в газовой фазе в виде короткоживущих бинарных частиц. За неустойчивость моногалогенидов алюминия в конденсированной фазе ответственна реакция диспропорционирования на металл и более устойчивый тригалогенид:

$$3AlX = 2Al + AlX_3.$$

Обратная реакция при высокой температуре приводит к образованию газообразных AlX.

Идентификация AlX (как и Al_2O) осуществлена спектроскопически при высоких температурах, так как в обычных условиях соединения Al^{I} неустойчивы.

13.3.2.3. Тригалогениды элементов подгруппы галлия

Эти тригалогениды по строению и свойствам сходны с тригалогенидами алюминия. Так, **трифториды** резко отличаются от других тригалогенидов, причем GaF_3 и InF_3 имеют кристаллическую структуру типа ReO_3 (см. разд. 7.3.1.2), нерастворимы в воде, химически мало активны. Остальные галогениды галлия и индия легкоплавки (см. табл. 13.6), летучи, гигроскопичны, растворимы в воде и органических растворителях.

Устойчивость тригалогенидов уменьшается при переходе от Ga^{III} к Tl^{III}. Так, хлорид таллия(III) начинает терять хлор уже при 40°C:

$$2TlCl_3 = Tl[TlCl_4] + Cl_2,$$

а при более высокой температуре образуется монохлорид таллия. Диссоциация мономерных молекул $GaCl_3$ с образованием низших хлоридов начинается лишь при 1000—1100°C.

Безводный InI_3 существует в двух кристаллических модификациях (см. табл. 13.6): желтой (получается при взаимодействии индия с иодом) и красной (образуется при длительном хранении желтой модификации).

Трибромид таллия выделен из водных растворов лишь в виде устойчивого тетрагидрата.

Безводный **иодид таллия(III) не получен** ни в твердом виде, ни в водных растворах: при иодировании Tl^{I} в органических растворителях, при упаривании эквимолярных количеств моноиодида таллия и иода в концентрированном растворе иодистоводородной кислоты или при добавлении иодида калия к водному раствору солей Tl^{III} образуются черные кристаллы полииодида таллия(I)

$Tl[I \cdot I_2]$. Дело в том, что в кислом водном растворе незакомплексованный таллий(III) легко восстанавливается иодид-ионами до таллия(I), так как $E^0[Tl^{III}/Tl^I] = 1{,}28В$ гораздо больше, чем $E^0[I_2/2I^-] = 0{,}54В$. Однако в присутствии избытка иодид-ионов состояние Tl^{III} стабилизируется за счет образования комплексного аниона:

$$Tl^II_3 + I^- = [Tl^{III}I_4]^-.$$

Трихлориды индия и **таллия** имеют несколько искаженную **слоистую структуру** типа YCl_3, в которой атомы металла занимают октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке ионов галогена. В кристаллическом состоянии **тригалогениды галлия** GaX_3 (X=Cl, Br, I), **трибромид** и **триодид индия** состоят из **димерных молекул** $Э_2X_6$ (подобно AlX_3).

Способность к образованию молекулярных ассоциатов уменьшается от Al к In. Димерные молекулы $Э_2X_6$ группируются в слои, слабые межмолекулярные силы обусловливают низкие $T_{пл}$ и летучесть галогенидов галлия и индия (см. табл 13.6).

Электронографические исследования показали, что димерные молекулы $Э_2X_6$ существуют и в паровой фазе, но при достаточно высокой температуре они начинают диссоциировать с образованием плоских **треугольных мономеров**: $Э_2X_6 \rightleftharpoons 2ЭX_3$ Степень диссоциации молекулярных ассоциатов зависит от природы галогена и температуры Например, степень диссоциации насыщенного пара Ga_2Cl_6 при температуре его кипения (201°C) равна 2%, в то время как у Ga_2I_6 она составляет 87% ($T_{кип}$ = 346°C). Таким образом, в отличие от хлорида, молекулы иодида галлия (подобно его трифториду) в паровой фазе в основном мономерны и представляют собой плоский треугольник с расстоянием Ga—I, равным 2,44 Å. Димерные молекулы Ga_2Cl_6 диссоциируют полностью на мономеры лишь при 440°C.

Методом колебательной спектроскопии установлено, что димерное строение молекул $Э_2X_6$ сохраняется в расплаве и при растворении в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (например, в бензоле). В растворителях же с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в воде) димерные молекулы образуют гексааквакатионы $[Э(H_2O)_6]^{3+}$ и тетрагалогенидные анионы $[ЭX_4]^-$

Безводные фториды $ЭF_3$, где Э = Ga, In, Tl, **получают** фторированием металлов, оксидов, сульфидов и других соединений этих элементов при нагревании. Трифториды галлия и индия синтезируют также путем термолиза $(NH_4)_3ЭF_6$ в инертной атмосфере:

600°C

$$(NH_4)_3ЭF_6 \overset{600°C}{=} ЭF_3 + 3NH_4F.$$

Фториды галлия и индия выделяются из водных растворов в виде тригидратов, $ЭF_3 \cdot 3H_2O$, причем $GaF_3 \cdot 3H_2O$ изоструктурен α-$AlF_3 \cdot 3H_2O$ и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов.

Безводные трихлориды галлия(III) и индия(III) получают прямым синтезом, а $TlCl_3$ — осторожным обезвоживанием $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ в токе хлора или при нагревании с хлоридом тионила $SOCl_2$.

В хлориде $GaCl_3 \cdot 3H_2O$ галлий(III) находится в тетраэдрической координации, а индий(III) и таллий(III) в $InCl_3 \cdot 3(4)H_2O$ и $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ — в октаэдрической.

Безводные трибромиды и триодиды галлия и индия получают прямым синтезом, от примесей очищают методом зонной плавки.

13.3.2.2. Моногалогениды элементов подгруппы галлия

Эти моногалогениды значительно более устойчивы, чем моногалогениды алюминия (см. разд. 13.3.2.2), и довольно хорошо изучены (табл. 13.7). Стабильность моногалогенидов элементов 13-й группы по мере увеличения атомного номера и размера атомов повышается сверху вниз по группе.

Моногалогениды ЭХ галлия и индия **получают** путем взаимодействия $ЭX_3$ с металлическим Ga или In. Моногалогениды галлия и индия диамагнитны, окрашены в желто-коричневый цвет, гигроскопичны, легко диспропорционируют при растворении в воде и при нагревании: $3ЭX = ЭX_3 + 2Э$. Исключение составляет InI, который не взаимодействует с водой при комнатной температуре, что позволяет его получать в водных системах, например, путем анодного растворения металлического индия. Растворимость InI в воде при комнатной температуре составляет $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Монофториды Ga и In, в отличие от других моногалогенидов, существуют только в газовой фазе: при конденсации они диспропорционируют.

Как видно из табл. 13.7, термодинамическая стабильность моногалогенидов растет от Ga к In и Tl. Твердые монофториды очень неустойчивы и удалось выделить только TlF. Из ЭХ наименее устойчивы соединения галлия(I): в отличие от аналогичных соединений индия(I) они при нагревании разлагаются. Таким образом, здесь закономерность обратна той, которая характерна для тригалогенидов.

Для каждого из элементов подгруппы галлия по ряду ЭF→ЭCl→ЭBr→ЭI растут значения $T_{пл}$ и абсолютные величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ (см. табл. 13.7). Хотя в этом ряду уменьшается электростатическая составляющая энергии кристалла, одновременно уменьшается и молекулярный характер соединений, что приводит к росту $T_{пл}$ ЭХ от фторидов к иодидам.

Таблица 13.7 **Некоторые свойства моногалогенидов Ga, In, Tl**

Галогенид	Ga		In		Tl	
	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
ЭF	—	—	—	—	322	−326
ЭCl	—	—	225	−186	430	−204
ЭBr	158 (разл.)	−49,8	285	−175	460	−173
ЭI	271 (разл.)	−113	360	−117	441	−124

Выше отмечалось, что значения энтальпии образования $\mathbf{ЭX_3}$ в ряду «трифториды—трихлориды—трибромиды—триодиды» также убывают (см. табл. 13.6), но одновременно убывают и значения $T_{пл}$, что свидетельствует о нарастании молекулярного характера кристаллической структуры. Этому способствует более полное экранирование $Э^{III}$ галогенами в $ЭX_3$ по мере увеличения радиуса галогена.

В ряду моногалогенидов этого не происходит из-за низкого содержания галогена и меньшего заряда катиона. Здесь более вероятно построение кристаллов по принципу плотнейшей упаковки атомов галогена при преимущественно ионной связи катионов и анионов. Действительно, галогениды Tl^{I}, например, кристаллизуются в структурах типа NaCl (TlF, TlI) и CsCl (TlCl, TlBr), тогда как симметрия кристаллов тригалогенидов значительно ниже кубической: $GaCl_3$ кристаллизуется в триклинной сингонии, $InCl_3$ и $TlCl_3$ — в моноклинной. По-видимому, низкая сингония — следствие молекулярной (или почти молекулярной) структуры тригалогенидов $ЭX_3$, что объясняет понижение $T_{пл}$ $ЭX_3$ при переходе от трифторидов к трииодидам.

Соединения таллия(I) изучены лучше, чем Ga^{I} и In^{I}, поскольку производные таллия(I) более устойчивы. Так, описаны двойные галогениды Tl^{I}, например, кристаллизующийся в структуре типа перовскита $TlMnF_3$ с интересными электрическими и магнитными свойствами, а также малорастворимые комплексы $Tl_2[PtCl_6]$ и $Tl_2[HgI_4]$, использующиеся в аналитической химии для обнаружения таллия.

13.3.2.5. Дигалогениды элементов подгруппы галлия

В дигалогенидах $ЭX_2$ формально реализуется степень окисления Э, равная +2. В действительности же «дигалогениды» $Э_2X_4$ имеют строение $Э^{I}[Э^{III}X_4]$, где Э=Ga, In, Tl, X=F, Cl, Br, I. Фторид Ga_2F_4 существует только в газовой фазе. Устойчивость дигалогенидов возрастает в ряду Ga→Tl, поскольку наиболее стабильны в степени окисления +1 соединения таллия. Подобно моногалогенидам, дигалогениды диамагнитны, являются сильными восстановителями, гигроскопичны и легко диспропорционируют при растворении в воде и при нагревании на $Э^{III}$ и $Э^{0}$. Например, Ga_2Cl_4 диспропорционирует на $GaCl_3$ и Ga уже при 300°C.

Таким образом, дигалогениды представляют собой смешанновалентные соединения, содержащие $Э^{III}$ и $Э^{I}$.

13.3.3. Другие бинарные соединения

13.3.3.1. Водородные соединения

Прочность ковалентной связи Э—H в гидридах $ЭH_3$ по ряду B—Al—Ga—In—Tl уменьшается в связи с увеличением размера атомов и уменьшением электроотрицательности Э. Однако гидриды всех элементов 13-й группы относятся к числу ковалентных гидридов. В отличие от газообразных или жидких гидридов бора, гидриды Al—Tl при обычных условиях являются твердыми, что объясняется их полимерным строением, $(ЭH_3)_x$. Они нелетучи и не растворяются в неполярных растворителях.

Гидриды бора, или бораны, по составу сходны с углеводородами. Известны бораны насыщенного (предельного) ряда B_nH_{2n+2} и ненасыщенного (непредельного) ряда B_nH_{2n}. Свойства боранов предельного и непредельного рядов изменяются закономерно, в частности, с увеличением числа n растут $T_{пл}$ и $T_{кип}$ боранов:

Боран	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_{10}	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
$T_{пл}$, °C	−166	−120	−122	—	−47	−62	+100
$T_{кип}$, °C	−94	+18	+63	+63	+60	+108	+213
	Предельные бораны		Непредельные бораны				

Низший гидрид бора — **моноборан BH_3 (борин)** — неустойчив и в индивидуальном состоянии не выделен. Однако его обнаружили физико-химическими методами в промежуточных продуктах синтеза высших боранов. Самые «длинные» из боранов, описанных в литературе, имеют состав $B_{18}H_{22}$ и $B_{20}H_{26}$.

Бораны — бесцветные газы или летучие жидкости, реже твердые вещества. Они неприятно пахнут, ядовиты. По реакционной способности *бораны сходны с силанами* (см. разд. 14.3.3.2) — на воздухе смесь боранов самовоспламеняется с образованием H_2O и B_2O_3, а при их взаимодействии с водой образуется борная кислота и молекулярный водород:

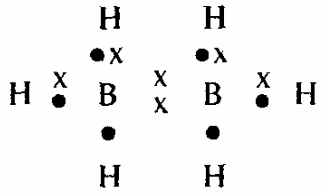
$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2.$$

Поэтому эксперименты с боранами проводят в условиях полной изоляции от кислорода и влаги воздуха.

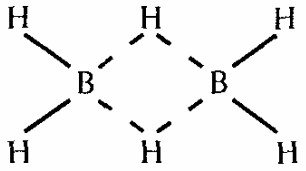
Будучи **ковалентными веществами с молекулярной структурой**, бораны растворяются в безводных неполярных органических растворителях. Несмотря на сходный состав углеводородов и боранов, их химические свойства и строение глубоко различны.

Первоначально полагали, что в бороводородах атомы бора четырехковалентны (аналогия с углеводородами и силанами). При

этом предполагалось образование так называемой синглетной (одноэлектронной) связи:



Более близка к действительности модель боранов, предложенная Б.В. Некрасовым, согласно которой КЧ = 4 бора достигается за счет образования симметричных водородных связей:



Сейчас структуру молекул боранов описывают с привлечением *гипотезы о трехцентровых связях* и *гипотезы о двухпротонной связи*.

Простая схема трехцентровой связи с позиций метода МО для фрагмента В—Н—В представлена на рис. 13.1.

Фрагмент В—Н—В образуется в результате перекрывания трех атомных орбиталей (две орбитали двух sp^3-гибридизованных атомов бора, несущих один электрон, и одна орбиталь атома водорода также с одним электроном). При этом возникают три МО, на которых находятся два электрона, располагающиеся на связывающей орбитали, а несвязывающая и разрыхляющая орбитали остаются свободными. Второй фрагмент В—Н—В в B_2H_6 построен также.

Строение высших бороводородов сложнее, чем строение диборана. При описании таких систем используют представления о многоцентровых, например пятицентровых, связях, а также связях В—В.

Бораны можно **получить** действием кислот или воды на бориды (соединения бора с металлами). В частности, так называемый метод Штока заключается в обработке смеси MgB_2 и магния соляной или ортофосфорной кислотой:

$$MgB_2 + 2Mg + 6HCl = 3MgCl_2 + B_2H_6\uparrow.$$

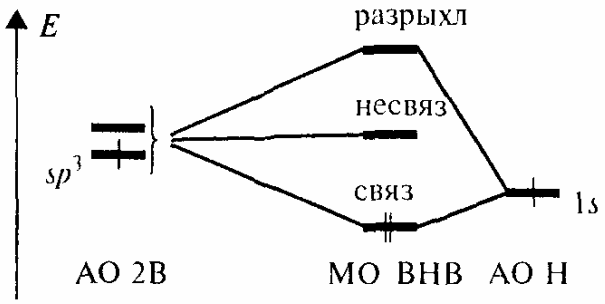


Рис. 13.1. Схема образования трехцентровой связи во фрагменте В—Н—В

При этом образуется не только диборан B_2H_6, но и бораны другого состава, среди которых преобладает B_4H_{10}. Разделение смеси боранов — трудная экспериментальная задача. Для синтеза индивидуальных боранов разработаны специальные методики. Так, **диборан** получают по реакции

$$3NaBH_4 + 4BF_3 = 3NaBF_4 + 2B_2H_6$$

либо взаимодействием тетрагидридобората натрия с иодом (в диглиме) или с безводной ортофосфорной кислотой:

$$2NaBH_4 + I_2 = B_2H_6 + 2NaI + H_2,$$

$$2NaBH_4\ (к) + 2H_3PO_4\ (ж) = B_2H_6\ (г) + 2NaH_2PO_4\ (к) + 2H_2\ (г).$$

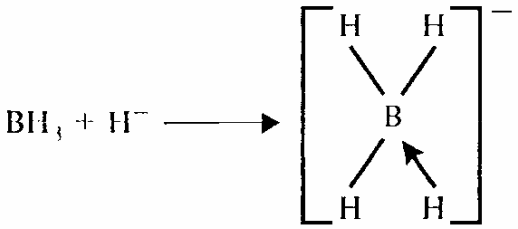
В промышленности для этой цели используют восстановление при 180°С трифторида бора твердым гидридом натрия:

$$2BF_3\ (г) + 6NaH\ (к) = B_2H_6\ (г) + 6NaF\ (к).$$

Диборан используют для синтеза высших боранов.

Важным проявлением электронодефицитности боранов является их склонность к **реакции присоединения**, в частности, за счет донорно-акцепторных связей. Примером может быть синтез так называемых **боргидридных комплексов (или тетрагидридоборатов)**, к числу которых относят боргидриды натрия $Na[BH_4]$, алюминия $Al[BH_4]_3$ и других элементов-металлов.

Боргидридный анион $[BH_4]^-$ формально можно рассматривать как продукт донорно-акцепторного взаимодействия неустойчивого BH_3 с также неустойчивым гидрид-ионом:



Наибольшее практическое применение находят боргидриды ЩЭ (относительно устойчивые на влажном воздухе, а $Na[BH_4]$ — даже в водных растворах), а также боргидрид алюминия.

В тетрагидридоборатах ЩЭ реализуется в значительной степени ионная связь $ЩЭ^+—BH_4^-$, а в $Al[BH_4]_3$ и $Be[BH_4]_2$ все связи ковалентные.

Боргидрид алюминия $Al[BH_4]_3$ при обычных условиях представляет собой жидкость (молекулярная структура, $T_{пл} = -65°С$, $T_{кип} = +45°С$). **Боргидрид бериллия $Be[BH_4]_2$** ($T_{субл} = 91°С$) — твердое вещество, но он не содержит в качестве структурных фрагментов катионов и анионов: структура твердого $Be[BH_4]_2$

включает мостиковые связи, и обусловленная ими полимеризация делает это ковалентное соединение твердым при обычной температуре.

Соединения, содержащие боргидридные анионы, **синтезируют** путем взаимодействия неводных растворов МОС элементов-металлов с боранами. Например, $Li[BH_4]$ получают, пропуская ток газообразного B_2H_6 через спиртовой раствор метиллития:

$$2LiCH_3 + B_2H_6 = 2Li[BH_4] + C_2H_4.$$

Для синтеза $Li[BH_4]$ можно использовать и взаимодействие диборана с гидридом лития в эфире:

$$2LiH + B_2H_6 = 2Li[BH_4].$$

Боргидрид натрия $Na[BH_4]$ получают по реакции

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \xrightarrow{250^\circ C} Na[BH_4] + 3NaOCH_3.$$

Боргидридные комплексы нашли широкое **применение** в органическом и неорганическом синтезе как восстановители и катализаторы процессов полимеризации. Их использование стимулирует высокая реакционная способность $M^{n+}[BH_4]_n$ и в то же время бóльшая, чем у боранов, химическая устойчивость.

Гидрид Al^{III} имеет простую стехиометрическую формулу AlH_3, однако это соединение представляет собой полимер $(AlH_3)_x$, в котором атомы водорода выполняют мостиковую функцию. Гидрид алюминия подвергается термолизу выше 105°С. Вода медленно разлагает $(AlH_3)_x$ с выделением водорода. Будучи сильнейшим восстановителем, гидрид алюминия — возможный компонент твердого ракетного топлива. Гидрид алюминия получают по обменной реакции безводного хлорида алюминия(III) и гидрида лития в неводном растворителе, например, абсолютном диэтиловом эфире:

$$AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl.$$

При избытке LiH образуется так называемый **тетрагидридоалюминат** (или алюмогидрид лития) — гидридный комплекс алюминия:

$$AlCl_3 + 4LiH = Li[AlH_4] + 3LiCl.$$

Алюмогидрид лития является сильнейшим восстановителем и мощным осушителем малополярных растворителей. Даже малые примеси воды реагируют с $Li[AlH_4]$, поэтому с его помощью удается исчерпывающе высушивать жидкости:

$$Li[AlH_4] + 4H_2O = 4H_2\uparrow + LiOH + Al(OH)_3.$$

Вследствие высокой реакционной способности алюмогидрида лития работа с ним опасна из-за возможности взрыва при взаимодействии с водой.

Гидриды галлия, индия, таллия $(ЭH_3)_x$ неустойчивы, легко отщепляют водород, являются сильными восстановителями.

Гидрид $(GaH_3)_x$ представляет собой вещество белого цвета, которое выделяет водород при взаимодействии с водой, с кислотами, а также при нагревании (140°C) в вакууме. Гидриды индия и таллия **$(InH_3)_x$** и **$(TlH_3)_x$** еще менее устойчивы, чем $(GaH_3)_x$, и начинают разлагаться уже при комнатной температуре с выделением водорода и образованием низших гидридов. Образующийся при этом коричневый **$(Tl^{I}H)_x$** устойчив при комнатной температуре (в отсутствие влаги), а **$(In^{I}H)_x$** легко окисляется кислородом воздуха до In_2O_3.

$(GaH_3)_x$ **синтезируют** путем взаимодействия (в эфире при 0°C) хлорида галлия с тетрагидридогаллатом лития:

$$3x\ Li[GaH_4] + x\ GaCl_3 = 4(GaH_3)_x + 3x\ LiCl\downarrow.$$

Гидриды индия и таллия получают в виде белых осадков при «нагревании» до −25°C эфирных растворов $Li[ЭH_4]$.

Подобно бору и алюминию, Ga, In и Tl образуют **гидридные комплексы $[ЭH_4]^-$**:

$$4LiH + ЭCl_3 \xrightarrow{\text{Эфир}} Li[ЭH_4] + 3\ LiCl\downarrow.$$

Тетрагидридогаллат лития $Li[GaH_4]$ — более мягкий восстановитель, чем $Li[AlH_4]$, он представляет собой белое кристаллическое вещество, медленно разлагающееся при комнатной температуре:

$$2Li[GaH_4] = 2LiH + 2Ga + 3H_2.$$

Тетрагидридоиндат лития $Li[InH_4]^-$ начинает разлагаться уже при 0°C.

С водой соединения, содержащие анион $[ЭH_4]$, реагируют бурно (иногда с взрывом):

$$[GaH_4]^- + 4H_2O = [Ga(OH)_4]^- + 4H_2.$$

Гидридные комплексы содержат **тетраэдрическую группировку $[ЭH_4]^-$**, которую можно формально рассматривать как результат координации гидрид-иона H^- ковалентным тригидридом:

$$[ЭH_3]_n + nH^- = n[ЭH_4]^-.$$

Прочность гидридных комплексов зависит как от природы элемента, образующего группировку $[ЭH_4]^-$, так и от природы внешнесферного иона. По отношению к реакции гидролиза

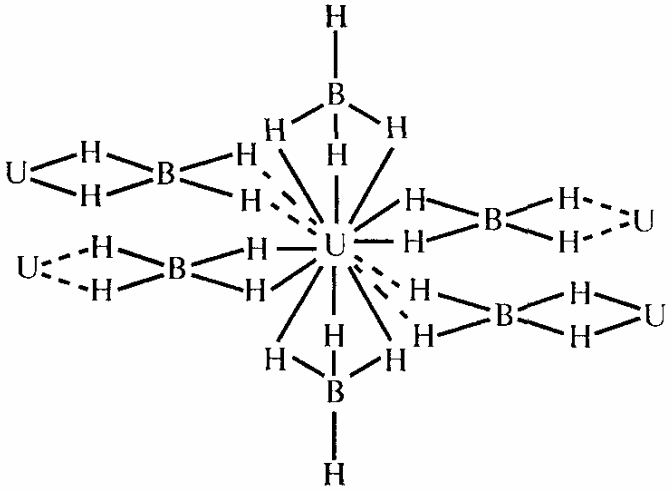
$$[ЭH_4]^- + 4H_2O = 4H_2 + OH^- + Э(OH)_3,$$

а также по термической устойчивости гидридные комплексы располагаются в следующий ряд:

$$[BH_4]^- > [AlH_4]^- > [GaH_4]^- > [InH_4]^- \approx [TlH_4]^-,$$

что коррелирует с уменьшающейся в том же ряду склонностью $ЭH_3$ к образованию донорно-акцепторной связи. Например, соединения $M^I[BH_4]$ лишь частично гидролизуются в водном растворе, а любые производные, содержащие группировки $[AlH_4]^-$ и $[GaH_4]^-$, взрываются при соприкосновении с водой и даже с влажным воздухом.

Уже упоминалось, что ионная связь между гидридным комплексом и внешнесферным катионом наблюдается только в боргидриде натрия $Na^+[BH_4]^-$. Большинство других гидридных комплексов содержат связи преимущественно ковалентного характера, например, молекулярную структуру имеют $Be[BH_4]_2$ и $Al[BH_4]_3$. Такого рода гидридные комплексы содержат, как правило, мостиковые водородные связи, которые соединяют в одно целое «внешнесферный» и «внутрисферный» гидридобразующий атом. Иногда строение этих соединений очень сложное, например, строение (согласно данным нейтронографии) тетрагидридобората (боргидрида) урана(IV) $U[BH_4]_4$ (XLIV).



XLIV

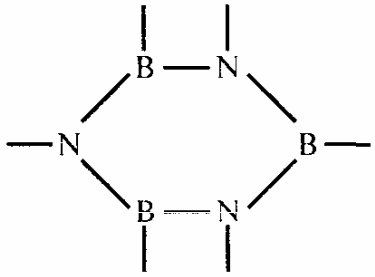
В нем КЧ урана (по водороду) равно 14, бóльшая часть атомов водорода выполняет мостиковые функции.

Нитриды бора

Среди нитридов элементов 13-й группы наибольший интерес представляет нитрид BN и «боразотные соединения», представляющие собой гидридонитриды бора.

Нитрид бора — соединение, уникальное по химической стабильности и механическим свойствам, модификации (α- и β-BN) которого подобны графиту и алмазу соответственно (см. разд. 14.2.1).

α-Нитрид бора (гексагональный BN) представляет собой белое вещество со слоистой структурой XLV, похожей на структуру графита.



XLV

Расстояния между атомами бора и азота, чередующимися в слоях, достаточно коротки (1,45Å) и близки к таковым в слоях графита (1,42Å). Напротив, расстояние между слоями велико (3,34Å) и практически совпадает с таким же расстоянием в графите. Углы между связями в шестичленных кольцах близки к 120°. Таким образом, α-форма нитрида бора очень полно воспроизводит структуру графита. Это и понятно: фрагменты $(BN)_3$ изоэлектронны фрагментам C_6 — структурным единицам графита.

Для синтеза α-BN используют реакцию бора (или B_2O_3) с аммиаком в присутствии углерода или Mg как катализатора, например:

$$B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O.$$

Более чистый нитрид бора получают термолизом в токе аммиака аммиакатов тригалогенидов бора, например:

$$BBr_3\,NH_3 + 3NH_3 = BN + 3NH_4Br.$$

β-Нитрид бора, или **боразон,** имеет алмазоподобную кубическую структуру, что обусловлено изоэлектронностью связей C—C и B—N. Кристаллы β-формы обладают настолько высокой твердостью, что царапают алмаз. Температура плавления β-BN очень высока — выше 3200°C. Это делает пленки из β-BN прекрасным защитным материалом для различных конструкций, подвергающихся действию высоких температур.

Синтез β-BN протекает при высокой температуре (взаимодействие $B+NH_3$ происходит при температуре белого каления). Переход α-BN в β-BN осуществляется выше 1350°C при повышен-

ном давлении, что затрудняет получение и использование пленочных покрытий из кубического нитрида бора. Поэтому актуальной является задача получения β-BN в низкотемпературных условиях.

Физические свойства **гексагонального нитрида бора** сходны со свойствами графита. В связи с этим α-форму BN применяют как сухую смазку подшипников, огнеупор, термостойкое волокно. β-Нитрид бора используют в качестве сверхтвердого абразива. Нитрид бора, обогащенный изотопом ^{10}B, применяют как поглотитель нейтронов.

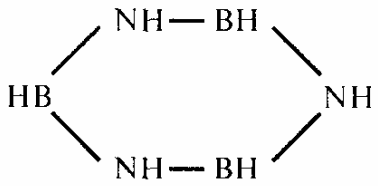
Боразотные соединения

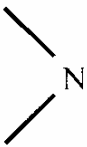
Способность бора образовывать прочные ковалентные связи с азотом и водородом используется для синтеза так называемых **боразотных соединений**, который проводят по реакции

$$3B_2H_{6,\,г} + 6NH_3 \xrightarrow{\text{Запаянная стеклянная ампула}} 2B_3N_3H_6 + 12H_2.$$

В результате реакции растет число молей вещества, поэтому взаимодействие реагентов сопровождается повышением давления. Охлажденную жидким азотом ампулу по завершению реакции осторожно разрезают. При этом из нее со свистом вырывается сжатый водород, а на стенках охлажденной ампулы остается белый налет **боразола $B_3N_3H_6$**.

Боразол иначе называют **неорганическим бензолом**. Его строение передает формула



где в шестичленном цикле чередуются группы и  .

Боразол, подобно бензолу ($T_{пл} = 6°C$, $T_{кип} = 80°C$), — бесцветная летучая жидкость ($T_{пл} = -58°C$, $T_{кип} = 55°C$) с «ароматическим запахом», горит при поджигании на воздухе, растворяет жиры. В отсутствие O_2 боразол очень устойчив — не разлагается до 300°C.

Известны и другие боразотные соединения. Так, при длительном контакте смеси B_2H_6 и NH_3 образуется **боразан (аминоборан) BH_3NH_3**, в котором имеется донорно-акцепторная связь между атомами бора и азота. Отрицательный заряд на атоме азота тем не менее все же больше, чем на атоме бора. Молекула боразана изоэлектронна с этаном $CH_3—CH_3$.

Боразан получается, кроме того, одновременно с боразолом по описанной выше реакции. Их разделяют фракционной дистилляцией.

Если синтез проводить в условиях, способствующих дегидрированию, боразан BH_3NH_3 превращается в **боразен** (или **аминоборин**) $\mathbf{BH_2{=}NH_2}$, в котором также существует донорно-акцепторная связь азот—бор. Боразен может иметь циклическую и линейную формы. Молекула боразена изоэлектронна молекуле этилена.

Дальнейшее дегидрирование приводит к **боразину BH≡NH**, молекула которого изоэлектронна молекуле ацетилена. Стехиометрия боразина совпадает со стехиометрией боразола: $B_3N_3H_6 = 3BHNH$.

В ряду боразан — боразен — боразин возрастает прочность боразотных связей, что указывает на повышение их кратности. Боразотные соединения перспективны для получения неорганических полимеров, аналогичных по строению органическим полимерам, но термически более устойчивых.

Нитрид алюминия

Нитрид алюминия AlN устойчив, но уступает нитриду бора по химической и механической стабильности. Он разлагается выше 2000°С, окисляется на воздухе выше 900°С. Достоинствами AlN являются индифферентность к действию всех кислот и щелочей (при 20°С) и простота синтеза:

$$N_2 + 2Al \xrightarrow{-1000^\circ C} 2AlN, \quad Al_2O_3 + 3C + N_2 \overset{t^\circ}{=} 2AlN + 3CO.$$

Поэтому **нитрид алюминия широко применяют** как огнеупор, материал для тиглей и футеровки электролизных ванн, как электроизолятор термопар, коррозионно- и износостойкий материал для покрытия сталей, графита и др Пленочные покрытия из AlN наносятся химическим осаждением из газовой фазы (метод CVD).

Нитриды элементов подгруппы галлия

Нитриды GaN, InN, TlN образованы атомами элементов 13-й и 15-й групп ПС и поэтому изоэлектронны (если учитывать лишь валентные электроны) простым веществам, образованным соответствующими элементами 14-й группы. Нитриды GaN, InN, TlN имеют структуру типа вюрцита (см. разд. 12.3.3). Так же, как Si и Ge, они обладают полупроводниковыми свойствами, отличаются высокой химической устойчивостью и близки по структуре к алмазу и алмазоподобному BN.

Наибольшую химическую устойчивость имеет **GaN**. Он не взаимодействует с водой, разбавленными и концентрированными

кислотами, устойчив при нагревании на воздухе до 1000°С. При комнатной температуре GaN является полупроводником, а при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние.

По химической устойчивости **InN** значительно уступает нитриду галлия — он реагирует с растворами кислот и щелочей, окисляется на воздухе уже выше 300°С. Теплоты образования $GaN_{тв}$ и $InN_{тв}$ подтверждают такое изменение устойчивости: при 25°С они равны соответственно 110,5 и 17,6 кДж/моль.

Порошкообразный GaN получают нагреванием Ga или Ga_2O_3 с аммиаком при 1050—1200°С:

$$Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$$

или разложением $(NH_4)_3GaF_6$:

$$(NH_4)_3GaF_6 \xrightarrow{-2NH_4F} NH_4GaF_4 \xrightarrow{-4HF} GaN.$$

Термолиз гексафторидного аммонийного КС галлия протекает в вакууме при 700°С или в атмосфере NH_3 при 900°С. Таким же способом получают и InN. Кристаллические GaN и InN образуются при термическом разложении аммиакатов галогенидов галлия и индия $ЭX_3 \cdot NH_3$ (X = Cl, Br, I) при 900—1000°С, например:

$$GaCl_3 \cdot NH_3 = GaN + 3HCl.$$

13.3.3.3. Бориды, карбиды, фосфиды

В материаловедческом отношении из бинарных соединений элементов 13-й группы интерес представляют **бориды**, **карбиды** и **фосфиды** (в случае алюминия — это AlB_2, Al_4C_3, AlP). Чаще всего эти соединения получают прямым синтезом; некоторые из них нашли практическое применение.

Бинарные соединения бора с металлами называют **боридами**. Иногда такое название используют и применительно к бинарным соединениям бора с элементами-неметаллами (борид углерода или карбид бора и т. д.).

Бориды элементов-металлов только в редких случаях представляют собой соединения, стехиометрия и строение которых можно рассмотреть в рамках обычных валентных отношений. Известно большое число боридов, строение которых можно объяснить, только рассматривая их как **нестехиометрические фазы** или соединения типа **интерметаллидов**.

Бориды разделяют на две группы: 1) соединения, содержащие много элемента-металла и мало бора, и 2) соединения, содержащие много бора и мало элемента-металла. В боридах первого типа сохраняется кристаллическая структура металла, а в ее пустотах

располагаются атомы бора. Соединения второго типа, напротив, сохраняют структуру кристаллического бора, и в ее пустотах размещаются атомы элемента-металла. Кроме боридов указанных двух классов, известны соединения промежуточного типа, где бор и металл модифицируют кристаллическую структуру друг друга. В некоторых таких структурах чередуются плотноупакованные слои атомов бора и элемента-металла.

Бориды многих элементов-металлов обладают ценными для практики свойствами. Часто $T_{пл}$ боридов более чем на 1000°С превышает $T_{пл}$ соответствующих металлов. В частности, **бориды Zr, Hf, W** принадлежат к числу **наиболее тугоплавких** соединений:

Борид	ZrB	HfB	WB
$T_{пл}$, °С	2990	3060	2920

Очень интересны свойства **карбида бора** (или **борида углерода**) $\mathbf{B_6C}$, который можно рассматривать как продукт частичного замещения атомов углерода в структуре алмаза на атомы бора. Борид углерода B_6C (а также B_4C, B_3C) очень тверд, царапает алмаз. Кроме того, карбид бора химически более инертен, чем сам бор: до 1000°С не реагирует с O_2, Cl_2. Карбид бора $\mathbf{B_6C}$ **получают** в электродуговой печи путем взаимодействия бора и углерода или действием на углерод борного ангидрида.

К числу необычных свойств боридов элементов-металлов относится их довольно высокая электропроводность. Для ZrB_2 и TiB_2 она при прочих равных условиях на порядок превышает электропроводность соответствующих металлов.

Области **использования** боридов элементов-металлов постоянно расширяются. Например, гексабориды лантанидов являются лучшими из термоионных излучателей, монобориды мышьяка и фосфора — высокотемпературные полупроводники, арсенид бора AsB_6 отличается необычайной химической инертностью. Многие бориды применяют как режущие и абразивные материалы. Бориды некоторых элементов-металлов (главным образом наиболее электроположительных) используют для получения бороводородов, которые образуются при разложении боридов под действием кислот.

Среди бинарных соединений элементов подгруппы галлия *много ценных материалов с полупроводниковыми свойствами (фосфиды, антимониды, арсениды).* Как правило, их получают прямым синтезом. Они, как и нитриды, находят широкое применение в полупроводниковой технике. Например, лазеры на основе GaAs работают как в видимой, так и в ИК-области спектра. **Арсенид галлия** используют также и в солнечных батареях, превращающих видимый свет в электрическую энергию.

13.3.3.4. Халькогениды

Из халькогенидов элементов 13-й группы наибольший интерес представляют соединения элементов подгруппы галлия. Они наиболее устойчивы благодаря сродству атомов «мягких» постпереходных элементов Ga, In и Tl к «мягким» сере, селену и теллуру. Эти халькогениды имеют различный состав в зависимости от условий синтеза: $Э_2Z_3$, ЭZ, $Э_2Z$, где Z = S, Se, Te (табл. 13.8).

Наиболее изучены **«полуторные» халькогениды $Э_2Z_3$**, которые обычно получают прямым синтезом: $2Э + 3Z = Э_2Z_3$. Сульфид In_2S_3 можно получить также путем осаждения сероводородом из нейтральных или слабокислых растворов солей In^{III}. Они кристаллизуются в дефектной структуре типа сфалерита (см. разд. 12.3.3), где треть катионных узлов вакантна. Следствием этого является полиморфизм. Так, Ga_2S_3 имеет три модификации: низкотемпературная α-Ga_2S_3 (белого цвета) кристаллизуется в структуре сфалерита; светло-желтая β-Ga_2S_3 — в структуре вюрцита ($\alpha \xrightarrow{550-600^\circ C} \beta$) и высокотемпературная оранжево-желтая γ-Ga_2S_3 — в структуре α-Al_2S_3 ($\beta \xrightarrow{1000-1050^\circ C} \gamma$).

Все халькогениды галлия, индия и таллия обладают полупроводниковыми свойствами. Их термическая и термодинамическая устойчивость уменьшается в ряду Ga → Tl (см. табл. 13.8). Из халькогенидов Tl^{III} устойчив только Tl_2Te_3, а Tl2Se3 может существовать лишь в узком температурном интервале (192—274°C).

Селениды и **теллуриды** отличаются более низкими $T_{пл}$, но большей химической устойчивостью по сравнению с сульфидами. Если Ga_2S_3 устойчив только в отсутствие следов влаги, медленно разлагается водой и быстро кислотами (с выделением H_2S), легко окисляется при нагревании, растворяется в щелочах, то Ga_2Te_3 вполне устойчив по отношению к воде, к растворам кислот и щелочей. Еще бóльшую устойчивость имеют тио-, селено- и теллурогаллаты (-индаты, -таллаты).

В **монохалькогенидах** $ЭZ = Э_2Z_2$ степень окисления Э равна +2. Но фактически все они имеют слоистую структуру типа Ga_2S_2, в которой имеется связь Э—Э и КЧ элемента подгруппы галлия равно 4 (каждый атом Э тетраэдрически окружен тремя атомами серы и одним атомом Э). Исключение представляют In_2Te_2, Tl_2S_2 и Tl_2Se_2, в структуре которых есть атомы In(Tl) с КЧ = 4 и 6. Их можно рассматривать как теллуроиндат индия(I) — $In^I[InTe_2]$ и как тиоталлат и селеноталлат таллия(I) — $Tl^I[TlS_2]$ и $Tl^I[TlSe_2]$. Из-за слоистости структуры для кристаллов характерна сильная анизотропия. В частности, $In[InTe_2]$ вдоль слоя кристалла имеет металлическую проводимость, а в перпендикулярном направлении — полупроводниковую.

Таблица 13 8 **Некоторые характеристики халькогенидов Ga, In, Tl**

	α-Ga_2S_3	α-Ga_2Se_3 (куб)	Ga_2Te_3	α-In_2S_3	α-In_2Se_3	α-In_2Te_3	Tl_2Te_3	GaS
Цвет	Белый	Темно-красный	Черный	Красный	Черный	Черный	Черный	Ярко-желтый
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	−572	−369	−275	−356	−318	−211	−90	−194
$T_{пл}$, °C	1120	1020	790 (2 мм рт ст)	1090	900	667	238	970

	GaSe	GaTe	InS	InSe	InTe	TlS	TlSe	TlTe
Цвет	Темно-красный	Темно-коричневый	Красный	Коричневый	Сине-стальной	Темно-серый	Темно-лиловый	Черныи
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	−146	−126	−134	−118	−72	−63	−61	−44
$T_{пл}$, °C	960	824	679 (разл)	660	230 (разл)	330	300	?

Известны также **субхалькогениды $Э_2Z$**. Так, Ga_2S (черного цвета) малоустойчив на воздухе, вода и разбавленные кислоты разлагают его с выделением H_2S, выше 900°C Ga_2S диспропорционирует:

$$2Ga_2S = Ga_2S_2 + 2Ga.$$

Из халькогенидов индия типа In_2Z в кристаллическом состоянии устойчивы только селенид и теллурид. Получены также Ga_2Se и Ga_2Te, но они мало изучены. Субсульфид таллия(I) Tl_2S (черного цвета) количественно осаждается сероводородом или сульфидом аммония из растворов, содержащих Tl^I и Tl^{III}, что используется для анализа соединений таллия.

13.4. Комплексные и металлоорганические соединения элементов 13-й группы

Все элементы 13-й группы образуют КС, выполняя при этом роль комплексообразователя.

13.4.1. Комплексы бора

Бор в КС является комплексообразователем — его не занятые $2p$-электронами орбитали энергетически весьма привлекательны для лигандов с неподеленными электронными парами. КС бора, в частности, образуются при взаимодействии галогенидов бора и аммиака: $BF_3 \leftarrow NH_3 = BF_3 \cdot NH_3$.

Важно отметить, что бор, образуя КС, меняет свое КЧ = 3 на КЧ = 4, а плоскотреугольное окружение атома бора (например, в BF_3) превращается в тригонально-пирамидальное ($BF_3 \cdot NH_3$). Принадлежат к числу КС и имеют тетраэдрическое строение уже рассмотренные анионы $[BF_4]^-$ в тетрафтороборатах и $[BH_4]^-$ в боргидридах.

Комплексным соединением можно считать и тетрагидроксокомплекс $[B(OH)_4]^-$, присутствующий в водных растворах борной кислоты. Наконец, к числу КС можно отнести (несмотря на их сложное строение, наличие многоцентровых связей) и гидриды бора.

Общим для всех перечисленных КС бора является отсутствие в них положительно заряженного центрального иона B^{3+} и обусловленное этим отсутствие ионных связей бора(III) с лигандами: в КС бора сохраняются ковалентные связи исходного соединения (например, три связи B—F в BF_3) и добавляется еще одна связь — донорно-акцепторная (например, связь бора из BF_3 с атомом азота аммиака в $BF_3 \cdot NH_3$). Донорно-акцепторные связи по своей природе тоже ковалентны. Таким образом, КС бора могут быть причислены к комплексам, в которых преобладает ковалентная связь лигандов с центральным атомом элемента-неметалла.

К числу КС может быть отнесен и **карбонил бора $R_3B(CO)$,** где R — углеводородный радикал.

Исследования этого соединения помогли разгадать «тайну» строения карбонилов элементов-металлов Первоначально предполагалось, что в карбонилах $Э(CO)_x$ координация оксида углерода(II) центральным ионом элемента-металла $Э^{n+}$ происходит за счет донорно-акцепторной связи, причем неподеленную электронную пару на свободные орбитали $Э^{n+}$ поставляет углерод карбонильной группы CO. Неясно было, однако, почему при такой координации существенно ослабляется связь C—O в карбонильной группе. Действительно, расстояние C—O в некоординированной карбонильной группе составляет 1,128Å, а частота валентного колебания ν(CO) равна 2143 $см^{-1}$, тогда как длина связи C—O в координированной карбонильной группе больше (1,20Å), а ν(CO) меньше (1730—1940 $см^{-1}$), чем для некоординированной группы CO. Ослабление связи C—O в карбонилах элементов-металлов попытались объяснить образованием π-дативной связи, которая возникает, когда неподеленные электронные пары центрального атома $Э^{n+}$ поступают на разрыхляющие орбитали координируемой группы CO. Очевидно было, что заполнение электронами высоко лежащих (по оси энергии) разрыхляющих орбиталей CO должно ослаблять связь C—O (делать расстояние C—O более длинным, а частоту колебаний ν(CO) смещать в сторону низких частот). Однако оставалось неясным, происходит ли одновременно с образованием π-дативной связи также донорно-акцепторное взаимодействие с переходом электронной пары с углерода карбонильной группы на свободные орбитали $Э^{n+}$.

Изучение карбонила бора $R_3B(CO)$ решило эту задачу: так как атом бора электронодефицитен, не содержит неподеленных электронных пар и все валентные электроны уже использованы для образования связи с углеводородными радикалами R, то очевидно, что в $R_3B(CO)$ не может быть π-дативной связи, а координация группы CO осуществляется только за счет донорно-акцепторной связи (ДАС) — путем переноса электронной пары с углерода CO на свободную орбиталь R_3B. Измерения показали, что для $R_3B(CO)$ значение ν(CO) составляет 2165 $см^{-1}$, т. е. частота валентных колебаний ν(CO) даже больше, чем у некоординированной группы CO. Значит, ослабление связи C—O в карбонилах элементов-металлов обусловлено π-дативным взаимодействием, поскольку образование ДАС не ослабляет связь C—O.

13.4.2. Комплексы алюминия и элементов подгруппы галлия

В отличие от бора алюминий и элементы подгруппы галлия, выполняя при комплексообразовании роль центрального атома, находятся в КС в форме положительно заряженного иона $Э^{n+}$, координирующего лиганды главным образом за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия, хотя и с той или иной долей ковалентной (ДАС) связи, иногда значительной.

Априори можно предположить, что в ряду катионов Al^{3+}—Ga^{3+}—In^{3+}—Tl^{3+} самым сильным комплексообразователем является Al^{3+}, поскольку его ионный радиус достаточно мал и поэтому плотность положительного заряда велика. В ряду Al—Tl радиус ионов $Э^{3+}$ значительно увеличивается (см. табл. 13.1), из-за чего прочность КС в этом ряду должна была бы убывать. Однако в действительности наблюдается *противоположная зависимость, и прочность КС в этом ряду резко возрастает.* Эту тенденцию иллюстрируют, например, значения логарифмов констант устойчивости комплексонатов $[Э^{III}(ЭДТА)]^-$:

$Э^{3+}$	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
$\lg K_{уст}$	16,3	20,3	25,0	37,0

Устойчивость КС увеличивается от Al^{III} к Tl^{III}, при этом устойчивость комплексонатов таллия(III) уникальна — она уступает (среди аналогичных КС) только комплексонату Co^{III}. Рост устойчивости КС, образованных трехзарядными катионами, в ряду Al^{3+}—Ga^{3+}—In^{3+}—Tl^{3+} кажется аномалией. Действительно, $K_{уст}$ центральных ионов с 8-электронной предвнешней оболочкой прямо пропорциональна значениям $1/r$ ($Э^{2+}$), например, для КС $[Э^{II}(ЭДТА)]^{2-}$ элементов 2-й группы получены следующие значения:

$Э^{2+}$	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
$\lg K_{уст}$	9,2	8,8	10,7	8,7	7,9	7,1

Из монотонной зависимости $\lg K_{уст}$ от $1/r\,(Э^{2+})$ выпадает только значение $K_{уст}$ комплексоната кальция, что объясняется (на основании данных рентгеноструктурных исследований) уникальным структурным соответствием центрального иона Ca^{2+} и лиганда $ЭДТА^{4-}$. Но в целом зависимость вполне ожидаемая для КС с преимущественно ионной природой связи центральный атом — лиганд: *чем меньше радиус иона $Э^{2+}$, тем прочнее комплексонат.*

Таким образом, причина аномального хода зависимости $\lg K_{уст}$ от $1/r\,(Э^{3+})$ в ряду Al^{III}—Tl^{III} состоит в нарастании в этом ряду силы взаимодействия $Э^{3+}$ — лиганд, отличной от электростатической. Для **постпереходных элементов**, к числу которых относятся элементы подгруппы галлия, энергия связи в КС увеличивается благодаря *эффекту дополнителной поляризации,* наиболее сильно выраженному у таллия.

Легкая поляризуемость атомов и ионов постпереходных элементов, имеющих 18-электронную оболочку, приводит к сильному перекрыванию орбиталей центрального иона и лиганда, т е к возникновению ковалентных связей в КС Наличие ковалентного взаимодействия $Э^{3+}$ — лиганд обнаруживается уже в КС алюминия(III) Так, наблюдается существенная кинетическая заторможенность комплексов алюминия при обмене лигандами и центральными ионами, обусловленная обычно усилением ковалентного вклада в химическую связь. Например, чтобы завершилось комплексообразование (в растворе) с превращением акваиона алюминия (III) в комплексонат по реакции $[Al(OH_2)_6]^{3+} + ЭДТА^{4-} = [Al(ЭДТА)]^- + 6H_2O$, требуется вполне измеримое время, тогда как аналогичные реакции, например, у РЗЭ(III), имеющих больший, чем у Al^{III}, ионный радиус и соответственно более ионный характер связи в КС, протекают мгновенно

Как видно из сопоставления значений $K_{уст}$ комплексонатов элементов подгруппы галлия, дополнительная поляризация обеспечивает значительно больший ковалентный вклад в связь $Э^{3+}$— лиганд Термодинамические характеристики (значения $K_{уст}$) комплексонатов РЗЭ(III) и элементов подгруппы галлия в степени окисления +3 это подтверждают Так, одинаковые по размеру ионного радиуса Lu^{3+} (0,86 Å, см табл 3 1) и Tl^{3+} (0,88 Å, см табл 13.1) образуют одинаковые по составу, но резко различающиеся по устойчивости этилендиаминтетраацетаты: $\lg K_{уст}[Lu(ЭДТА)]^- = 19{,}8$, тогда как $\lg K_{уст}[Tl(ЭДТА)]^- = 37{,}0$

Вполне понятно, что *кинетические характеристики КС* элементов подгруппы галлия еще сильнее отличаются от характеристик КС с преимущественно ионной связью (лабильные КС), чем аналогичные по составу и строению КС алюминия Действительно, для связывания в КС и для ускорения достижения равновесия в реакциях обмена лигандами в системах с $Э^{3+}$ элементов подгруппы галлия, как правило, используется кипячение растворов, радикально ускоряющее медленно текущие реакции

Одним из проявлений особых комплексообразующих свойств элементов подгруппы галлия является **амфотерность гидроксидов $Э(OH)_3$.** Ранее (см. разд. 13.3.1.6) было показано, что вследствие более глубокого гидролиза акваионов $Э^{3+} \cdot aq$ и более сильного комплексообразования гидроксиды галлия(III) в большей мере проявляют кислотные свойства, чем такие же соединения алюминия(III):

$$[Ga(OH)_3(OH_2)_3] + OH^- = [Ga(OH)_4(OH_2)_2]^- + H_2O.$$

Амфотерность гидроксида галлия, выраженная более сильно, чем у $Al(OH)_3$, была в свое время основанием для отнесения элементов Ga, In, Tl к побочной (по Менделееву) подгруппе III группы ПС, поскольку кислотно-основные свойства в ряду B<Al>Ga>In>Tl изменяются немонотонно, в отличие от ряда B<Al<Sc<Y<La, где основные свойства $Э(OH)_3$ последовательно возрастают.

Алюминий (III) образует устойчивые КС практически со всеми неорганическими и органическими лигандами. О значительной прочности связи $Al^{3+}—H_2O$ говорит, в частности, сильное изменение свойств лиганда — воды, входящей в координационную сферу Al^{3+} ($pK_a^{H_2O} \approx 5$), по сравнению с H_2O, не испытывающей влияния Al^{3+} как комплексообразователя ($pK_a^{H_2O} \approx 16$).

Среди КС алюминия с органическими лигандами следует отметить производные β-дикетонов. Например, ацетилацетонат $Al(AcAc)_3$ имеет молекулярное строение и переходит в газовую фазу при температуре немногим выше 100°C. Это его свойство используется при проведении транспортных реакций и для нанесения пленок Al_2O_3 из газовой фазы, а также в газовой хроматографии.

Так же, как другие сильно поляризующие катионы с благородногазовой малодеформирующейся электронной оболочкой (например, Be^{2+}, Mg^{2+}), катион Al^{3+} в КС в большей мере тяготеет к образованию связей с «жестким» кислородом, чем с «мягким» азотом (или серой). Характерно, что гидроксид алюминия, легко растворяющийся в избытке щелочи (образуются гидроксокомплексы со связью Al—O), в присутствии H_2O не взаимодействуют с аммиаком: связь $Al^{3+}—NH_3$ не конкурентоспособна по отношению к связи $Al^{3+}—O^{2-}$. Поэтому, если нужно количественно осадить $Al(OH)_3$ из растворов солей, в качестве источника ионов OH^- используют гидратированный аммиак: выпавший осадок не растворяется в избытке осадителя (в отличие от действия щелочей), так как концентрация OH-ионов недостаточна для образования комплексных алюминатов типа $[Al(OH)_x(OH_2)_{6-x}]^{3-x}$, а молекулы NH_3 в присутствии избытка H_2O в координационую сферу Al(III) войти не могут.

Впрочем, в безводных средах комплексные аммиакаты можно получить, например, по реакции

$$2AlCl_3 + 6NH_3 = [AlCl_2(NH_3)_4][AlCl_4(NH_3)_2].$$

Хотя Al^{III} является сильным комплексообразователем, все же он уступает своему **«диагональному» аналогу Be^{II}**. Так, Al^{III} не образует, в отличие от Be^{II}, растворимых комплексных карбонатов, поэтому смесь Al—Be можно разделить, действуя на раствор их солей карбонатом аммония. При этом Be^{II} переходит в раствор в виде $[Be(CO_3)_2]^{2-}$, а Al^{III}, гидролизуясь под действием слабощелоч-

ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, образует осадок $Al(OH)_3$. Отфильтровав $Al(OH)_3$, удается разделить эту смесь.

Правда, бо́льшая комплексообразующая способность Be^{II}, по сравнению с Al^{III}, реализуется только в *системах с монодентатными лигандами*, где нет затруднений при координации лигандов, в отличие от систем с полидентатными (хелатообразующими) лигандами. Выше были приведены значения $K_{уст}$ комплексонатов $ЭДТА^{4-}$, из которых следует, что комплексонат Be^{II} значительно менее устойчив ($\lg K_{уст} = 9{,}2$), чем такой же комплекс Al^{III} ($\lg K_{уст} = 16{,}3$). Причиной является слишком маленький размер иона Be^{2+}, препятствующий координации всех 6 донорных атомов лиганда $ЭДТА^{4-}$.

Элементы подгруппы галлия в степени окисления +3 образуют КС, в которых КЧ центрального атома равно 4, 5 или 6. Например, с ионами фтора галлий образует устойчивые фторидные комплексы, содержащие октаэдрический анион $[GaF_6]^{3-}$, а с бо́льшими по размеру ионами хлора, брома и иода — комплексы, содержащие тетраэдрический анион $[GaX_4]^-$. Существуют и смешанные тетрагалогеногаллаты тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N][GaX_{4-n}У_n]$, где X, У = Cl, Br, I.

Соединения аналогичного состава синтезированы и для индия. Октаэдрические комплексы $[ЭCl_6]^{3-}$ и $[ЭBr_6]^{3-}$ индия и таллия термодинамически более устойчивы, чем тетраэдрические. Таким образом, прочность, состав и строение КС зависят от структурного соответствия центральных ионов и лигандов: для относительно маленького галлия наиболее прочными являются фторидные комплексы, а для больших по размеру индия и таллия — хлоридные и бромидные.

Наряду с октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами для индия и таллия получены также анионные комплексы с КЧ = 5, например $[R_4N]_2[ЭCl_5]$, где R — алкил; атом Э находится в центре тетрагональной пирамиды, а атомы хлора — в ее вершинах.

С катионами тетраалкиламмония галлий и индий образуют соли этаноподобных анионов $[Э_2X_6]^{2-}$ $(NEt_4)_2[Ga_2Cl_6]$ и $(NBu_4)_2[In_2X_6]$, в которых существует связь Э—Э (галлий и индий проявляют степень окисления +2). Соединения индия получают взаимодействием галогенидов тетрабутиламмония с дигалогенидами индия в ксилоле:

$$2(NBu_4)X + In_2X_4 = (NBu_4)_2[In_2X_6], \text{ где } X = Cl, Br, I.$$

Только для таллия(III) характерны двухъядерные комплексные ионы, например $[Tl_2Cl_9]^{3-}$, построенные из двух октаэдров, соприкасающихся гранями.

Наряду с анионными комплексами галогениды элементов подгруппы галлия, являясь кислотами Льюиса, могут образовывать

КС с нейтральными лигандами (L), содержащими донорные O-, N-, S- и P- атомы. Таковы, например, комплексы $GaX_3 \cdot L$, имеющие псевдотетраэдрическое строение, $GaX_3 \cdot 2L$ с тригонально-бипирамидальным строением и $GaX_3 \cdot 3L$ с псевдооктаэдрическим строением (X = Cl, Br, I; L = NH_3, Py, $(C_6H_5)_3P$, R_2S, диоксан и др.).

Элементы подгруппы галлия образуют наиболее устойчивые КС с лигандами, содержащими легко деформируемые донорные атомы (сера, азот, галогены и др.). Однако известны и КС с кислород-донорными лигандами. Так, элементы подгруппы галлия образуют устойчивые в водных растворах КС с органическими кислотами: щавелевой, винной, лимонной, аскорбиновой, комплексонами, β-дикетонами.

В комплексах с хелатообразующими нейтральными лигандами, такими как купферон, 8-оксихинолин и др., КЧ центрального атома $Э^{III}$ равно 6. Эти комплексы, как правило, плохо растворимы в воде и хорошо в органических растворителях.

Многие **КС элементов 13-й группы используются на практике**. К числу комплексных соединений алюминия, получивших практическое применение, относится криолит Na_3AlF_6, играющий важную роль в технологии получения металлического Al. Комплексными соединениями можно считать также соли Al^{III} и продукты их гидролиза, используемые при водоочистке.

Комплексы элементов подгруппы галлия применяют для количественного определения, разделения и очистки Ga, In, Tl. Так, из растворов (6—8 моль/л) галогеноводородных кислот элементы подгруппы галлия легко экстрагируются в виде $H[Э^{III}X_4]$, что позволяет их отделять от сопутствующих элементов, например алюминия, который в этих условиях образует неэкстрагирующиеся гидратированные анионные комплексы состава $[AlX_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$. Комплексы элементов подгруппы галлия с ацетилацетоном и его производными (β-дикетонаты) имеют низкие температуры испарения (<200°C) и сублимируются без разложения, что можно использовать для газофазного нанесения оксидных покрытий методом CVD.

13.4.3. Металлоорганические соединения

Все элементы 13-й группы в той или иной степени склонны к образованию ковалентных связей, поэтому для них характерны соединения со связью Э—C.

Бор, проявляющий свойства элемента-неметалла, образует алкильные элементоорганические соединения, по свойствам сходные с органическими соединениями. Вследствие молекулярной структуры они имеют низкие $T_{пл}$ и $T_{кип}$. Так, для триметилбора $B(CH_3)_3$ $T_{пл}$ и $T_{кип}$ составляют соответственно −161 и +20°C, т. е. это газообразное при обычных условиях вещество. Удлинение углеводородного

радикала повышает $T_{пл}$ и $T_{кип}$: триэтилбор плавится уже при −93, а кипит при +95°С.

Алюминий также **образует алкильные МОС** состава $Al(Alk)_3$, представляющие собой легкокипящие, воспламеняющиеся на воздухе жидкости, легко гидролизующиеся и способные к реакциям присоединения, что делает такие МОС ценными компонентами катализаторов Циглера—Натта.

Элементы подгруппы галлия образуют МОС типа $RЭX_2$, $R_2ЭX$, $R_3Э$ (где $R = CH_3$, C_6H_5). Аналогично МОС алюминия, эти соединения очень реакционноспособны (окисление кислородом, гидролиз и т. д.). Чаще всего это легкокипящие жидкости, имеющие молекулярное строение. МОС элементов 13-й группы используются в неорганическом и органическом синтезе.

13.5. Промышленное получение бора и металлических алюминия, галлия, индия, таллия

В промышленности **бор получают** из природных боратов колеманита или инвоита (см. разд. 13.1.3), которые перерабатывают щелочным методом с выделением бора в форме буры, например:

$$2Ca_2B_6O_{11} + 4Na_2CO_3 + H_2O = 3Na_2B_4O_7 + 4CaCO_3 + 2NaOH.$$

При переработке кислотным способом борацита $(Ca,Mg)B_6O_{11}$ в качестве конечного продукта получают ортоборную кислоту:

$$(Ca,Mg)B_6O_{11} + 4HCl + 7H_2O = 6H_3BO_3 + CaCl_2 + MgCl_2,$$

которую переводят в B_2O_3.

Буру и борный ангидрид перерабатывают затем «в бор» восстановлением активными металлами, например, Mg или Na.

Получению **металлического алюминия** электрохимическим методом предшествует сложная *технологически стадия подготовки сырья.* Если переработке подвергают боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, его сначала *очищают от примеси железа* (присутствие железа выдает бурая окраска боксита), а также от SiO_2. Для этой цели боксит подвергают дегидратации (~200°С), а потом действию концентрированного раствора NaOH в автоклаве при давлении 5—6 атм и температуре 160—170°С (или длительное время выдерживают в открытых железных котлах при 100°С). Образуется раствор тетрагидроксоалюмината натрия $Na[Al(OH)_4]$. В осадок выпадает нерастворимый в этих условиях гидроксид железа(III), называемый красным шламом. Большая часть примеси SiO_2 из боксита при такой обработке также переходит в осадок в форме алюмосиликата состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Однако часть кремнезема остается в растворе в виде силиката Na_2SiO_3. Для очистки от Na_2SiO_3 к раствору $Na[Al(OH)_4]$ добавляют гашеную известь

$Ca(OH)_2$, переводя растворимый силикат натрия в плохо растворимый $CaSiO_3$.

Фильтрованием отделяют примеси плохо растворимых соединений железа и кремния, а очищенный *раствор алюмината натрия разбавляют водой для гидролиза:*

$$Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{H_2O} NaOH + Al(OH)_3\downarrow$$

и подвергают **«выкрутке».** Эта операция состоит в стимулировании выделения осадка $Al(OH)_3$ из раствора алюмината после его разбавления путем введения затравки кристаллического гидроксида $Al(OH)_3 \cdot aq$. «Выкрутку» проводят путем перемешивания раствора алюмината натрия (~25—30°С), содержащего коллоид $Al(OH)_3$, с помощью механической мешалки, вращающейся с большой амплитудой (к концу мешалки обычно приделывают длинную железную цепь). Эта процедура приводит к образованию хорошо фильтрующегося мелкокристаллического осадка гидроксида алюминия.

Иногда для усиления гидролиза алюмината натрия его раствор обрабатывают углекислым газом В этом случае могут возникать трудности, связанные с «зарастанием» трубы, подающей CO_2, осадком $Al(OH)_3$ Такой случай был, в частности, при пуске первого в нашей стране алюминиевого завода на реке Волхов Засорения трубы, подающей CO_2, удалось прекратить простым и дешевым способом в раствор $Na[Al(OH)_4]$ ввели коллоидный раствор торфа в щелочи (раствор солей гуминовых кислот — гуматов), который стабилизировал другой коллоид — $Al(OH)_3$, и операцию подачи CO_2 удалось провести беспрепятственно

Кристаллический **гидроксид $Al(OH)_3 \cdot aq$** отфильтровывают, промывают для удаления NaOH, а затем *прокаливают при 1100—1200° С,* получая при этом оксид Al_2O_3, пригодный для электролитического выделения металлического алюминия. Фильтрат после отделения осадка $Al(OH)_3 \cdot aq$, содержащий NaOH, упаривают и используют как оборотный раствор для обработки новых порций боксита при его очистке от примесей.

Электролиз Al_2O_3 ведут при 900—950°С. Состав электролита: 85—90% Na_3AlF_6, 10—15% Al_2O_3 ($T_{пл}$ такой смеси ~950°С, сила тока ~130 000 А, напряжение 4—5 В).

Процесс получения металлического алюминия очень энергоемок — для производства одной тонны металла расходуется 15—17 тыс. кВт · ч электрической энергии. Поэтому заводы по производству алюминия обычно строят рядом с электростанциями (Волховская ГЭС, ДнепроГЭС, Братская ГЭС и др.).

Роль криолита Na_3AlF_6 при электролитическом получении Al очень важна: его добавление в качестве флюса в электролитическую ванну резко понижает температуру плавления от 2072°С (для чистого Al_2O_3) до 950°С (для 10%-го раствора Al_2O_3 в криолите) и дает большой энергетический выигрыш. Кроме того, расплавленный криолит обладает высокой электропроводностью, что обес-

печивает эффективность электролиза. Поскольку природный криолит — минералогическая редкость, для электролитического получения Al криолит Na_3AlF_6 изготавливают искусственно — реакцией между $Al(OH)_3$, HF и Na_2CO_3.

Материалом электродов служит углерод (графит). На пластинах из углерода, которыми выстлано дно электролизера (катод), выделяется расплавленный алюминий: $Al^{3+} + 3e^- = Al$. Поскольку плотность расплава ($Al_2O_3 + Na_3AlF_6$) меньше, чем Al, расплавленный алюминий остается на дне ванны и не мешает выделению газов на аноде: $2O^{2-} - 4e^- = O_2$, $C + O_2 = CO_2$.

Анод представляет собой графитовые стержни, которые опускают в электролит. Взаимодействуя с выделяющимся при электролизе кислородом, углерод анода выгорает, что делает необходимым постоянное обновление анода — углеродные стержни наращивают по мере их выгорания, постепенно опуская в электролит. Расход углерода на одну тонну металла составляет ~0,7 т.

Ga, In, Tl получают чаще всего **электролизом водных растворов их солей.** Это принципиально отличает технологию металлов подгруппы галлия и алюминия, который нельзя получить в водных растворах. Для **очистки** Ga, In, Tl применяют зонную плавку, отгонку примесей в вакууме при высокой температуре и другие методы, позволяющие приготовить металлы высокой степени чистоты. Так, например, метод зонной плавки позволяет получить Ga чистотой 99,9999%.

13.6. Биологическая роль элементов 13-й группы

Среди элементов 13-й группы наиболее распространен в земной коре алюминий, а бор и элементы подгруппы галлия значительно уступают ему (см. табл. 13.3). Морская вода содержит алюминия меньше (10^{-6}), чем бора ($5 \cdot 10^{-4}$), тогда как в растениях наблюдается другое соотношение: Al — 0,02% и B — 10^{-4}%. Содержание алюминия в организмах животных ничтожно мало (10^{-6}%), немногим больше в них бора (10^{-5}%). Содержание галлия в организме человека колеблется в пределах 10^{-6}—10^{-5}%.

Элементы 13-й группы не относятся к жизненно необходимым (незаменимым) и входят в разряд примесных элементов; их биологическая роль мало изучена. Однако примесные элементы часто активно влияют на процессы кроветворения, окисления-восстановления, проницаемость сосудов и тканей.

Бор в организме человека концентрируется главным образом в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце. В состав зубов и костей бор входит в виде трудно растворимых солей борной кислоты. Бор принимает участие в углеродно-фосфатном обмене. Есть сведения, что бор взаимодействует с такими биологически активными сосединениями, как углеводы, ферменты, витамины и гормоны.

Незначительные количества бора резко повышают урожайность многих сельскохозяйственных культур. Хотя давно известно, что бор необходим высшим растениям и некоторым животным, сведения о его биологической роли противоречивы. Предположительно бор присутствует в растениях в форме борат-анионов и оказывает непрямое влияние на транспорт сахаров, например, стимулирует биосинтез ауксинов. Бораты ингибируют некоторые ферментативные реакции. Пред-

полагается, что главным следствием недостатка бора является разрушение мембран.

Борная кислота взаимодействует с водными растворами многоатомных спиртов и полифенолов с образованием эфиров, которые, как полагают, играют биологически важную роль. Образующиеся при гидролизе буры гидроксид натрия и борная кислота вызывают свертывание белков клеток. Высокая растворимость борной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение ее в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель.

Несмотря на то что бор принимает участие в жизнедеятельности организмов, употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора опасно, так как нарушает в организме обмен углеводородов и белков, что приводит к возникновению кишечных заболеваний. Большой избыток бора угнетает амилазы и протеиназы, уменьшает активность адреналина. Адреналин, как известно, является производным полифенола и может взаимодействовать с ортоборной кислотой. С таким взаимодействием и связывают снижение активности адреналина при избытке бора в организме.

Борную кислоту H_3BO_3 используют в качестве наполнителя формы при отливке стальных зубов в зубопротезном деле. Метаборат натрия $NaBO_2$ входит в состав стоматологических паст. Бура применяется в качестве антисептика. Ее фармакологическое действие обусловлено гидролизом соли с выделением борной кислоты

Алюминий, как и бор, в животных и растениях является примесным микроэлементом. Главным образом алюминий концентрируется в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека. В тканях головного мозга он находится в форме комплексов с белками. Наряду с другими макро- и микроэлементами (Ca, P, F, I, Si), алюминий определяет формирование костной и зубной тканей. Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Предполагают, что использование алюминиевой посуды способствует проникновению алюминия в организм человека.

В живых организмах алюминий находится в форме хелатных комплексов с такими биолигандами, как оксикислоты, полифенолы, углеводы и липиды. Связь ионов алюминия с этими лигандами осуществляется преимущественно через атомы кислорода.

Механизм воздействия алюминия на жизнедеятельность организмов основан на способности ионов Al^{3+} замещать катионы $Э^{2+}$, которые активируют ферменты, в частности, ионы магния и кальция из-за близости радиусов ионов магния и алюминия (см. табл. 2.1 и 13.1) и координационных чисел (КЧ = 6).

Алюминий характеризуется высокой комплексообразующей способностью и может конкурировать с биологически важными микроэлементами (железо, марганец, кобальт, цинк и др.) в реакциях комплексообразования с биоактивными лигандами. Так, алюминий может блокировать активные центры ферментов, участвующих в кровотворении. В частности, избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина в результате конкуренции между ионами алюминия и железа в реакциях комплексообразования с порфиринами.

Оксид алюминия применяют в зубоврачебной практике в качестве составной части композиционных материалов: «цемента для фиксации несъёмных протезов», силикатного цемента «силицин». Недостатком этих цементов является их быстрое разрушение под действием некоторых напитков (например, «фанты») и пищи с повышенным содержанием кислоты. Каолин $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (белая глина) входит в состав цементов, которые используют как временный пломбировочный материал, а также для штамповки коронок.

Гидроксид алюминия используется как лекарство против повышенной кислотности желудка. В желудке гидроксид алюминия образует гель, который нейтрализует гидроксоний-ионы желудочного сока:

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 6H_2O.$$

Находящиеся в растворе ионы алюминия в кишечнике переходят в малорастворимую форму — фосфат алюминия, что, к сожалению, затрудняет усвоение фосфора.

В медицинской практике применяются алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, обладающие вяжущим действием. Квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи, а также как кровоостанавливающее средство при порезах (свертывание крови) «Жженные» квасцы способны медленно поглощать воду и используются в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног:

$$KAl(SO_4)_2 + xH_2O = KAl(SO_4)_2 \cdot xH_2O.$$

Известно также другое вяжущее средство — «жидкость Бурова», представляющая собой 8%-й раствор ацетата алюминия Вяжущее действие солей алюминия основано на образовании ионами алюминия и белками гелеобразных комплексов

Галлий тоже примесный микроэлемент, но данные о его биологической роли практически отсутствуют. Известно только, что ионы галлия взаимодействуют в растениях с ингибиторами их развития — полифенолами, уменьшая токсичность последних.

О наличии **индия** в живых организмах пока ничего не известно. Можно только прогнозировать, что, попадая в организм, ионы галлия и индия по аналогии с алюминием могут накапливаться в костной и других тканях в виде малорастворимого фосфата. Тем не менее о токсичности индия и галлия в настоящее время судить практически невозможно из-за отсутствия соответствующих данных, чего нельзя сказать про таллий, высокая токсичность которого достаточно хорошо известна

Таллий по химическим свойствам заметно отличается от других элементов 13-й группы, в частности, в большинстве достаточно устойчивых таллийсодержащих соединений он находится в степени окисления +1. По размеру ионного радиуса таллий близок к иону калия. Поэтому неудивительно, что ионы калия и таллия обладают сходными физико-химическими свойствами. Можно сказать, что ионы калия и таллия являются синергистами. Синергизм таллия и калия проявляется, например, в том, что они накапливаются в эритроцитах. Ферменты пируватиназа и диолдегидратаза активируются не только ионами K^+, но и ионами Tl^+

Ионы Tl^+ проявляют также сходство с ионами Ag^+: ионы таллия образуют прочные соединения с серосодержащими лигандами:

$$Tl^+ + R{-}SH \rightleftarrows R{-}S{-}Tl + H^+$$

Вследствие подобных реакций ионы таллия, попадая в организм, подавляют активность ферментов, содержащих тиогруппы $-SH$. Именно поэтому **таллий очень токсичен.** В частности, даже при весьма незначительных количествах соединений Tl^+ в организме происходит выпадение волос.

Противоядием при отравлении ионами Tl^+ является серосодержащий лиганд — аминокислота цистин $HS{-}CH_2CH(NH_2)CH_2COOH$. Ионы таллия замещают протоны цистина, образуя соединение $TlS{-}CH_2CH(NH_2)CH_2COOH$, которое выводится из организма

В целом биологическая активность элементов 13-й группы связана главным образом с их способностью образовывать нерастворимые фосфаты и КС с кислородсодержащими лигандами. Исключение составляет таллий, для которого характерно образование связи с атомом серы.

14-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

14.1. Общая характеристика

14.1.1 Положение в Периодической системе

В 14-ю группу ПС входят типические (по Менделееву) элементы углерод $_{6}$C и кремний $_{14}$Si, а также элементы подгруппы германия — германий $_{32}$Ge, олово $_{50}$Sn, свинец $_{82}$Pb. Углерод — один из самых важных элементов, ведь его соединения определяют возможность биологической жизни на Земле. Кремний играет столь же важную роль в неорганической природе. В табл. 14.1 представлены важнейшие характеристики элементов 14-й группы.

14.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

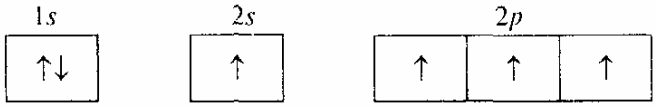
Все элементы 14-й группы будучи электронными аналогами содержат валентные электроны на ns^2- и np^2-подуровнях, т. е. принадлежат к числу *p*-элементов (табл. 14.1). У типических элементов — углерода и кремния — валентным электронам предшествует замкнутая электронная оболочка типа благородного газа ($1s^2$ у углерода и $2s^22p^6$ у кремния). Элементы подгруппы германия на предвнешней оболочке содержат 18 электронов, т. е. относятся к постпереходным элементам. Лантанидное сжатие заметным образом не влияет на ход изменения радиусов атомов и ионов олова и свинца, а также на значения ПИ. В 14-й группе значения радиусов и ПИ изменяются достаточно равномерно: между лантанидами и свинцом в шестом периоде находятся 10 элементов, т. е. эти элементы далеко отстоят друг от друга. Как и в других группах ПС, содержащих постпереходные элементы, сверху вниз по группе возрастает устойчивость соединений элементов в низшей (+2) степени окисления и, напротив, убывает устойчивость соединений элементов в степени окисления +4. Это связано с легкой деформируемостью электронных оболочек постпереходных элементов и с возрастанием в ряду C—Pb различий в энергии взаимодействия «остова» атома с валентными электронами, находящимися на *ns*- и на *np*-подуровнях.

Влияние на стабильность соединений элементов подгруппы Ge в высшей степени окисления +4 эффекта дополнительной поляризации подтверждается тем, что значения потенциалов ионизации ($ПИ_1$—$ПИ_4$, табл. 14.1) в ряду Ge—Pb изменяются мало, тогда

как значения электроотрицательности от Ge к Pb существенно возрастают. Следовательно, на устойчивость соединений типа $ЭO_2$, $ЭX_4$ и т. д. оказывает влияние не особая трудность отрыва $6s^2$-электронов от атома $Э^0$, а перераспределение электронной плотности между атомами-партнерами при образовании таких соединений.

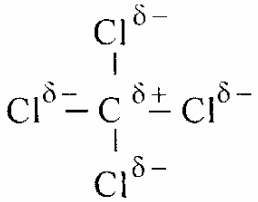
Углерод, возглавляющий 14-ю группу, — особый элемент ПС. Благодаря удачному сочетанию присущих ему размеров атома и строения электронной оболочки, углерод способен образовывать разнообразнейшие по составу, свойствам и строению соединения (так называемые органические соединения), роль которых в природе необыкновенно велика. Без углерода жизнь на Земле не могла бы существовать.

Электронная оболочка невозбужденного атома углерода имеет строение $1s^2 2s^2 2p^2$. Вступая в химические реакции, углерод «распаривает» электронный дублет $2s^2$, в результате на энергетическом уровне с главным квантовым числом $n = 2$ у углерода появляются четыре неспаренных электрона Распределение электронов по энергетическим ячейкам (в терминах МВС) показано на схеме:



В условиях sp^3-гибридизации становится возможным образование углеродом четырех равноценных ковалентных связей, тетраэдрически направленных в пространстве. Хотя такая же возможность в принципе имеется и у тяжелых электронных аналогов углерода, все же его состояние в этом отношении уникально. Благодаря малым размерам атома (см. табл. 14.1), он способен создавать одномерные, двумерные и трехмерные образования из атомов углерода, связанных друг с другом в бесконечные цепочки. Все другие элементы ПС не могут образовывать такие длинные и прочные цепочки, а поэтому их соединения не так многообразны, как у углерода.

Практически во всех гомо- и гетероатомных соединениях углерода осуществляется ковалентная связь. Атомы углерода в них не несут сколько-нибудь значительного положительного или отрицательного заряда, хотя им приписывают степени окисления от −4 (например, в метане CH_4) до +4 (в углекислом газе). Действительно, рассчитанный радиус иона C^{4+} слишком мал (0,15 Å), а иона C^{4-} слишком велик (2,60 Å), чтобы такие частицы могли быть стабильными в обычных химических условиях. Примером соединений углерода, в которых его атомы все же имеют некоторый положительный заряд, может быть четыреххлористый углерод (тетрахлорид углерода). Так как углерод более электроположителен, чем хлор, электронная плотность в CCl_4 смещена от углерода к атомам хлора:



Напротив, в карбидах — соединениях углерода с элементами-металлами — электронная плотность практически полностью смещена в сторону атома углерода: например, структура карбида кальция CaC_2 состоит из ионов C_2^{2-} и Ca^{2+}.

В связи с преобладающе ковалентным характером большинства гетероатомных соединений углерода они имеют молекулярную структуру и поэтому характеризуются сравнительно низкими значениями $T_{пл}$ и $T_{кип}$. Например, $T_{кип}$ CCl_4 = 76,6 , $T_{кип}$ CH_4 = −161, $T_{кип}$ CH_3Cl = −24 °C. Однако среди углеродсодержащих соедине-

Таблица 14.1. **Важнейшие характеристики элементов 14-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å				Потенциалы ионизации, эВ				Электроотрицательность	Степень окисления*
			$Э^0$	$Э^{2+}$ КЧ = 6	$Э^{4+}$ КЧ = 4	$Э^{4+}$ КЧ = 6	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$		
$_6C$	12,011	$1s^2 2s^2 2p^2$	0,77 (ковал.)		0,15	0,16	11,26	24,38	47,93	64,49	2,50	-4, 0, +2, +4
$_{14}Si$	28,0855	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	1,17 (ковал.)		0,26	0,40	8,15	16,35	33,49	45,14	1,74	-4, 0, (+2), +4
$_{32}Ge$	72,61	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$	1,22 (ковал.) 1,39 (металл.)	0,73	0,39	0,53	7,90	15,93	34,22	45,71	2,02	0, (+2), +4
$_{50}Sn$	118,710	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$	1,40 (ковал.) 1,58 (металл.)	1,18	0,55	0,69 0,81 (КЧ=8)	7,34	14,63	30,50	40,73	1,72	0, +2, +4
$_{82}Pb$	207,2	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$	1,46 (ковал.) 1,74 (металл.)	1,19 0,98 (КЧ=4) 1,29 (КЧ=8)	0,65	0,77 0,94 (КЧ=8)	7,42	15,03	31,94	42,32	1,55	0, +2, (+4)

*См. примечание к табл. 11.1.

ний есть и тугоплавкие, практически нелетучие вещества с атомной ковалентной связью (например, простое вещество – углерод), а также соединения с металлической связью (карбиды переходных элементов-металлов).

Аналогично углероду, устойчивое **валентное состояние кремния** достигается при образовании четырех ковалентных равноценных связей: происходит sp^3–гибридизация орбиталей. При этом валентные электроны атома кремния переходят в возбужденное состояние: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$. Ввиду относительной близости энергии *3s*– и *3p*–уровней для «распаривания» электронной пары $3s^2$ требуется затрата 397 кДж/моль, т. е. почти такая же, как в случае углерода (401 кДж/моль).

Степень окисления кремния в его соединениях изменяется от +4 (например, в SiO_2 и силикатах) до −4 (например, в силицидах типа Mg_2Si). Как и в соединениях углерода, в кремнийсодержащих веществах нет ионов Si^{4+} и Si^{4-} (с радиусом соответственно 0,26 и 2,50 Å), поскольку в них всегда сосуществуют электростатическое и ковалентное взаимодействия. У кремния при главном квантовом числе $n = 3$, в отличие от углерода, имеются незаполненные *3d*–орбитали, которые могут использоваться в некоторых его соединениях для образования более чем четырех связей. Однако в такого рода соединениях кремния, например, в $H_2[SiF_6]$, при образовании ковалентных связей обычно задействовано не более двух *3d*–орбиталей, и его КЧ поэтому не превышает шести (sp^3d^2–гибридизация). *3d*–Орбитали кремния принимают участие в образовании π–связей (dπ–pπ-связывание) и дополнительных δ-связей с наиболее электроотрицательными элементами (например, с фтором в ионе $[SiF_6]^{2-}$). При этом происходит донорно-акцепторное взаимодействие с размещением неподеленных электронных пар ионов F^- на гибридизованных орбиталях кремния. В образовании этих связей наиболее вероятно участие d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$-орбиталей, которые направлены вдоль тех же осей *x, y, z*, что и *p*-орбитали ионов фтора. При взаимодействии с менее электроотрицательными элементами, чем фтор, вклад *d*-орбиталей в образование связей меньше. Поэтому, как правило, в кислородных соединениях и всегда в соединениях с водородом, хлором, бромом и иодом КЧ кремния равно 4, и только в соединениях с фтором достигает 6.

Из-за большего радиуса атома электроотрицательность кремния меньше, чем у углерода (см. табл. 14.1). Это одна из причин существенно большего вклада ионных сил в образование гетероатомных соединений кремния. Например, доля ионности и кова-

лентности в самом известном соединении кремния — кремнеземе SiO_2 — равна 50%. К тому же больший, чем у углерода, радиус атома приводит к ослаблению ковалентных связей и в гетеро-, и в гомоатомных соединениях кремния из-за уменьшения перекрывания орбиталей взаимодействующих атомов. Поэтому химия кремния и углерода существенно различается.

Элементы подгруппы Ge, имеющие легко деформируемую предвнешнюю 18-электронную оболочку, характерную для всех постпереходных элементов, отличаются от легких аналогов — C и Si, у которых электронам валентности предшествует «жесткая» 8-электронная оболочка.

Наличие 18-электронной, а у Pb — перед ней еще и 32-электронной легко деформирующейся предвнешней оболочки приводит к образованию элементами подгруппы германия химических связей, более ковалентных, чем в таких же по стехиометрии соединениях, образованных элементами, не имеющими такого электронного строения, например, элементами группы титана (4-я группа ПС). Следствием дополнительного эффекта поляризации, особенно сильно выраженного у соединений Pb, является понижение стабильности соединений с высшей степенью окисления +4 и, напротив, повышение устойчивости соединений с низшей степенью окисления +2 по ряду Ge—Pb.

В группе титана наблюдается *противоположная тенденция* — повышение стабильности соединений со степенью окисления +4 происходит как раз у тяжелых элементов. Такая закономерность характерна для ПС в целом и может быть объяснена различным ходом изменения поляризующего действия в группах, содержащих элементы с 8- и 18-электронными предвнешними оболочками.

Следует отметить, что значения радиуса атомов или ионов (для той или иной степени окисления) у элементов группы Ti и погруппы Ge в целом не слишком сильно различаются, например радиусы атомов в металле:

Элемент	Радиус атома в металле, Å	Элемент	Радиус атома в металле, А
Ti	1,45	Ge	1,39
Zr	1,60	Sn	1,58
Hf	1,59	Pb	1,74

Это связано с тем, что при заполнении электронами *d*-подуровня в данном периоде с ростом общего числа электронов радиус атома сначала несколько уменьшается, а потом лишь слабо растет:

Элемент	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Ge
r, Å	2,36	1,97	1,45	1,27	1,28	1,33	1,39

В приведенном здесь выборочном ряду элементов «металлический» радиус сильно уменьшается только при переходе от ЩЭ и

ЩЗЭ к титану, а от Ti до Ge, несмотря на существенное возрастание атомного номера ($_{22}$Ti, $_{32}$Ge), радиус убывает только на 0,06Å. Это связано с ростом притяжения наружных электронов (при постоянном значении главного квантового числа) атомным ядром, заряд которого увеличивается при переходе от титана к германию на 10 единиц.

Таким образом, на стабильность валентных состояний *влияет прежде всего не значение атомного (или ионного) радиуса, а строение электронной оболочки.* В то же время переход из одного валентного состояния в другое сопровождается более существенным изменением размера частиц, чем перемещение по периоду и группе (при сохранении постоянного валентного состояния).

Например, для свинца переход от степени окисления 0 до +4 приводит к изменению радиуса частицы почти на 1Å:

Pb^0	→	Pb^{II}	→	Pb^{IV}
1,74Å		1,19A		0,77Å

Надо учесть, однако, что определение радиуса иона Pb^{4+} не может быть точным из-за очень сильного поляризующего действия свинца, обусловливающего наложение ковалентной связи на ионную как в соединениях Pb^{II}, так и в особенности в производных Pb^{IV}. Результатом сильного поляризационного взаимодействия, развивающегося под воздействием свинца(IV) на бромид- и иодид-ионы, является нестабильность $PbBr_4$ и PbI_4. Причина обсуждалась при рассмотрении химии галогенидов меди(II) (см. разд. 11.3.2.2).

Малую вероятность существования соединений элементов подгруппы германия в степени окисления +4 с ионным типом связи доказывают значения потенциалов ионизации Ge—Sn—Pb (см. табл. 14.1): значения $ПИ_3$ и $ПИ_4$ столь велики, что становится очевидной невозможность реализации ионного состояния $Э^{4+}$ в обычных химических условиях.

Типичные гомо- и гетероатомные соединения элементов 14-й группы представлены в табл. 14.2.

Таблица 14.2. **Основные типы химических соединений элементов 14-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества	Э	C	Неметалл, изолятор (алмаз), квазиметалл (графит)
		Si, Ge, α-Sn	Неметаллы, полупроводники
		(Ge), Sn, Pb	Металлы, проводники

Продолжение

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Оксиды	$ЭO_2$ (диоксид)	C—Pb	Структура изменяется от молекулярной к ионной (C—Pb), кислотно-основные свойства — от кислотных к амфотерным, окислительные свойства максимальны у PbO_2
	ЭО (монооксид)	C, Si	Молекулярная структура, газы
		Ge, Sn, Pb	Кристаллы с нарастанием ионной связи и основных свойств
Гидраты оксидов	Кислоты $H_2ЭO_3$, $(H_4ЭO_4)_n$, $ЭO_2 \cdot nH_2O$	C, Si Si Si, Ge, Sn	Кислотные свойства убывают от C к Ge и Sn
	Основания $Э(OH)_2$, $Э(OH)_4$	Sn, Pb	Основные свойства усиливаются у гидроксидов Pb
Соли, содержащие $Э^{IV}$ в оксоанионе	$(ЩЭ)_2ЭO_3$ (карбонаты, силикаты), $(ЩЭ)HЭO_3$ (гидрокарбонаты), $(ЩЭ)_2ЭO_3 \cdot nЭO_2$ (полисиликаты, полигерманаты)	C, Si, Ge	Сильный гидролиз из-за слабо выраженных кислотных свойств, отсутствие окислительных свойств
Соли, содержащие $Э^{II}$ в катионе	$ЭX_2$ (галогениды, нитраты, ацетаты — безводные и гидратированные) $ЭSO_4$, $ЭCO_3$	Pb, Sn, Ge	Убывание восстановительных свойств и уменьшение гидролиза от Ge к Pb
Безводные галогениды	$Э^{II}X_2$, $Э^{IV}X_4$	C, Si, Ge, Sn, Pb	Возрастание окислительных свойств к Pb
Соли или смешанные оксиды, полученные твердофазным методом	$(ЩЭ)_2Э^{IV}O_3$, $x(ЩЭ)_2O \cdot yЭ^{IV}O_2$, $x(ЩЗЭ)O \cdot y\,Э^{IV}O_2$ (карбонаты, полисиликаты, полигерманаты, полистаннаты)	C, Si, Ge, (Sn)	Тугоплавкие, нерастворимые соединения
Гидриды	$ЭH_4$, $Э_nH_{2n+2}$, $Э_nH_{2n}$ и др. (углеводороды, силаны, германы, станнан, плюмбан)	C, Si, Ge,Sn, (Pb)	Уменьшение длины цепи Э—Э, а также термодинамической и термической стабильности от C к Pb

Продолжение

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Нитриды, карбиды, сульфиды, силициды, фосфиды	ЭN, $Э_xC_y$, $ЭS_2$, $Э_xSi_y$, $Э_xP_y$	C, Si, Ge, Sn, Pb	Многие бинарные соединения имеют практическое значение (тугоплавкость или, наоборот, летучесть, химическая инертность или, наоборот, высокая реакционная способность)
КС с $Э^{IV}$ в лиганде	Комплексные карбонаты $[M^{II}(ЭO_3)_2]^{2-}$, $[M^{III}(ЭO_3)_3]^{3-}$, $[M^{IV}(ЭO_3)_4]^{4-}$	C	Растворимые комплексные карбонаты многозарядных катионов (Be, U, Th) используются в химической технологии
КС катионов $Э^{n+}$ с моно- и полидентатными углеродсодержащими лигандами, в том числе с CO (карбонилы)	[ЭL] [$ЭL_2$] [$ЭL_3$] [$ЭL_4$]	Ge—Pb	Широкий спектр свойств (растворимость, летучесть, устойчивость, инертность и т д)
МОС, ЭОС	$R_nЭ$, $R_mЭX$	Si, Ge, Sn, Pb	Содержат связь Э—C, имеют практическое значение

14.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Углерод (табл. 14.3) принадлежит к числу самых распространенных элементов (11-е место по распространенности). Геохимия углерода сложная — он атмофилен (в атмосфере Земли находится 0,03 % CO_2), литофилен (известняк, кальцит, мрамор, доломит слагают горные хребты, даже карбонат натрия встречается в виде отложений на дне некоторых озер), биофилен (входит в состав белков, нуклеиновых кислот, углеводов и других веществ, необходимых для жизни животных и растений, а также ископаемых углей, нефти, природного газа), сидерофилен (карбиды железа, никеля и других тяжелых металлов слагают ядро Земли). Углеродсодержащие органические (белки, жиры, углеводы и т. д.) и неорганические (CO_2 в фотосинтезе, карбонаты) соединения — основа жизни на Земле.

Кремний играет такую же важную роль в неорганическом мире, как углерод в органическом, так как большинство горных пород, образующих земную кору, состоит из силикатных минералов. Кремний — второй по распространенности (после кислорода)

элемент ПС. На его долю приходится 16,7 % от общего числа атомов в земной коре [или 27,6 % (мас.)]. В природе кремний встречается главным образом в виде силикатов, алюмосиликатов и кремнезема – диоксида кремния (кварц, кварцевый песок).

Распространенность **элементов подгруппы Ge** (см. табл. 14.3) «средняя». Меньшая распространенность Ge, нежели Sn, является отклонением от обычной геохимической закономерности, в частности от предсказаний *правила Менделеева*, согласно которому легкие элементы-аналоги обычно более распространены, чем тяжелые. В данном случае эта аномалия, по-видимому, связана с чрезвычайной трудностью учета запасов германия из-за сильной рассеянности.

Таблица 14.3 **Распространенность, природные соединения, изотопный состав элементов 14-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде)	
C	0,3	11	2	^{12}C, тип $4n$ (98,90 %)	CO_2 $CaCO_3$ (известняк) $CaCO_3$ (кальцит, мрамор)
Si	27,6	2	3	^{28}Si, тип $4n$ (92,23 %)	SiO_2 (кремнезем, кварц, песок) Силикаты Алюмосиликаты
Ge	$4 \cdot 10^{-4}$	54	5	^{74}Ge, тип $4n + 2$ (35,94 %)	Cu_3GeS_4 (германит) Ag_8GeS_6 (аргиродит) $Cu_3(Fe, Ge)(As, S)_4$ (рениерит) Зола каменных и бурых углей
Sn	$8 \cdot 10^{-3}$	27	10	^{120}Sn, тип $4n$ (32,59 %)	SnO_2 (касситерит) Cu_2FeSnS_4 (станнин)
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	35	4	^{208}Pb, тип $4n$ (52,4 %)	PbS (галенит) $PbSO_4$ (англезит) $PbCO_3$ (церуссит)

Германий сопутствует (в виде малых примесей) силикатам (например, он рассеян в гранитах), сульфидам, присутствует в ископаемых углях и др. Известный геохимик В. М. Гольдшмидт, проводя исследования с германием, извлекал его соединения из сажи, скопившейся в отопительной системе института, где он работал. Таким образом, есть объективная причина для определения запасов германия с большой ошибкой (в сторону занижения).

Германий содержится во многих минералах, а также в золе каменных и бурых углей, но в очень небольших количествах, поскольку является рассеянным элементом. Рассеянность германия, как и в случае других рассеянных элементов (Ti, V, Ga и др.), — следствие сходства его химических свойств со свойствами более распространенных элементов, таких как Zn, Pb и др.

Наиболее богаты германием его «собственные» минералы — стоттит $FeGe(OH)_6$, итоит и флейшерит — сложные основные сульфаты германия и свинца; остальные минералы германия — сложные сульфиды. Важнейшие из них — германит, аргиродит и рениерит.

Элементы подгруппы германия относятся к числу халькофильных (см. табл. 14.3). Исключение составляет **олово**, основным промышленно важным источником которого является касситерит SnO_2. Однако есть предположение, что первичные минералы всех элементов подгруппы германия, как это и должно быть у элементов с 18-электронной предвнешней оболочкой, относятся к классу сульфидов. Переход в кислородсодержащие соединения происходил позже, по мере разрушения первичных минералов. Так, для олова основным первичным минералом, содержащимся в магме, является сульфид сложного состава станнин $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$. Сульфиды превращались в оксиды постепенно, проходя через стадию образования оксосульфидов. Под влиянием кислых пород (преобладают кислотные оксиды) и кислых сред в верхней оболочке земной коры такого рода сульфидные минералы разрушаются, превращаясь в кислородсодержащие. Именно так станнин превратился в касситерит.

Свинцовые сульфидные руды сильнее противостоят такому процессу «окислороживания» — галенит PbS обнаруживается в самых верхних слоях земной коры, а кислородсодержащие минералы свинца (церуссит и др.) являются минералогической редкостью. Это свидетельствует о соблюдении правила Пирсона «жесткое—жесткое», «мягкое—мягкое» в подгруппе германия: стабильность сульфидных руд повышается в ряду германий—олово—свинец.

Олово и свинец, в отличие от германия, не являются рассеянными элементами. Открыты достаточно богатые месторождения их собственных минералов, которые активно эксплуатируются. Важнейшим природным соединением свинца, из которого получают этот металл, является галенит, или свинцовый блеск. Свинец со-

держат минералы англезит, церуссит, а также редкие минералы пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$, миметезит $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, крокоит $PbCrO_4$, вульфенит $PbMoO_4$, штольцит $PbWO_4$, клаусталит PbSe и алтаит PbTe. Самородный свинец встречается крайне редко.

В подтверждение геохимического *правила Оддо* атомные массы таких распространенных элементов, как углерод и кремний, кратны четырем (см. табл. 14.3). Легкие элементы 14-й группы (C и Si) более распространены, чем тяжелые (правило Менделеева). Наконец, элементы 14-й группы, будучи четными элементами, в соответствии с *правилом Гаркинса*, более распространены, чем соседние с ними (по периоду) нечетные элементы. Например, кларк четного элемента кремния, равен 27,6 %, а соседних с ним по периоду нечетных алюминия и фосфора — 7,45 и 0,1 % соответственно. Только углерод, несмотря на принадлежность к четным элементам, в природной плеяде содержит мало изотопов, у кремния и элементов подгруппы германия в природной плеяде — большое число стабильных изотопов, что нормально для элементов с четным атомным номером.

У кремния, как и у углерода, в природной плеяде резко преобладает стабильный изотоп, имеющий тип ядра по массе $4n$ ($^{28}_{14}Si$, ~92 %). Другие два стабильных изотопа — ^{29}Si (~5%) и ^{30}Si (~3%) — значительно менее распространены (в подтверждение правила Оддо). Вероятно, бóльшая распространенность стабильных изотопов углерода и кремния (а также олова и свинца), имеющих атомные ядра с массой типа $4n$, объясняется максимальным (особенно в случае легких элементов — C и Si) дефектом масс, возникающим при синтезе ядер атомов из целого числа так называемых «гелионов» — ядер гелия, т. е. α-частиц с массой, равной 4 (*правило В. И. Спицына*).

Естественно радиоактивный изотоп углерода ^{14}C используется в археологии для определения возраста углеродсодержащих предметов древности (*«радиокарбоновый» метод*). Изотоп ^{14}C (β^--излучатель, $T_{1/2}$ = 5570 лет) постоянно образуется в верхних слоях атмосферы из изотопа ^{14}N под действием нейтронов космического излучения. Из углекислого газа воздуха в результате фотосинтеза ^{14}C постоянно поступает в растения, причем концентрация его среди изотопов углерода во всем живом на Земле также постоянна. Как только растение погибает, усвоение углерода из воздуха прекращается и количество ^{14}C в остатках начинает уменьшаться в соответствии с законом радиоактивного распада. Сравнив радиоактивность этих остатков с радиоактивностью такого же количества органического вещества живого растения, можно рассчитать время, в течение которого происходил распад ^{14}C, т. е. возраст археологической находки.

Элементы подгруппы германия имеют много стабильных изотопов (табл. 14.3) и, таким образом, относятся к «элементам-плеядам». Только у германия наиболее распространенный изотоп имеет тип ядра по массе не $4n$, а $4n+2$. Это — отклонение от правила Оддо, но уже олово и свинец этому правилу подчиняются — их главные изотопы имеют тип ядра по массе $4n$. Для свинца известно че-

тыре стабильных изотопа. Три из них являются конечными продуктами радиоактивного распада урана, актиния и тория. Поэтому изотопный состав свинца сильно различается для разных месторождений и может служить критерием геологического возраста породы. Кроме того, существует еще пять радиоактивных изотопов свинца, два из которых получают искусственно в ядерных реакторах.

14.1.4. Краткие исторические сведения

Углерод в виде угля, копоти и сажи известен человечеству с момента овладения огнем. Очень рано люди познакомились и с алмазом и графитом — аллотропными видоизменениями углерода, а также с ископаемым каменным углем. В 1791 г. английский химик С. Теннант первым получил «свободный» углерод химическим способом: он пропускал пары фосфора над прокаленным мелом, в результате чего образовывался фосфат кальция и углерод:

$$6CaCO_3 + 4P \xrightarrow{t^\circ} 2Ca_3(PO_4)_2 + 5C + CO_2.$$

Название Carboneum происходит от латинского «карбо» — «уголь». Слово «алмаз» (Diamante) происходит от древнегреческого «адамос» — «несокрушимый», «непреклонный», «твердый», а «графит» — от греческого «графо» — «пишу». Уголь по-древнерусски «угъль» происходит от слова «угарать» (обжигать, опалять), имеющего корень «гар» с возможным переходом в «гол».

Природные соединения **кремния,** или силиция (все — диоксид кремния), известны очень давно: это горный хрусталь, или кварц, и драгоценные камни, также представляющие собой кварц, но окрашенный в разные цвета, — аметист, дымчатый кварц, топаз, оникс и др.

В 1811 г. во Франции Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Ж. Тенар, нагревая тетрафторид кремния с калием, получили аморфный кремний:

$$SiF_4 + 4K = Si + 4KF.$$

Однако они не знали тогда, что им удалось открыть новый элемент. Лишь в 1823 г. швед Й. Я. Берцелиус при нагревании гексафторосиликата калия с калием получил тот же продукт и установил, что получил простое вещество — кремний:

$$K_2[SiF_6] + 4K = Si + 6KF.$$

Кристаллический кремний в 1855 г. получил французский химик А. Э. Сент-Клер Девиль. Название «силиций» было предложено Берцелиусом. Оно происходит от слова «силика» — «кремнезем», которое в свою очередь связано с латинским «силекс» — «крепкий», «кремень». Русское название «кремний» происходит от древнеславянских слов «кремень» — название камня, «крепкий» «кресати» («ударять железом о кремень для получения искр») и др.

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал существование элемента-аналога кремния — **экасилиция**. В 1885 г. немецкий ученый К. А. Винклер, исследуя образцы минерала аргиродита, обнаружил неизвестный элемент. В начале 1886 г. Винклеру удалось выделить соли этого элемента и получить некоторое количество простого вещества. В первом сообщении о своем открытии Винклер предположил, что новый элемент является аналогом Sb и As. Позже было установлено, что этот элемент — экасилиций, предсказанный Менделеевым. Винклер предполагал назвать его «нептунием», имея в виду, что история его открытия сходна с историей открытия планеты Нептун, предсказанной У. Ж. Ж. Леверье. Однако выяснилось, что имя нептуний уже присвоено одному ложно открытому элементу, и Винклер переименовал открытый им элемент в **германий** в честь своей родины. Винклера Менделеев считал одним из «укрепителей» Периодического закона.

Олово — один из семи металлов, известных с древности. Бронзу (сплав меди и олова) применяли уже в III тысячелетии до н. э.: из нее делали орудия труда. В средние века олово широко использовали для изготовления посуды и различной домашней утвари. Это объясняется, по-видимому, тем, что олово легко получается из природного соединения SnO_2 при нагревании его с углем.

В большинстве стран древнего мира не было богатых оловянных руд. Поэтому олово ввозили из Испании, из Персии, с Кавказа, при этом его нередко не могли отличить от свинца. Латинское название «станнум» связано с санскритским «stha» — «стоять», «стойко держаться» или «sthavan» — «прочно», «стойко».

Считают, что слово «олово» имеет функциональное происхождение. У древних славян существовал хмельной напиток из ячменя и жита, называющийся «оловина» или «ол». Так как еще у римлян сосуды для хранения и созревания вина делались из свинца, можно предположить, что оловом называли материал (свинец) для изготовления сосудов, предназначенных для хранения оловины. Вместе с тем слово «олово» стоит также в связи с названием другой жидкости — масла (oleum).

Свинец, как и олово, является одним из семи металлов древности. Наличие собственных минералов Sn и Pb, а также легкость их восстановления углеродом (в костре) до металла — основная причина того, что олово и свинец были издавна известны человечеству. О свинце знали еще в Древнем Египте. Из него изготавливали статуи богов и царей, печати, большие кирпичи (чушки), различные предметы быта. Из свинца делали бронзу, таблички для письма острым твердым предметом, позже римляне изготавливали из свинца трубы для водопровода. В древности свинец сопоставлялся с планетой Сатурн и часто именовался «сатурном». Вплоть до XVII в. свинец нередко путали с оловом. Происхождение слов «плюмбум» и «свинец» достоверно не известно.

14.2. Простые вещества

Простые вещества, образованные элементами 14-й группы ПС (табл. 14.4), радикально изменяют свои свойства при переходе от легких к тяжелым электронным аналогам. Так, если простые вещества углерод, кремний и германий имеют свойства неметаллов, то олово и свинец — типичные металлы. Такая смена свойств происходит несмотря на аналогию в строении внешних электронных оболочек этих элементов. Объясняется это уменьшением прочности ковалентных связей при перемещении по 14-й группе сверху вниз в связи с ростом радиуса атомов и повышением деформируемости электронных оболочек атомов.

14.2.1. Углерод

Простое вещество — углерод — может существовать в нескольких формах: **алмаз, графит, карбин, аморфный углерод.** Эти модификации углерода, как и обнаруженные в последнее время **фуллерены** и **лонсдейлит**, являются аллотропными.

Аллотропия — существование химического элемента в виде нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам, которое может быть обусловлено образованием молекул с различным числом атомов (например, O_2 и O_3 для кислорода) или разной структурой кристаллов. В последнем случае аллотропия является разновидностью **полиморфизма** — способности кристаллических веществ существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами. Поэтому модификации углерода обычно называют полиморфными.

Таблица 14.4 **Свойства простых веществ, образованных элементами 14-й группы ПС**

Э	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура	Плотность, г/см^3	E^0 ($Э^{n+}/Э^0$), В
$C_{алмаз}$	>3300 (субл.)	Тройная точка 3000 °С, 12,4 МПа	Кубическая система, тип алмаза	3,5	+0,475 (CO_3^{2-}/C)
$C_{графит}$	Алмаз переходит в графит при 1800 °С	Тройная точка 4492 °С, 10,5 МПа	Гексагональная слоистая структура	2,22	
Si	1420	3280	Кубическая система, структура алмаза	2,33	−0,455 (SiO_3^{2-}/Si)
Ge	945	2850	Структура алмаза	5,35	−0,13 (H_2GeO_3/Ge), 0,0 (Ge^{2+}/Ge)
Sn			α-Олово (ниже 13,2 °С), структура алмаза	5,75	0,01 (Sn^{4+}/Sn), −0,136 (Sn^{2+}/Sn)
			β-Олово (до 161°С), тетрагональная структура,	6,55	
	232	2620	γ-Олово (выше 161 °С), ромбическая модификация	7,28	
Pb	327	1740	КПУ	11,334	+0,784 (Pb^{4+}/Pb), −0,126 (Pb^{2+}/Pb)

Алмаз характеризуется очень высокой прочностью кристаллической структуры (см. табл. 14.4). Его твердость уникальна — равна 10 по шкале Мооса, температура сублимации и плавления выше 3000 °С. Алмаз имеет плотность 3,5, высокий коэффициент преломления. Особые физические свойства — уникальные твердость и преломляющая способность — делают его незаменимым при решении многих технических задач (изготовление режущих устройств, использование в качестве абразивных материалов), а также переводят алмаз в разряд драгоценных камней.

Как уже отмечалось, каждый атом углерода в силу особенностей его электронного строения может образовать четыре ковалентные двухэлектронные связи с подходящими партнерами, например, с элементами-неметаллами, в том числе с другими атомами углерода. Именно такая структура характерна для алмаза: каждый атом углерода образует двухэлектронные связи с четырьмя атомами углерода, находящимися в вершинах тетраэдра (рис

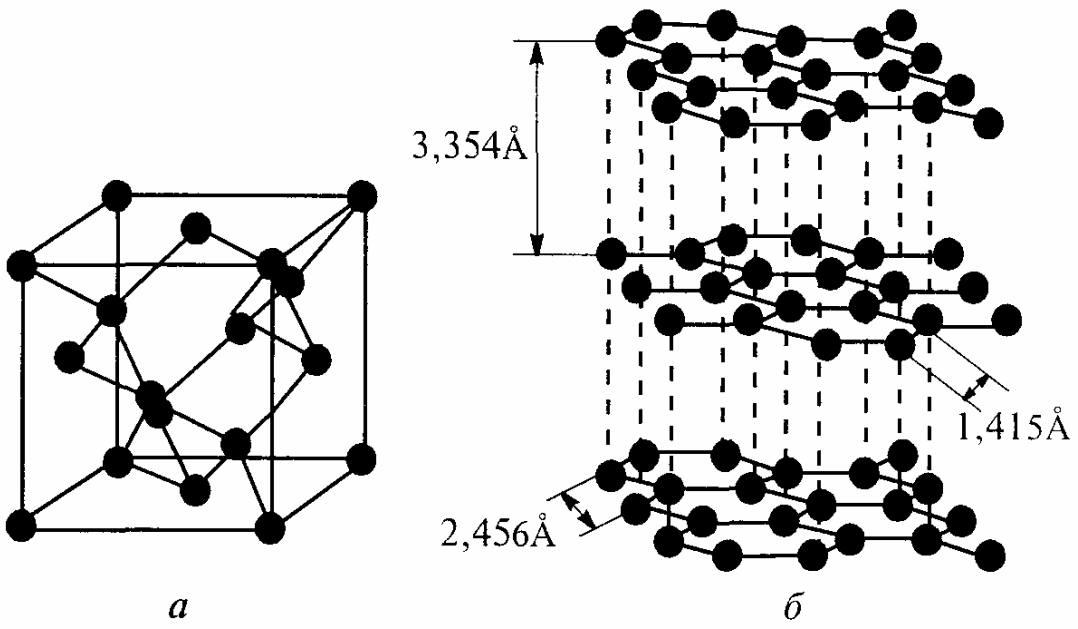


Рис. 14.1. Строение алмаза (*а*) и графита (*б*)

14.1, *а*). Такое распределение электронной плотности чрезвычайно энергетически выгодно, поскольку достигается минимальное отталкивание между валентными электронами, и система оказывается поэтому в глубокой «потенциальной яме», что придает ей большую устойчивость. В результате возникает кристаллическая каркасная структура атомного типа. Благодаря высокосимметричной атомной структуре (гранецентрированной кубической), алмаз характеризуется очень высокой $T_{пл}$, тогда как его сосед по периоду азот образует молекулярную структуру, которой свойственно слабое межмолекулярное взаимодействие и соответственно низкая $T_{пл}$ (см. табл. 15.1).

Углерод в парáх при температуре выше 3000 °С образует молекулы C_2, аналогичные N_2, O_2, F_2 и т. д. С позиций метода МО молекуле C_2 соответствует энергетическая диаграмма, представленная на рис. 14.2, из которой видно, что в молекуле C_2 все *p*-электроны могут занять только 1π-связывающие орбитали и еще останется вакантная $3\sigma_{св}$-орбиталь. Разрыхляющие $2\pi^*$- и $4\sigma^*$-орбитали свободны, следовательно, эффект связывания в молекуле преобладает над эффектом разрыхления. Однако образование молекулы C=C энергетически менее выгодно, чем образование каждым атомом углерода четырех одинарных связей: у углерода, имеющего (в отличие от атома азота, см. разд. 15.1.2) возможность «распарить» свою 2*s*-электронную пару, одинарная связь Э—Э намного прочнее (E_{C-C} = 346 кДж/моль), чем у азота (E_{N-N} = 167 кДж/моль), для которого предпочтительнее образование молекулы N_2.

Таким образом, именно возможность осуществить правильное тетраэдрическое распределение связей Э—Э в пространстве вокруг каждого атома Э в случае углерода приводит к возникнове-

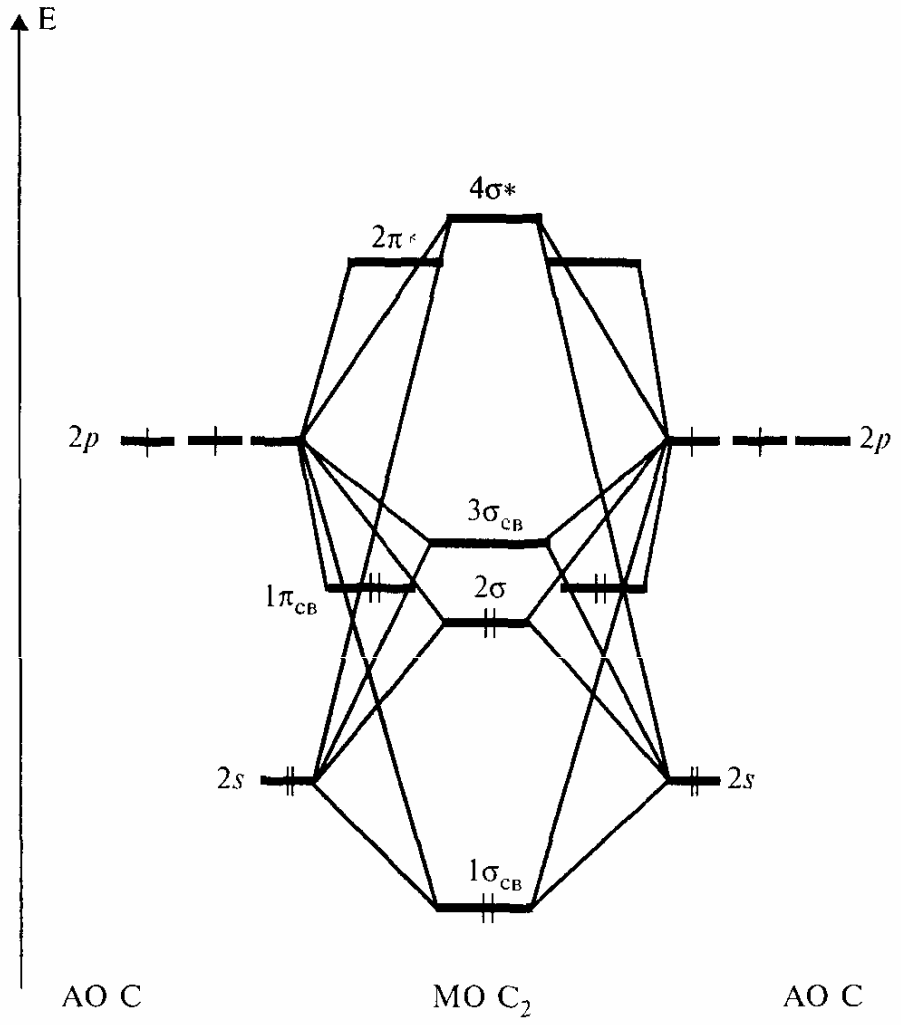


Рис. 14.2. Энергетическая диаграмма МО молекулы C_2

нию необыкновенно прочной одинарной связи. У азота алмазоподобная структура неустойчива.

В алмазе длина связи С—С достаточно мала (1,54 Å), но еще короче (1,42 Å) расстояния между атомами углерода в слоях **графита,** состоящих из плоских шестичленных углеродных циклов (рис. 14.1, *б*). Однако между слоями графита, расположенными параллельно друг к другу, расстояния настолько велики (3,35 Å), что это равноценно отсутствию взаимодействия между ними.

Слоистое строение графита делает возможным образование **интеркаллятов (графитидов)**, которые представляют собой продукты внедрения различных веществ между слоями графита. О соединениях графита со щелочными металлами речь шла в гл. 1. К такому внедрению способны галогены, а также некоторые сложные соединения. Размещаясь между слоями графита, интеркаллированные соединения существенно изменяют свои свойства. Металлы, например, кардинально увеличивают свою электропроводность. Кроме того, принципиально возрастает анизотропия распределенных в графите веществ.

Структура графита, как и структура алмаза, обладает большой прочностью, о чем говорит высокая $T_{пл}$ графита. Прочность связей углерод — углерод в графите обусловлена тем, что три орбитали валентных электронов ($2s^1 2p^2$) атомов углерода в графите находятся в состоянии sp^2-гибридизации (это следует из расположения связей С—С в слоях графита под углом 120° друг к другу), а четвертый электрон каждого атома углерода находится на негибридизованной $2p_z$-орбитали, перпендикулярной плоскости слоев графита. Считают, что в каждом из шестичленных циклов, составляющих слои графита, шесть $2p_z$-электронов делокализуются в системе π-связей. При этом из шести атомных орбиталей образуются три связывающие и три разрыхляющие молекулярные орбитали. Три пары электронов занимают три связывающие МО, а три разрыхляющие МО остаются вакантными. Это объясняет прочность структуры графита, а также его квазиметаллические свойства, такие как электро- и теплопроводность (электроны на молекулярных π-орбиталях делокализованы).

При высоком давлении и температуре около 900 °С графит превращается в так называемый **лонсдейлит.** Это гексагональная модификация углерода с кристаллической структурой типа вюрцита (см. разд. 12.3.3**).** Плотность лонсдейлита равна 3,51 г/см^3, т. е. такая же, как у алмаза (см. табл. 14.4). Лонсдейлит найден в метеоритах.

Еще одна интересная модификация углерода — **карбин** — получается путем дегидрирования ацетилена с последующим прокаливанием в условиях окислительного процесса ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$) до 1000 °С. Образуется полимер –С≡С–С≡С–С≡С–, в котором расстояния углерод — углерод еще короче, чем в графите (1,26 Å).

Надо отметить, что чем прочнее связи между атомами углерода в той или иной его модификации, тем меньше выделяется тепла при сгорании образца в кислороде; тепло расходуется на разрыв связей углерод—углерод. Так, при сгорании алмаза в атмосфере кислорода образуется CO_2 и выделяется 395 кДж/моль. Теплота сгорания графита составляет 393, карбина — 356 кДж/моль. Наименее прочные связи между атомами углерода у так называемого **аморфного углерода,** поэтому теплота сгорания здесь максимальная (407 кДж/моль). Если графит и алмаз имеют упорядоченную структуру и очень высокие и сходные прочности связей, то в аморфном углероде (предполагают, что это очень мелкодисперсный графит) межатомные связи беспорядочные, случайные. Поэтому их легче всего разрушить, и теплота сгорания аморфного углерода по этой причине выше, чем теплота сгорания других модификаций углерода.

Аморфный углерод — самая распространенная и потому одна из наиболее практически важных модификаций углерода, которую можно получить, например, термолизом сложных органических веществ, составляющих древесину. В зависимости от проис-

хождения и способа получения аморфный углерод называют по-разному: березовый, ольховый и костяной уголь и сажа и т. д.

Удельная поверхность образцов аморфного углерода довольно велика (20—30 $м^2/г$): клетки древесины или костного вещества после разложения органической составляющей сохраняют свои очертания в виде ячеек, и это обусловливает большую поверхность аморфного углерода.

Поверхность образцов аморфного углерода можно искусственно увеличить, и этим пользуются на практике Когда во время первой мировой войны появилась необходимость защитить русских солдат от удушливых газов, которые стала применять немецкая армия сначала на Западном, а потом и на Восточном фронте, профессор Московского университета Н.Д. Зелинский предложил очень важный способ активирования угля для противогазов. Технически метод был очень прост· березовый древесный уголь засыпáли в яму, заполненную водой. Уголь пропитывался водой и опускался на дно ямы. Такой намокший уголь выгребали из ямы и без доступа воздуха прокаливали в специальных печах. В процессе обезвоживания внутренняя поверхность угля сильно увеличивалась, достигая 200—300 $м^2/г$ Полученный активированный уголь имел сильно выраженные адсорбционные свойства.

Высокую адсорбционную способность активированного угля можно продемонстрировать экспериментально. В качестве модели удушливого газа удобно использовать пары брома. В колбу, заполненную парами брома, окрашивающими содержимое колбы в бурый цвет, помещают активированный уголь (он и сейчас изготовляется в принципе примерно так же, как предложил Зелинский) и несколько раз встряхивают колбу. Бурая окраска паров брома постепенно слабеет. Затем наступает полное обесцвечивание содержимого колбы: уголь адсорбирует бром. Аналогичный опыт можно поставить с адсорбцией паров NO_2.

Адсорбционные свойства активированного угля проявляются и при контакте его с растворами, содержащими вещества, способные поглощаться. Так, если в водный раствор фуксина внести порцию активированного угля и затем отфильтровать взвесь, раствор потеряет свою окраску· фуксин сорбируется на угле

Проявление поверхностных сил при адсорбции несколько упрощенно можно представить следующим образом. В отличие от атомов углерода, расположенных в толще образца, атомы, находящиеся на его поверхности, не используют полностью свои валентные возможности. Поэтому образцы активированного угля с сильно развитой поверхностью за счет неиспользованных валентных сил способны довольно прочно удерживать (сорбировать) многие вещества из газовой и жидкой фаз.

Фуллерены — одна из форм простого вещества — углерода, обнаруженная в последние десятилетия XX века. Фуллерены состоят из шарообразных (C_{60}) или дынеобразных (C_{70}) полых молекул, поверхность которых выполнена из пяти- и шестиугольников, образованных атомами углерода. Структурный мотив фуллеренов — ряд полиэдрических кластеров C_n, каждый с 12 пятиугольниками и ($n/2 - 10$) шестиугольниками: молекула C_{60} содержит 12 пяти- и 20 шестиугольников, молекула C_{70} — 25 шестиугольников.

Название «фуллерен» происходит от фамилии американского инженера Р. Б. Фуллера, разработавшего задолго до открытия фуллеренов конструкцию куполообразных крыш, составленных из 5- и 6-угольников.

Природа химической связи в фуллеренах изучается. При растворении фуллеренов в бензоле получается раствор малинового цвета, испаряя который в вакууме, получают желтые кристаллы (ГЦК), по пластичности напоминающие графит. Взаимодействием C_{60} с ЩМ получают **«фуллериды»,** например, K_3C_{60}, обладающие свойствами сверхпроводников. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет для K_3C_{60} 18K, а для фуллеридов Rb и Cs 43K. Описаны продукты присоединения к фуллеренам галогенов, фосфора, NO_2. Получены гидриды $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}H_{60}$.

Углерод химически инертен, особенно в форме алмаза. Более реакционноспособны графит и аморфный углерод. Углерод лишь со фтором реагирует при обычной температуре. Особенно энергично взаимодействие протекает в случае аморфного углерода. Такие неметаллы, как O_2, H_2, S и др., вступают в реакцию с углеродом только при нагревании:

$$C + O_2 \xrightarrow{>600^\circ C} CO_2,\quad 2C + 2H_2 \xrightarrow{>1400^\circ C} C_2H_4 \text{ (этилен)},$$

$$2C + H_2 \xrightarrow{>1500^\circ C} C_2H_2 \text{ (ацетилен)},\quad C + S_2 \xrightarrow{900^\circ C} CS_2 \text{ (сероуглерод)}.$$

В отличие от фтора, хлор и его тяжелые аналоги непосредственно с углеродом не взаимодействуют. Галогенопроизводные углерода (см. разд. 14.3.2.1) получают не прямым синтезом, а галогенированием водородных соединений углерода и другими «обходными» путями.

С большинством металлов углерод при нагревании образует бинарные соединения – карбиды (Fe_3C, Al_4C_3, Cr_3C_2 и др., см. разд. 14.3.3.1).

Горячей азотной кислотой графит окисляется до меллитовой (бензолгексакарбоновой) кислоты $C_6(COOH)_6$:

$$12C + 18HNO_3 = C_6(COOH)_6 + 18NO_2 + 6H_2O.$$

Все модификации углерода в настоящее время можно **получить** искусственно.

Так, при термическом разложении органических веществ образуется очень важный продукт — так называемый «технический углерод». Это **сажа, представляющая собой тонкодисперсный аморфный углерод.** Сажу получают на больших заводских установках, пропуская природный газ или пары тяжелых углеводородов через раскаленные трубы. При этом образуется углерод (сажа) и водород (как продукт термической диссоциации углеводорода). Разработан и плазмохимический способ приготовления сажи. Около 90 % сажи используется как наполнитель резины и пластмасс. Остальное количество расходуется при получении типографских красок,

копировальных средств, а также для изготовления сухих электрических элементов и в химической технологии.

Графит найден в природе, однако он все же минералогическая редкость, поэтому в промышленности используют **искусственный графит,** полученный путем термической обработки сажи. Сажу прессуют под гидравлическим прессом — получаются хлопья, которые затем прокаливают в электропечах при 1500—2000 °С. При этом аморфный углерод кристаллизуется и образуется искусственный графит. Графит имеет важное значение для электротехнической промышленности (материал для изготовления электродов, трущихся частей динамомашин), в химической и атомной промышленности (материал для изготовления тиглей, замедлитель нейтронов и др.).

Искусственные алмазы получают из графита при высоких температуре (~1500 °С) и давлении (~2000 атм). Нагревание достигается пропусканием через графит (или его раствор в расплавленном металле) очень сильного электрического импульса. Для увеличения электропроводности графита в него предварительно добавляют катализаторы. В камере для синтеза алмазов очень быстро возникает высокое давление и происходит нечто вроде взрыва. При этом графит превращается в мелкие (0,1—0,2 мм) кристаллы алмаза, вполне пригодные для использования в технике в качестве сверхтвердого материала. При действии на фуллерен C_{60} высокого давления он немедленно превращается в поликристаллический алмаз.

Фуллерены получают, испаряя графит в атмосфере гелия под действием энергии лазерного излучения или пропуская ток гелия между графитовыми электродами, работающими в режиме вольтовой дуги.

14.2.2. Кремний

В отличие от углерода, который встречается в природе в виде простых веществ (алмаз, графит, аморфный углерод), кремний как простое вещество получают только искусственно из его сложных природных соединений. В зависимости от условий синтеза выделяют образцы кремния, различающиеся по внешнему виду и свойствам. Так называемый **аморфный кремний** представляет собой бурый порошок; **монокристаллический кремний** имеет металлоподобный вид (черно-серый материал с металлическим блеском). Раньше эти две формы рассматривались как различные модификации кремния. В действительности их кристаллическая структура одинакова. Различие во внешнем виде и химической активности вызвано размером частиц, состоянием поверхности и содержанием примесей, главным образом SiO_2. Повышенная реакционная спо-

собность порошкообразного (аморфного) кремния обусловлена его высокой дисперсностью.

Кристаллический кремний хорошо проводит тепло. *Электропроводность кремния при нагревании повышается, что характерно для полупроводников.* Электропроводность расплава примерно в 29 раз выше, чем у твердого кремния.

Плавление Si сопровождается увеличением плотности (приблизительно на 9 %), т. е. кремний в этом отношении подобен воде (см. разд. 1.3.1.1). Твердость кристаллического кремния велика — 7 единиц по Моосу, но он хрупок. Как и алмаз, кремний тугоплавок (см. табл. 14.4), кристаллизуется в кубической системе, образуя структуру типа алмаза: осуществляется sp^3-гибридизация валентных орбиталей кремния. Из-за частичной делокализации связи Si—Si (длина связи 2,35 Å) эта модификация кремния имеет темно-серую окраску и металлический блеск.

При очень высоком давлении можно получить более плотную модификацию кремния (плотность 2,55 по сравнению с 2,33 г/см^3 для обычного кремния), ее кубическая структура состоит из искаженных тетраэдров $[Si_4]$ с длинами связей Si—Si, равными 2,30 и 2,39 Å. Известна также гексагональная модификация кремния (структура типа вюрцита), но она неустойчива.

Для кремния, как и для углерода, в паре возможно образование двухатомных молекул. При переходе в твердую фазу они разрушаются с образованием алмазоподобной структуры.

Кристаллический кремний химически довольно инертен, однако чем выше дисперсность кремния, тем ниже температура взаимодействия его с другими веществами. Мелкодисперсный кремний реагирует со фтором при обычных условиях, тогда как хлором и кислородом кремний окисляется только в температурном интервале 400—600 °С (в зависимости от дисперсности) с образованием соответственно $SiCl_4$ и SiO_2. С азотом кремний вступает в реакцию при 1000 °С, а с углеродом и бором — при 2000 °С, образуя нитриды SiN и Si_3N_4, карбид SiC и бориды кремния B_3Si и B_6Si соответственно (см. табл. 14.2). Пары́ серы реагируют с Si при 600 °С (образуется SiS_2), а пары́ фосфора — при 1000 °С (образуется SiP).

Тонкодисперсный кремний взаимодействует с пара́ми воды при температуре светло-красного каления, выделяя водород и образуя диоксид кремния. При температуре электрической дуги кремний соединяется с водородом, давая кремневодороды (силаны), состав которых отвечает формуле Si_nH_{2n+2}. Кремний растворим во многих расплавленных металлах, причем с некоторыми из них (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag и др.) химически не взаимодействует, а с другими (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi и т. д.) образует силициды.

В вакууме при температуре около 1450 °С расплавленный кремний реагирует с шамотовым и циркониевым огнеупором, а также

с некоторыми оксидами металлов (например, MgO), восстанавливая металл и образуя газообразный монооксид SiO (см. разд. 14.3.1.1).

При нагревании газообразный фтороводород взаимодействует с кремнием:

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2\uparrow.$$

Выше 300 °С на мелкораздробленный кремний начинает действовать хлороводород, а выше 500 °С — бромоводород. В обоих случаях образуется смесь водорода с SiX_4 и галогенсиланами ($SiHX_3$, SiH_2X_2, SiH_3X).

Минеральные кислоты на кремний при обычных условиях не действуют. Растворяется он лишь в смеси HF и концентрированной HNO_3:

$$Si + 4HNO_3 + 6HF = H_2[SiF_6] + 4NO_2 + 4H_2O.$$

Вероятно, растворение происходит потому, что окисляющее действие HNO_3 «подкрепляется» образованием устойчивого комплексного иона $[SiF_6]^{2-}$.

Водные растворы щелочей растворяют кремний, переводя его в соли кремниевой кислоты с выделением водорода:

$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow.$$

Для взаимодействия кремния со щелочами достаточна концентрация OH-ионов, возникающая в воде в результате гидролиза стекла, протекающего при хранении воды в стеклянной посуде.

Кремний получают в больших количествах, восстанавливая SiO_2 коксом, древесным углем в электрической печи (температура около 1900 °С):

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si.$$

В реакцию вводят избыток SiO_2 для предотвращения образования карбида кремния:

$$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO.$$

Чистота полученного таким способом Si не превышает 99 %. Кремний этой марки применяется в металлургии (для так называемой силикотермии). Продукт, называемый в технике «чистым кремнием», или «металлическим кремнием», содержит обычно от 2 до 5 % железа.

В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si.$$

Реакция инициируется поджиганием смеси тонко измельченных реагентов и сопровождается образованием высоко реакционноспособной формы кремния. Для очистки от MgO, примеси Mg_2Si и непрореагировавшего SiO_2 получившийся спек обрабатывают соляной и плавиковой кислотами. При этом кремний выделяют в виде коричневого порошка. Перекристаллизацией из расплава металлов (Zn, Al и др.) его переводят в кристаллическое состояние (серые твердые кристаллы кремния, обладающие значительной хрупкостью). Очень чистый кремний получают восстановлением $SiCl_4$ или $SiHCl_3$ цинком или магнием.

Наиболее чистый мелкодисперсный кристаллический кремний (для изготовления полупроводниковых материалов) получают восстановлением $SiCl_4$ и $SiBr_4$ водородом или термическим разложением SiI_4, монохлорида кремния $(SiCl)_x$ и моносилана SiH_4 (см. разд. 14.3.2.2 и 14.3.3.2).

Монокристаллы кремния для микроэлектроники выращивают методом вертикальной зонной плавки. Их получают в виде стержней, длина которых достигает 24—45 см, а диаметр составляет 2,5—5 см.

Производство полупроводниковых приборов — важная сфера **применения кремния**. Его использует в радиоэлектронике, телемеханике, телеуправлении, в электронных счетно-решающих устройствах, служащих для преобразования световой энергии в электрическую, в выпрямителях переменного тока и т. д.

Полупроводниковые характеристики кремния в значительной степени определяются присутствием в нем ничтожно малых химических примесей и наличием дефектов кристаллической структуры. Изготовление полупроводника сводится к созданию в его кристалле областей с проводимостью *p*- и *n*-типов и заданного содержания примесей.

14.2.3. Германий

Германий — тугоплавкое вещество (см. табл. 14.4) серебристо-белого цвета, похожее на металл, очень твердое и хрупкое, что делает невозможной его механическую обработку. Германий в твердом виде имеет структуру алмаза. В жидком состоянии происходит более плотная упаковка атомов, поэтому при плавлении германия плотность его увеличивается.

Монокристаллические образцы германия имеют металлический блеск, и в этом состоянии его можно назвать «металлическим». В химическом отношении германий активен, реагирует с большинством окислителей.

По химическим свойствам германий очень похож на кремний, хотя полупроводниковые свойства германия и кремния существенно различаются: ширина запрещенной зоны (ΔE) для германия

(0,78) намного уже, чем для кремния (1,12) и особенно для углерода (5,78 эВ). Это свидетельствует о еще большем отклонении свойств германия от свойств диэлектрика, чем это было у кремния, и о существенном (по сравнению с кремнием) приближении свойств германия к свойствам металла (у олова $\Delta E = 0{,}08$ эВ).

Германий имеет очень высокое удельное сопротивление (в противоположность типичным металлам), которое уменьшается с ростом температуры. Электропроводность германия может быть двоякой – электронной (*n*-тип) и дырочной (*p*-тип), причем тип проводимости определяется качеством присутствующих в германии примесей, а величина – их количеством.

Стандартный ОВП германия $E^0(Ge^{2+}/Ge^0)$ равен нулю (см. табл. 14.4), поэтому металлический германий не взаимодействует с водой и разбавленными кислотами. Плавиковая и концентрированная серная кислоты действуют на него при нагревании, концентрированная азотная кислота – при обычной температуре:

$$Ge + 4H_2SO_{4,конц} \overset{t^\circ}{=} Ge(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O,$$

$$Ge + 6HF = H_2[GeF_6] + 2H_2\uparrow,$$

$$Ge + 4HNO_{3,конц} = GeO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Германий легко растворяется в царской водке:

$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl = 3GeCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

С растворами щелочей германий взаимодействует лишь в присутствии окислителей:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6].$$

При комнатной температуре германий на воздухе не окисляется, выше 700 °С начинает взаимодействовать с кислородом воздуха, а выше $T_{пл}$ сгорает в кислороде с образованием GeO_2.

При нагревании германий легко соединяется с галогенами и серой, образуя тетрагалогениды общей формулы GeX_4 и дисульфид GeS_2, с водородом, азотом и углеродом он не взаимодействует.

Технологический процесс **получения германия** делится на два этапа: обогащение германиевого сырья и выделение из концентрата германия высокой чистоты.

Обогащение сырья осуществляют, например, хлорированием концентрата при 300—350 °С или разложением концентрата смесью азотной и серной кислот, а также действием концентрированного раствора едкого натра с последующей обработкой азотной кислотой. В первом случае сразу получают $GeCl_4$, в двух последних — сначала выделяют оксид GeO_2, который затем переводят в $GeCl_4$ растворением в соляной кислоте.

Чтобы получить германий высокой чистоты из тетрахлорида, летучий $GeCl_4$ подвергают очистке, комбинируя методы дистилляции и экстракции. Полученный в результате гидролиза очищенного $GeCl_4$ оксид GeO_2 высушивают в вакууме и восстанавливают водородом при 600—675 °С. По окончании восстановления температуру повышают до 1000—1100 °С для сплавления порошка германия; водород при этом заменяют благородным газом, так как водород растворим в расплавленном германии. Инертность германия к углероду позволяет использовать для плавки германия графитовые тигли. Расплавленный германий поглощает водород (до 0,2 мл водорода на 1г Ge). Однако соединения германия с водородом **(германы)** при этом не образуются: их синтезируют косвенным путем.

Полученный из $GeCl_4$ германий оказывается недостаточно чистым для использования его в качестве полупроводника, поэтому его подвергают очистке методом зонной плавки, после чего германий обычно содержит примеси порядка 10^{-6}—10^{-7} %.

Германий полупроводниковой чистоты можно получать и термолизом летучего гидрида германия — моногермана GeH_4, который синтезируют действием соляной кислоты на германиды. Например:

$$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4\uparrow + 2MgCl_2.$$

Это упрощенная схема процесса. В действительности реакция идет намного сложнее: как и в случае силанов и боранов (см разд. 14.3.3.2 и 13.3.3.1), получается смесь гидридов, которую затем фракционируют. Выделенный из смеси гидридов моногерман подвергают термолизу и получают **германий сверхвысокой чистоты**:

$$GeH_4 \overset{t^\circ}{=} Ge + 2H_2\uparrow.$$

Наличие у германия двух типов проводимости обусловливает его **применение** в качестве полупроводника в электронике и радиотехнике (транзисторы).

Тонкие пленки германия, нанесенные на стекло, применяются в качестве сопротивлений в радарных установках. Из монокристаллов германия изготавливают линзы для приборов ИК-оптики. Сплавы германия со многими металлами, обладающими полупроводниковыми свойствами, используются для изготовления кристаллических детекторов.

14.2.4. Олово

Олово при обычных условиях — серебристо-белый блестящий низкоплавкий металл (см. табл. 14.4) с большой ковкостью.

Известны три кристаллические модификации олова: α, β и Υ.

Взаимное превращение α-Sn ⇄ β-Sn протекает с очень малой скоростью; переход β-Sn → α-Sn ускоряется при низких температурах и особенно быстро осуществляется в присутствии некоторого количества α-Sn, частицы которого действуют как центры кристаллизации. Этот переход приводит к разрушению изделий из олова в условиях низких температур (так называемая **оловянная чума** — при понижении температуры ниже определенного предела оловянные миски, ложки и даже пуговицы на обмундировании солдат, в прежние времена также изготовлявшиеся из олова, рассыпались в порошок, что вызывало серьезные трудности в армейской жизни. То же происходило иногда в практике полярных экспедиций).

При обычных условиях олово устойчиво к действию воды и воздуха. При нагревании оно окисляется кислородом воздуха и выше $T_{пл}$ горит на воздухе с образованием SnO_2. С хлором и бромом олово взаимодействует при обычной температуре, давая SnX_4, при нагревании — с иодом, серой, селеном, теллуром, фосфором; с азотом непосредственно не соединяется. Водяной пар действует на олово так же, как на железо (железо-паровой способ получения водорода, см. разд. 1.2.1):

$$Sn + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2\uparrow.$$

В ряду напряжений металлов олово располагается непосредственно перед водородом, поэтому оно вытесняет водород из кислот, но из разбавленных растворов — очень медленно:

$$Sn + 3HCl_{конц} + 3H_2O = H[SnCl_3(OH_2)_3] + H_2\uparrow.$$

Концентрированная серная кислота окисляет олово до Sn^{IV}:

$$Sn + 4H_2SO_{4конц} \overset{t^\circ}{=} Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Разбавленная азотная кислота переводит олово в нитрат олова(II), а более концентрированная (>30 %) — окисляет олово до β-оловянной кислоты, которую следует рассматривать как гидратированный диоксид олова $SnO_2 \cdot nH_2O$:

$$4Sn + 10HNO_{3,\ 3\ \%\text{-я}} = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

$$3Sn + 4HNO_{3,\ \sim 30\ \%\text{-я}} = 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O,$$

$$Sn + 4HNO_{3,\ >60\ \%\text{-я}} = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O.$$

Поскольку олово — амфотерный металл и стоит левее водорода, оно взаимодействует (медленно) с растворами щелочей с выделением водорода:

$$Sn + 4NaOH + 2H_2O = Na_4[Sn(OH)_6] + H_2\uparrow.$$

Олово легко **образует сплавы** с большинством металлов.

Сырьем для **получения олова** служит минерал касситерит SnO_2 (содержание олова от 67 до 75 %). Обычно касситерит содержит примеси — медь, цинк, свинец, мышьяк, сурьму, висмут, железо, серу.

Для удаления примесей руду подвергают обогащению гравитационным способом, затем обжигу, при котором сульфиды железа, меди, мышьяка и висмута превращаются в оксиды, причем серу удаляют в виде SO_2. После этого методом магнитной сепарации удаляют железо, а с помощью флотации — невыгоревшие сульфиды. Обработка концентрата соляной кислотой позволяет перевести в раствор висмут в виде $BiCl_3$. Следующей и основной стадией процесса является плавка в отражательной печи при 1000—1400 °С, при этом происходит восстановление SnO_2 с образованием так называемого **чернового олова:**

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Для рафинирования чернового олова его спекают с добавками серы (*для удаления меди*), *углерода* (*для удаления железа*) и *алюминия* (для удаления мышьяка и висмута). Примеси собираются на поверхности расплава в виде шлака, который удаляется.

Для получения более чистого металла его подвергают электролитической очистке. **Олово особой чистоты** для полупроводниковой техники получают обычно методом зонной плавки.

Благодаря химической инертности металлическое **олово** в больших количествах **используют** для лужения с целью предохранения железа от ржавления («**белая жесть**»). Но при повреждении луженой поверхности коррозии подвергается в первую очередь более активное железо (см. разд. 8—10.6.5).

Олово входит в состав многих широко известных практически важных сплавов: бронза (Sn + Cu), баббиты (Sn + Sb и Cu); типографские сплавы (Sn + Sb + Pb); припои (30%—70% Sn; 70%—30% Pb). Кроме того, α-Sn, а также $CdSnAs_2$, SnTe используют в качестве полупроводников.

14.2.5. Свинец

Свинец — металл серого цвета с синеватым оттенком, блестящий на поверхности свежего среза, легкоплавкий (см. табл. 14.4), очень мягкий, ковкий и пластичный. Свинец легко режется ножом, прокатывается в листы и проволоку, но из-за малой прочности на разрыв очень тонкую проволоку изготовить нельзя. Структура свинца — кубическая гранецентрированная.

Свинец реагирует с кислородом воздуха уже при комнатной температуре, поэтому обычно покрыт синевато-серой пленкой оксида, которая препятствует его дальнейшему окислению. С по-

вышением температуры окисление идет быстрее. При нагревании свинец реагирует также с галогенами, серой, селеном и теллуром, образуя PbX_2, PbS, PbSe, PbTe.

В ряду напряжений металлов свинец стоит непосредственно перед водородом, поэтому в разбавленных соляной и серной кислотах он практически не растворяется. Растворение свинца в этих кислотах даже средней концентрации к тому же затруднено малой растворимостью хлорида и сульфата свинца, что используется, например, в работе аккумуляторов.

Легко растворяется свинец только в уксусной кислоте (в присутствии кислорода или воздуха):

$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 = 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

и в разбавленной азотной кислоте:

$$3Pb + 8HNO_{3,\ 30\ \%\text{-я}} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

концентрированная азотная кислота пассивирует свинец.

Свинец растворяется также, хотя и медленно, в растворах щелочей:

$$Pb + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Свинец получают из сульфидных руд, которые содержат очень ценные примеси соединений меди и драгоценных металлов. Руду измельчают и обогащают (флотация, гравитационное обогащение), затем подвергают окислительному обжигу для переведения сульфида свинца в оксиды. При окислении PbS выделяется тепло, благодаря чему происходит сплавление шихты. Шихту смешивают с коксом и плавят в шахтной печи при 1500 °С; при этом оксиды свинца восстанавливаются до металла. Таким образом получают **черновой свинец,** который содержит медь, золото, серебро, висмут, а также **штейн** (сплав сульфидов меди, свинца, железа и благородных металлов) и **шлак** (сплав оксидов элементов-неметаллов, обычно содержащих примесь цинка).

Штейн и шлаки используют для получения меди и цинка, а черновой свинец подвергают очистке, прежде всего от меди, добавлением серы, в результате чего медь удаляется в виде сульфида. Затем перекачивают свинец через слой расплавленной щелочи и поваренной соли с примесью селитры: при этом удаляются мышьяк, сурьма и олово, которые переходят в щелочной плав в виде арсенатов, антимонатов и станнатов (см. разд. 15.3.1.6, 15.3.1.8 и 14.3.1.2).

Отделение от свинца благородных металлов осуществляется путем добавления к расплаву свинца цинка, образующего с серебром и золотом интерметаллические соединения, которые имеют плотность, меньшую, чем у свинца, и всплывают на поверхность

расплава, откуда их удаляют в виде так называемой «серебристой пены». Ее перерабатывают для извлечения серебра, золота с последующей регенерацией цинка и свинца (см. разд. 11.5.2).

От избытка цинка свинец очищают вакуумной перегонкой, а от примеси висмута — путем добавления свинцово-кальциевой лигатуры (сплава) и сурьмы.

Очищенный таким образом свинец для еще более глубокой очистки подвергают электролитическому рафинированию.

Большое количество свинца (до 1/3 всего выплавляемого металла) **используется** в производстве аккумуляторов. Кроме того, благодаря коррозионной стойкости свинец применяют для изготовления реакционных сосудов и камер в химической промышленности. Чаще всего свинцовые сосуды используют в производстве серной кислоты камерным и контактным способом, при получении нитроглицерина, а также как емкости для фосфорной и плавиковой кислот.

Пластичность и мягкость свинца позволяют использовать его в качестве оболочки для электрических кабелей. Широко применяются сплавы свинца, особенно легкоплавкие (припои, баббиты, типографские и подшипниковые сплавы). В виде металла и свинцового стекла (~80 % Pb) свинец используют для защиты от гамма- и рентгеновских лучей. Важной областью применения металлического свинца все еще остается изготовление из него тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ (см разд. 14.5), используемого в качестве антидетонатора в бензинах, а также получение азида свинца, применяемого в качестве инициирующего взрывчатого вещества.

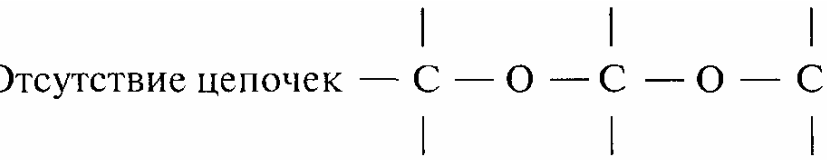
14.3. Сложные соединения элементов 14-й группы

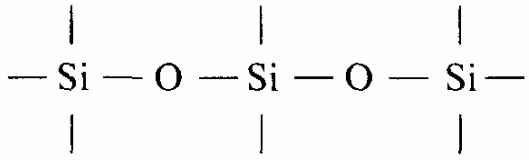
14.3.1. Кислородные соединения

Анализ свойств и строения кислородных соединений — главный способ сравнительной оценки химических свойств элементов. Это связано не только с максимальной распространенностью и высокой химической активностью кислорода, но и с тем, что кислородные соединения различных элементов четко ранжируются по типу химической связи (ионная — ковалентная), что облегчает классификацию и сопоставление свойств элементов — членов той или иной группы ПС.

14.3.1.1. Оксиды

Принципиальной особенностью диоксидов элементов 14-й группы является переход от молекулярной структуры CO_2 к полимерной по существу структуре диоксидов остальных элементов группы (табл. 14.5).

Отсутствие цепочек  в углекислом газе (и солях угольной кислоты) в отличие от кремнезема SiO_2 и силикатов, содержащих необыкновенно прочные бесконечные цепочки



объясняется значительной энергетической выгодой, достигаемой при образовании углеродом кратных ковалентных связей с кислородом в оксиде O=C=O, имеющем молекулярную структуру. Такой вариант для кремния и его тяжелых аналогов, напротив, менее предпочтителен, чем образование в значительной мере (на ~50 %) ионных связей Э—О в бесконечных цепочках, слоях и каркасах соответствующих оксидов.

Переходу к ионному типу связи с кислородом у кремния и элементов подгруппы германия способствует увеличение разницы в значениях электроотрицательности кислорода (3,5) и элементов 14-й группы ПС при продвижении по ряду C—Pb (см. табл. 14.1). Кроме того, в том же ряду понижается прочность ковалентных связей Э—О из-за уменьшения перекрывания АО атомов-партнеров по связи.

Таблица 14.5 **Некоторые свойства диоксидов элементов 14-й группы**

$ЭO_2$	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	Цвет оксида
CO_2	−56,6 (5 атм)	−78,5, 1 атм (возгонка)	Молекулярная, линейная (газ), ГЦК (к)	−393,5(г)	Бесцветный
SiO_2	1728	2590	Каркас из правильных тетраэдров (α-кварц)	−908,3	Бесцветный
GeO_2	1116 (α-)	1200	Гексагональная, тип α-кварца	−554,7	Бесцветный
	1086 (β-)		Тетрагональная, тип рутила		Бесцветный
SnO_2	1630	1800 (возг.)	Тип рутила	−580,8	Бесцветный
PbO_2	220 (α-) (разл.)	Разлагается	Ромбическая, ГПУ		Черный
	280 (β-) (разл.)	Разлагается	Тетрагональная, тип рутила	−276,6	Темно-бордовый

Таблица 14.6 **Некоторые свойства монооксидов элементов 14-й группы**

ЭО	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Структура	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Цвет оксида
CO	−205,0	−191,5	Молекулярная (газ)	−110,5(г)	Бесцветный
SiO	>1700 (возгонка)		Молекулярная (газ)	−103,3(г)	Коричневый
GeO	700 (возгонка)		Молекулярная (газ)	−255,2(г)	От желтого и красного до коричневого и черного (при нагревании)
SnO	1040	1425	Тетрагональная, тип α-PbO	−286,0	Сине-черный
PbO	489 (α-форма, «глет») → β	1472	Тетрагональная	−219,3	Красный
	886 (β-форма, «массикот»)	1580	Ромбическая	− 217,9	Желтый

Все элементы 14-й группы образуют **диоксиды $ЭO_2$**, у которых термодинамическая устойчивость и значения $T_{пл}$ растут от C к Si, а затем уменьшаются в ряду SiO_2—GeO_2—SnO_2—PbO_2 (см. табл. 14.5). Напротив, термодинамическая устойчивость **монооксидов ЭО** (табл. 14.6) в ряду Si—Pb возрастает. Это связано прежде всего с увеличением в этом ряду ионного вклада в связь Э—О с ростом размера атомов и уменьшением электроотрицательности, а также с наложением на основную зависимость дополнительного эффекта поляризации, растущего от Ge к Pb (как и у других постпереходных элементов).

Одним из свидетельств роста дополнительных поляризационных взаимодействий при образовании связи Э—О является усиление и углубление окраски оксидов элементов 14-й группы, в частности, диоксидов, от C к Pb.

Оксиды углерода

Углекислый газ CO_2 (или оксид углерода (IV), диоксид углерода, угольный ангидрид, углекислота) — самое обычное кислородное соединение, содержится в атмосфере в количестве 0,03 %. При обычных условиях CO_2 — это газ (см. табл. 14.5), легко сжижаемый: критическая температура CO_2 высокая (31,03 °С), а критическое давление составляет 72,83 атм. Таким образом, можно при обычной температуре, используя только действие повышенного

давления (50 атм.), превратить газообразный углекислый газ в жидкость, а одновременное охлаждение позволяет получить твердый CO_2. Твердый, жидкий и газообразный CO_2 бесцветны. Угольный ангидрид тяжелее воздуха (его молярная масса равна 44) Поэтому, если нужно заполнить какой-либо сосуд углекислым газом, то можно просто «налить» CO_2 в этот сосуд, как воду. Более тяжелый CO_2 при этом количественно вытесняет воздух из стакана, цилиндра и т. д. Этим пользуются экспериментаторы, когда нужно провести какую-либо процедуру в инертной сухой атмосфере. Например, если требуется перегрузить легко гидролизующееся или легко окисляющееся на воздухе вещество из реакционной трубки в ампулу или бюкс, можно «налить» в эксикатор осушенный CO_2 и провести там операцию перегрузки.

Чтобы перелить CO_2 из одного стеклянного цилиндра в другой, заполненный воздухом (химики шутят «переливаем из пустого в порожнее»), нужно убедиться сначала, что первый цилиндр содержит CO_2, а не заполнен воздухом Это легко сделать с помощью горящей лучины опущенная в цилиндр с воздухом лучина продолжает гореть, а в цилиндре с углекислым газом гаснет Теперь можно осторожно перелить CO_2 из первого цилиндра во второй После этои процедуры лучина в первом цилиндре горит, а во втором гаснет, теперь здесь находится CO_2

Можно поставить и другой эффектный опыт, иллюстрирующий способность CO_2 вытеснять более легкий воздух Для этого в цилиндр, заполненный воздухом, помещают стеклянную палочку, по высоте которой сделаны изгибы в форме лесенки На каждой ступени ее прикрепляют небольшую свечку Затем свечки поджигают, они спокойно горят в цилиндре с воздухом Когда в цилиндр опускают газоотводную трубку с CO_2, тяжелый углекислый газ опускается на дно цилиндра Поэтому первой гаснет свечка на нижней ступеньке, а потом последовательно все остальные Таким образом можно проследить, с какой скоростью цилиндр заполняется углекислым газом

Уместно здесь рассказать и о «Собачьей пещере» в окрестностях Неаполя Там из недр Земли по трещинам в скалах выходит CO_2 и стелется по дну пещеры Поэтому человек может находиться в пещере (над зоной CO_2), не испытывая никаких неудобств, собаки же, находясь в зоне CO_2 , задыхаются

Углекислый газ — типичное ковалентное соединение с молекулярной структурой. Молекулы CO_2 имеют линейное строение, что указывает на *sp*-гибридизацию атомных орбиталей углерода. Принято считать, что две *sp*-гибридизованные орбитали углерода образуют две двухэлектронные двухцентровые σ-связи с двумя атомами кислорода. 2*p*-Орбитали углерода, не участвующие в гибридизации, перекрываются с 2*p*-орбиталями атомов кислорода, образуя две двухэлектронные π-связи, расположенные перпендикулярно друг к другу. Такое распределение электронной плотности обусловливает линейное строение молекул CO_2, их неполярность и связанную с этим относительно плохую растворимость углекислого газа в воде:

Температура, °С (1 атм)	0	15	60
Растворимость, число объемов CO_2 на 1 объем H_2O	1,7	1,0	0,36

Наличие кратных связей O=C=O является причиной высокой термической и термодинамической устойчивости углекислого газа.

В химическом отношении он довольно инертен. Дерево в атмосфере углекислого газа не горит, дыхания CO_2 не поддерживает Однако активные металлы все же разлагают CO_2. Так, горящая на воздухе лента магния продолжает гореть и в цилиндре с CO_2:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C,$$

правда, не так ярко, как на воздухе — горение сопровождается растрескиванием ленты, но все же протекает интенсивно На стенках цилиндра образуются черные пятна — это аморфный углерод, высвободившийся из CO_2. Оксид магния при горении Mg в CO_2 выделяется в виде белого дыма.

Причина того, что именно магний в состоянии «отобрать» кислород от CO_2, проста: при горении магния выделяется большое количество тепла и, как следствие этого, развивается высокая температура >1500 °С, которая вызывает заметную термическую диссоциацию: $CO_2 \rightleftarrows C + O_2$. Равновесие диссоциации смещается вправо, когда Mg, взаимодействуя с кислородом, связывает его в еще более прочное соединение — оксид магния:

Оксид	CO_2	MgO	P_4O_{10}
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	−393,5	−601,8	−2984,0
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	−394,4	−569,6	−2697,8

Сравнение термодинамических характеристик CO_2 и MgO убеждает в правильности приведенных здесь соображений: энтальпии образования оксидов магния и углерода существенно различаются, при этом термодинамическое преимущество в реакции с кислородом имеет магний — для него эта реакция более экзотермическая. Горит в атмосфере углекислого газа и зажженный на воздухе фосфор:

$$4P + 5CO_2 = 2P_2O_5 + 5C.$$

Как видно из приведенных данных, $\Delta_f H^\circ_{298}$ и $\Delta_f G^\circ_{298}$ оксида фосфора(V) еще меньше, чем для оксида магния. Реагирует CO_2 и с аммиаком (см. разд. 14.3.1.2).

Оксид углерода(IV) в больших количествах **образуется** и уходит в атмосферу при сжигании всех видов углеродсодержащего топлива, при брожении органических соединений, например, при спиртовом брожении Диоксид CO_2 является, кроме того, одним из важнейших продуктов жизнедеятельности человека, животных, растений.

Получение больших количеств CO_2 в технических целях обычно достигается путем окисления различных модификаций углерода (простого вещества) или органических веществ (нефть, природный газ, каменный уголь, древесина и др.), а также при термолизе природных карбонатов — известняка, доломита.

В лабораториях используют угольный ангидрид из баллонов, где он находится в сжатом состоянии. Иногда (малый синтез) CO_2 получают в аппарате Киппа действием кислот (например, HCl) на нерастворимые в воде карбонаты (удобнее всего — на мрамор).

Применение CO_2 многообразно. В химической промышленности его используют для получения карбонатов различных элементов, в том числе соды, при переработке бокситов, для создания инертной атмосферы и кислой среды в неорганическом синтезе. Применяют CO_2 и при тушении пожаров.

В природе CO_2 — незаменимый реагент в жизненно важном процессе фотосинтеза, а также регулятор нормальной (слабокислой) среды в животных и растительных организмах (см разд. 14.6), а также в природных водах, активный участник выветривания горных пород с превращением первичных, изверженных минералов в осадочные породы (чаще всего — в кислые, средние и основные карбонаты).

Оксид углерода(II) CO (или **монооксид углерода, угарный газ**) — второй важнейший, наряду с CO_2, оксид углерода. Он содержит углерод в степени окисления +2, но в этом соединении нет ионов C^{2+} и O^{2-}, так как оно существует за счет ковалентной связи углерод—кислород и имеет молекулярное строение, благодаря чему значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ CO очень низкие (см. табл.14.6). Дипольный момент CO очень мал (0,12Д), наблюдается лишь некоторый сдвиг электронов углерода к более электроотрицательному кислороду.

Оксид углерода (II) при обычных условиях — газ без цвета и запаха. Более низкие, чем у CO_2, значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ объясняются прежде всего очень прочной внутримолекулярной связью (обычная для ковалентных соединений закономерность: чем прочнее связь внутри молекулы, тем слабее межмолекулярные контакты).

Связь углерод—кислород в CO уникальна по прочности. Энергия этой связи составляет 1071 кДж/моль, что даже больше, чем энергия тройной связи азот—азот в N_2 (939 кДж/моль). Причиной необыкновенной прочности молекулы оксида углерода(II) является особое электронное строение: валентные электроны в CO распределены таким образом, что возникает **тройная связь** C≡O, которая сходна с тройной связью в N_2: **молекулы N_2 и CO изоэлектронны,** т. е. содержат равное число валентных электронов (рис. 14.3)

Из рисунка видно, что энергетический уровень валентных (2*s*- и 2*p*-) электронов на АО кислорода ниже, чем на АО углерода, вследствие большей электроотрицательности кислорода. (Строение CO значительно сложнее, чем показано на схеме, которую надо воспринимать как достаточно грубое приближение к действительности.)

Разница в значениях электроотрицательности атомов-партнеров по химической связи в CO — одна из причин большей термо-

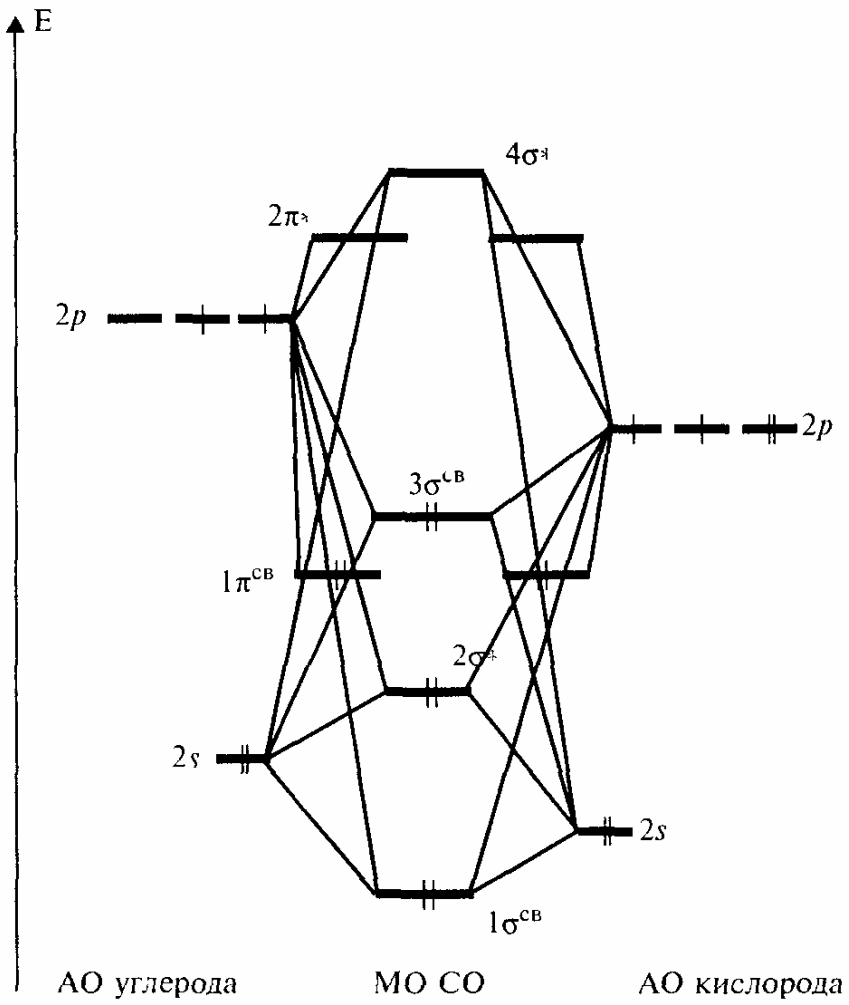
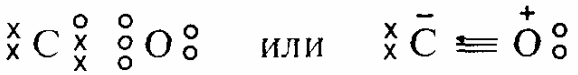


Рис. 14.3. Энергетическая диаграмма МО оксида углерода(II)

динамической устойчивости CO, чем N_2: на тройную ковалентную связь C≡O накладывается электростатическое взаимодействие разноименных атомов, тогда как в изоэлектронной молекуле N≡N электростатический вклад в связь отсутствует.

С позиций метода валентных связей одна из трех связей в CO между атомами C и O может рассматриваться как донорно-акцепторная — электронная пара, осуществляющая эту связь, принадлежит атому кислорода:



Наличие у углерода в молекуле CO неподеленной пары электронов обусловливает «ненасыщенный» характер CO и приводит к тому, что оксид углерода(II), несмотря на уникальную термодинамическую устойчивость, проявляет донорные свойства.

С позиции метода МО (см. рис. 14.3) донорные свойства CO объясняются стремлением слабосвязывающей орбитали $3\sigma^{св}$ понизить свой энергетический уровень путем перекрывания с вакантными орбиталями центрального иона-комплексообразовате-

ля. Однако донорные свойства CO выражены значительно слабее, чем акцепторные.

МВС не может объяснить природу акцептирования оксидом углерода(II) электронов центрального иона-комплексообразователя. Напротив, метод МО делает это с легкостью: принимается, что молекула CO может разместить на вакантных разрыхляющих $2\pi^*$-орбиталях электронные пары центрального иона. Образуется π-дативная связь. Так как валентные электроны металла-комплексообразователя, например, в случае переходных элементов-металлов, находятся на *d*-орбиталях, они имеют более высокую энергию, чем даже разрыхляющие орбитали CO. Поэтому катиону $Э^{n+}$ энергетически выгодно разместить электроны на разрыхляющих орбиталях CO. Реальность процесса акцептирования оксидом углерода(II) электронов металла доказывают результаты изучения строения карбонильных соединений металлов (карбонилов). Некоторые из карбонилов можно получить при взаимодействии металла, например никеля и железа, с газообразным CO:

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4, \qquad Fe + 5CO = Fe(CO)_5.$$

Оксид углерода(II) практически не взаимодействует при обычных условиях с водой и растворами щелочей, что объясняется высокой прочностью связи C≡O. В этом смысле CO является «безразличным», или «несолеобразующим», оксидом (он не образует с избытком щелочи соль и воду). Иногда его формально считают ангидридом муравьиной кислоты HCOOH, так как, если пропускать ток CO при 120 °C и давлении 5 атм над расплавленным NaOH, образуется соль муравьиной кислоты – формиат натрия HCOONa. Пользуясь нерастворимостью CO в воде, в отличие от CO_2, можно разделить смесь этих газов.

На воздухе CO горит голубым пламенем:

$$2CO + O_2 \xrightarrow{700°C} 2CO_2.$$

При комнатной температуре эта реакция идет только в присутствии катализатора – смеси MnO_2 и CuO («гопкалит»). Патроны с такой смесью совсем недавно были дополнением к фильтрующим противогазам, что позволяло защищать человека от смертоносного действия угарного газа.

Оксид CO ведет себя по отношению к кислороду воздуха так же, как водород: смеси $CO + O_2$ определенного состава взрываются.

При окислении углерода кислородом воздуха (например, когда горят каменный уголь или дрова) в первую очередь образуется CO_2, а CO, как правило, получается уже на последнем этапе реакции Все видели, как в костре или в печке догорают угли — по ним пробегают голубые огоньки Это образуется и сгорает CO Если внутри углей (обгоревшее дерево) есть неразложившиеся органические вещества, то они при термической диссоциации наряду с другими газами образуют пары воды Вода,

реагируя с раскаленным углем, дает водяной газ, содержащий CO и H_2. Горящий в печи CO – красивое зрелище. Надо помнить, однако, что угарный газ ядовит!

В условиях повышенной температуры и в присутствии катализаторов CO реагирует со многими веществами. Так, взаимодействие с водородом дает метан и метанол, с метанолом – уксусную кислоту, а с аммиаком – метиламин:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O, \qquad CO + 2H_2 = CH_3OH,$$

метан — метанол

$$CH_3OH + CO = CH_3COOH, \quad CO + 3NH_3 = CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2.$$

уксусная кислота — метиламин

Способность CO взаимодействовать с аммиачным раствором солей серебра(I) и водным раствором хлорида палладия(II) используется для обнаружения CO:

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CO = 2Ag\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3;$$

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd\downarrow + CO_2 + 2HCl.$$

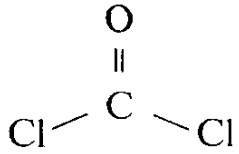
При 140 °C угарный газ количественно реагирует с I_2O_5:

$$5CO + I_2O_5 = I_2 + 5CO_2.$$

Эта реакция может использоваться для количественного определения CO.

При пропускании тока CO через аммиачный или солянокислый раствор CuCl образуются карбонильные комплексы, которые при нагревании раствора обратимо выделяют CO (см. разд. 14.4.1).

Реакционная способность CO проявляется не только во взаимодействии с кислородом, но и в других реакциях присоединения. Например, пропуская смесь Cl_2 и CO через слой активированного угля, можно получить **хлорангидрид угольной кислоты $COCl_2$**:



Впервые $COCl_2$ получил Г. Дэви при действии света на смесь CO и Cl_2. Поэтому соединение $COCl_2$ получило название «фосген», что означает «рожденный светом». Оказалось, что это сильный яд, вызывающий паралич дыхательных путей. Фосген применялся как боевое отравляющее вещество во время Первой мировой войны.

Оксид углерода(II) образуется при действии восстановителей на CO_2. Самый простой (технический) **способ получения CO** состоит в пропускании CO_2 через слой раскаленного угля. При этом

уголь окисляется до CO, а CO_2 восстанавливается до CO **(«генераторный газ»)**:

$$CO_2 + C \xrightarrow{800^\circ C} 2CO.$$

Другой технически важный способ получения CO основан на взаимодействии раскаленного угля с парами воды:

$$C + H_2O \xrightarrow{800^\circ C} CO + H_2.$$

Образующаяся при этом смесь CO и H_2 **(«водяной газ»)** в теплотворном отношении еще более эффективна, чем просто оксид углерода(II). Поэтому на заводах как топливо часто используют именно водяной газ.

В лабораториях удобнее получать оксид углерода(II) нагреванием до 100 °C муравьиной кислоты HCOOH в присутствии концентрированной H_2SO_4, действующей как водоотнимающее средство:

$$HCOOH \xrightarrow{100^\circ C} CO + H_2O.$$

Так же, как муравьиная кислота, реагирует с H_2SO_4 щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, которую тоже можно использовать для синтеза CO:

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$$

(от CO_2 освобождаются, пропуская смесь газов через раствор щелочи).

Реакцию дегидратации HCOOH (или $H_2C_2O_4$) можно проводить в колбе Вюрца, в отверстии которой укреплена капельная воронка с $H_2SO_{4,конц}$. Нагревая HCOOH и постепенно, по каплям, вводя H_2SO_4, получают равномерный ток CO. После проверки «на чистоту» (как при получении H_2), заполняют выделяющимся газом цилиндр (под водой). Если поджечь CO, заполняющий цилиндр, горящей лучинкой, он сгорает красивым голубым пламенем.

Применяют CO как высококалорийное топливо («водяной», «генераторный газ»), а также в органическом синтезе (получение спиртов, углеводородов, альдегидов, карбоновых кислот). В неорганическом синтезе и металлургии CO используют как восстановитель, в частности, при получении металлов из оксидов (например, доменное производство), а также при синтезе карбонилов элементов-металлов.

Кроме CO_2 и CO, углерод образует оксиды другого состава. Так, **субоксид C_3O_2 (диоксид триуглерода)** — газ ($T_{пл} = -112{,}5$ °C, $T_{кип} = = 6{,}7$ °C), устойчивый при −78 °C и полимеризующийся при комнатной температуре в твердое вещество желтого цвета. Молекула C_3O_2 имеет линейное строение: O=C=C=C=O с длинами связей C=C (1,28 Å) и C=O (1,16 Å). Оксид C_3O_2 получают нагреванием малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$ или ее диэтилового эфира с избытком P_2O_5 при 300 °C. Синтезированы еще один член ряда линейно построенных оксидов углерода — C_5O_2, а так-

же $C_{12}O_9$, который является ангидридом меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$. Кроме того, спектроскопически обнаружены оксиды C_2O и C_2O_3 (при синтезе на низкотемпературных матрицах).

Оксиды кремния

Как видно из табл. 14.5 и 14.6, оксиды SiO_2 и SiO принципиально отличаются по свойствам и строению от таких же по стехиометрии соединений углерода.

Оксид кремния(IV) SiO_2, или **диоксид кремния**, **кремнезем**, **кремниевый ангидрид,** — при обычных условиях твердое тугоплавкое бесцветное вещество. Его можно получить в мономерном (газообразном) состоянии, но в отличие от газообразного CO_2 молекулярная форма диоксида кремния устойчива только в вакууме, а также при низких температурах в матрице из аргона. Матрица из твердого аргона стабилизирует молекулы SiO_2, так как в ней эти молекулы изолированы друг от друга, что препятствует их конденсации с образованием обычного каркасного полимера $[SiO_2]_n$.

Результаты изучения ИК-спектров молекулярного SiO_2 указывают на линейное строение молекулы $SiO_{2(газ)}$, аналогичное строению CO_2. В изолированных молекулах SiO_2 электроны 2*s*-орбиталей атомов кислорода и 3*s*-орбиталей атомов кремния не принимают участия в образовании связей, а 2*p*-электроны кислорода и 3*p*-электроны кремния занимают связывающие одну $\sigma_z^{св}$ - и две $\pi_{x,y}^{св}$-МО, а также две несвязывающие $\pi_{x,y}$-МО. Валентные электроны кремния (3*p*), находящиеся на энергетическом уровне с более высоким, чем у углерода, главным квантовым числом, образуют менее прочные ковалентные связи, чем 2*p*-электроны, так как орбитали 3*p* являются более диффузными. Поэтому ковалентная связь Si—O в молекулярном SiO_2 менее прочная, чем связь C—O в CO_2.

Электроотрицательность кремния значительно меньше, чем у углерода (см. табл. 14.1). Благодаря большей разнице в величинах электроотрицательности связи Si—O в SiO_2 полярнее, чем связи C—O в CO_2. Наложение электростатического взаимодействия на ковалентное увеличивает прочность связи Si—O. Это одна из причин того, что энергия связи Si—O в SiO_2 выше (443,5), чем энергия связи C—O в CO_2 (357,7 кДж/моль). Кроме того, в образовании химической связи кремний—кислород могут принимать участие свободные 3*d*-АО кремния. Возникает донорно-акцепторное $d\pi$—$p\pi$-взаимодействие, которое повышает кратность связи и уменьшает межатомное расстояние Si—O по сравнению с суммой атомных радиусов. Химическая связь Si—O в кремнеземе носит смешанный ионно-ковалентный характер, на 35—50 % ионный.

Кремнезем в природе встречается главным образом в виде минерала **кварца,** а также в форме **кристобалита** и **тридимита,** хотя

при обычной температуре устойчив α-кварц, а другие формы метастабильны.

Кремнезем во всех модификациях полимерен: $(SiO_2)_n$. Он построен из тетраэдров $[SiO_4]$. Каждый атом кремния в кристаллах SiO_2 тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода (расстояние Si—O около 1,6 Å), и каждый атом кислорода является мостиковым. Через общий атом кислорода тетраэдры $[SiO_4]$ под разными углами связаны друг с другом, образуя непрерывную пространственную трехмерную структуру (каркас), причем взаимное расположение тетраэдров $[SiO_4]$ в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема.

Природный кварц нередко встречается в виде хорошо ограненных кристалов, иногда значительного размера. Кварц построен из тетраэдрических фрагментов $[SiO_4]$, расположенных винтообразно, в виде спирали вокруг центральной оси. Направление спиралей может быть противоположным. Такие кристаллы являются оптическими изомерами. Они вращают плоскость поляризации света, причем могут быть как право-, так и левовращающими.

Кварц термически устойчив ниже 870 °С, тридимит — от 870 до 1470 °С и кристобалит — выше 1470 °С. Ниже приведена схема фазовых переходов в системе SiO_2 с изменением температуры (в равновесных условиях и при давлении 1 атм):

$$\alpha\text{-Кварц} \overset{575^\circ C}{\rightleftarrows} \beta\text{-Кварц} \overset{870^\circ C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Тридимит} \overset{1470^\circ C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Кристобалит} \overset{1728^\circ C}{\rightleftarrows} \text{Расплав}$$

$$\beta\text{-Тридимит} \quad \uparrow\downarrow 163\ ^\circ C \qquad \beta\text{-Кристобалит} \quad \uparrow\downarrow 230\ ^\circ C$$

$$\gamma\text{-Тридимит} \quad \uparrow\downarrow 120\ ^\circ C$$

Из схемы видно, что существует 7 модификаций кристаллического SiO_2. В различных модификациях кремнезема прочность $d\pi$—$p\pi$-связей неодинакова. Это влияет на углы Si—O—Si и расстояния Si—O. Так угол связи Si—O—Si в различных модификациях кремнезема изменяется от 120 до 180°.

Переходы кварц — тридимит — кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей. Эти превращения происходят очень медленно, энергия активации их высока. Разница между α- и β-модификациями кремнезема одного и того же типа (кварц, тридимит, кристобалит) не столь существенна: при фазовых переходах несколько изменяется симметрия структуры в результате смещений или поворотов тетраэдров без разрыва каких-либо связей.

Кварц широко **используется** в науке и технике; для технических целей искусственно выращивают большие кристаллы кварца. Некоторые природные разновидности кварца носят особые названия: прозрачные бесцветные кристаллы — *горный хрусталь*, окрашенные разновидности кварца — *розовый кварц*, *аметист* (фиолетовый), *дымчатый топаз* (темно-коричневый), *хризопраз* (зеленый)

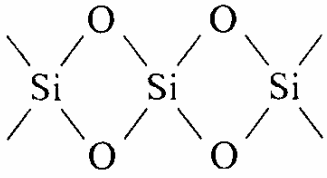
и др. Мелкокристаллическая модификация кварца с примесями других веществ называется *халцедоном*. Разновидностями халцедона являются *агат*, *яшма*, *кремень*. Горный хрусталь и окрашенные разновидности кварца используют как драгоценные и полудрагоценные камни.

Тридимит присутствует в вулканических кислых породах, однако в очень небольших количествах. Известен и тридимит метеоритного происхождения.

Кристобалит в природе иногда встречается в виде мелких кристалликов, включенных в лаву (подобно тридимиту). Тридимит и кристобалит имеют более «рыхлую»(«ажурную») структуру, нежели кварц. Так, плотность кристобалита, тридимита и кварца составляет 2,32, 2,26 и 2,65 г/см^3 соответственно (значения даны для низкотемпературных модификаций). Структура тридимита пронизана каналами, а в структуре кристобалита имеются замкнутые полости.

Известны, кроме того, фазы SiO_2 высокого давления и температур — это **коэсит**, **китит** и **стишовит**. Коэсит образуется в температурном интервале 500—800 °С и давлении больше 35 тыс. атм, китит — при 400—600 °С и давлении 350—1265 атм, стишовит — при 1200—400 °С и давлении 160—180 тыс. атм. Стишовит имеет структуру типа рутила, КЧ кремния равно 6. Коэсит и стишовит найдены в метеоритных кратерах.

Волокнистый кремнезем считают особой модификацией SiO_2. Он получается окислением газообразного монооксида кремния SiO кислородом при 1200—1400 °С. В отличие от других модификаций SiO_2 в волокнистом кремнеземе тетраэдры соединяются не вершинами, а ребрами с образованием длинных цепей:



Расплав кремнезема SiO_2 при медленном охлаждении превращается в **кварцевое («кремнеземистое») стекло.** Кремнезем в виде стекла встречается и в природе. Плотность стеклообразного кремнезема равна 2,20, т. е. ниже, чем у других модификаций SiO_2, так как в его структуре имеются крупные полости.

Кварцевое стекло – неустойчивая форма, однако может сохраняться при обычных условиях, не закристаллизовываясь, неопределенно долго. Кварцевое стекло, как и другие стекла (см. разд. 14.3.1.2), не имеет упорядоченной структуры. При температурах выше 1000 °С кварцевое стекло «расстекловывается» и переходит в кристобалит.

Обычные формы SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит) мало реакционноспособны. На них действуют лишь фтор, плавиковая кислота, газообразный фтороводород, а также растворы щелочей:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2,$$

$$SiO_2 + 6HF_{\text{р-р}} = H_2[SiF_6] + 2H_2O,$$

$$SiO_2 + 4HF_{\text{газ}} = SiF_4 + 2H_2O,$$

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \text{ или } SiO_2 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2O.$$

Более плотные формы SiO_2 (коэсит и стишовит) не взаимодействуют даже с HF. Все модификации кремнезема в воде практически нерастворимы. Так, при 25 °С растворимость кварца, кристобалита, тридимита, кварцевого стекла, аморфного кремнезема составляет соответственно 7, 12, 16, 83, 120 мг/л. Медленное растворение в воде различных модификаций кремнезема приводит к переходу в раствор очень малых количеств ортокремниевой кислоты.

Монокристаллы кварца, имеющие техническое значение в производстве генераторов ультразвука, звуковоспроизводящей аппаратуры (пьезо-, сегнетоэлектрики), выращивают *методом Чохральского* («вытягивают» монокристалл из расплава SiO_2 с использованием в качестве затравки тонкого стержня монокристаллического кварца).

Высокодисперсный «аморфный» кремнезем (так называемую **«белую сажу»**), **получают** в гидротермальных условиях — разложением паров $SiCl_4$ в атмосфере водяного пара при 1100—1400 °С. Мелкодисперсный кремнезем **используют** в качестве наполнителя резины, адсорбента в хроматографии, загустителя смазочных материалов, клеев, красок.

Кварц как главный компонент песка и множества различных горных пород — важнейший строительный материал и сырье в многотоннажных химических производствах стекла, цемента и т. д. В частности, из кварцевого песка получают различные формы силикагелей и искусственные силикаты. Последние синтезируют путем сплавления SiO_2 со щелочами или с карбонатами ЩЭ и ЩЗЭ (см. разд. 14.3.1.2).

В парáх **монооксид кремния SiO**, или оксид кремния(II), является индивидуальным димерным соединением $(SiO)_2$ (см. табл. 14.6). Быстрым охлаждением — закалкой паров SiO — можно выделить твердый монооксид кремния — мелкодисперсный коричневый порошок. В твердой фазе SiO полимеризуется и имеет состав $(SiO)_n$. Полимеризация идет по связи Si—Si.

Молекула $(SiO)_2$ в парах линейна. Расстояние Si—Si в $(SiO)_2$ равно 2,25 Å, т. е. в дискретных молекулах связь Si—Si прочнее, чем в кристаллическом кремнии, где благодаря каркасному строению КЧ кремния равно 4 и связь кремний—кремний длиннее (2,35 Å). Энергия связи Si—O в молекуле $(SiO)_2$ значительно превышает (774,0)

энергию такой же связи в молекуле SiO_2 (443,5 кДж/моль). Это свидетельствует о том, что в SiO_2 кратность связи лишь несколько выше одинарной, а в $(SiO)_2$ она двойная. Для сравнения напомним, что в CO связь углерод—кислород тройная, а в CO_2 — двойная. Следовательно, кратность связей с кислородом в однотипных соединениях, как и следовало ожидать, понижается от углерода к кремнию. Важно отметить также, что увеличение числа ковалентных связей в оксидах углерода и кремния приводит к уменьшению прочности этих связей.

Твердый $(SiO)_n$ полностью возгоняется выше 1700 °C (обычное давление), медленно окисляется кислородом воздуха, легко растворяется в плавиковой кислоте, в щелочах и горячих водных растворах карбонатов ЩЭ с образованием солей кремниевой кислоты и выделением водорода. Тонкоизмельченный монооксид кремния пирофорен и сгорает на воздухе, переходя в SiO_2.

Монооксид кремния можно **получить** по реакции: $SiO_2 + Si = 2SiO$. Начало возгонки SiO при обычном давлении происходит около 1200 °C, когда исходные вещества еще практически не испаряются. Поэтому переход соединения кремния из реакционной смеси в газовую фазу является признаком образования новой (летучей) химической формы — монооксида. В вакууме полное испарение смеси SiO_2 и Si с образованием газообразного монооксида кремния происходит в интервале 1100—1300 °C. Оксид SiO можно получить и восстановлением SiO_2 водородом или углеродом при температуре 1000 °C и выше:

$$SiO_2 + H_2 = SiO_{газ} + H_2O, \qquad SiO_2 + C = SiO_{газ} + CO$$

Монооксид кремния используют как пигмент масляных красок и полирующее вещество, его получают также как промежуточное соединение в процессе глубокой очистки при синтезе кремния полупроводниковой чистоты.

Оксиды германия

Германий, как и его легкие аналоги, образует два оксида — диоксид GeO_2 и монооксид GeO (см. табл. 14.5 и 14.6).

Диоксид GeO_2 — белое кристаллическое вещество, которое может существовать в **гексагональной** и **тетрагональной модификациях**. Гексагональная модификация GeO_2 получается из водных растворов в результате гидролиза галогенидов германия и германатов. При обычных условиях она метастабильна и переходит в тетрагональную. Переход ускоряется при повышении температуры и давления, а также в присутствии катализаторов, например NH_4F. При быстром охлаждении расплава диоксида германия получается **стекловидная форма GeO_2,** которая в отличие от SiO_2 легко расстекловывается.

Метастабильная гексагональная модификация и стекловидный GeO_2 сходны между собой по свойствам. Они более химически активны, чем тетрагональный GeO_2, имеют более высокую растворимость в воде, растворимы в плавиковой и соляной кислотах, легко растворимы в растворе NaOH, в то время как тетрагональный GeO_2 не взаимодействует с кислотами и лишь медленно растворяется в концентрированном горячем растворе едкого натра.

Более высокая химическая активность гексагональной и аморфной (стекловидной) модификаций GeO_2 по сравнению с тетрагональной объясняется тем, что в тетрагональной GeO_2 каждый атом германия окружен шестью атомами кислорода (структурный тип рутила), а в гексагональной и аморфной модификациях — четырьмя, следовательно, в последних германий координационно ненасыщен и поэтому более активен.

Диоксид GeO_2 образуется при сжигании в кислороде металлического германия и его дисульфида GeS_2, при окислении германия концентрированной азотной кислотой, а также при гидролизе галогенидов германия и германатов.

Диоксид германия применяют как промежуточный продукт при синтезе «металлического» германия, а также при изготовлении люминофоров и специальных стекол с очень высоким коэффициентом преломления и большой плотностью. Добавка диоксида германия повышает способность стекол пропускать свет в ИК-области. Из германиевых стекол изготавливают стекловолокно.

Монооксид германия GeO — весьма неустойчивое соединение. При нагревании GeO подвергается диспропорционированию ($2GeO = GeO_2 + Ge$), в результате цвет препарата изменяется от желто-красного до коричневого, затем — до черного. Прокаленный GeO практически не взаимодействует с кислотами и щелочами. Гидратированный GeO является слабым основанием: $GeO \cdot nH_2O = Ge(OH)_2$. Кислотные свойства оксида германия(II) обусловлены примесью GeO_2. Свежеосажденный GeO очень мало растворим в воде, легко растворяется в галогеноводородных кислотах и слабо — в щелочи.

Монооксид GeO получают нагреванием германия в инертной атмосфере, например, в токе CO_2, при 800—900 °С, а также при умеренном нагревании смеси металлического германия с GeO_2: $Ge + GeO_2 = 2GeO$. Выше 550 °С идет уже упомянутая реакция диспропорционирования. Из растворов GeO может быть получен восстановлением соединений германия(IV) металлическим цинком или фосфорноватистой кислотой. Свежеосажденный GeO может иметь различную окраску: от желтой до красной.

Монооксид германия используют для нанесения диэлектрических оксидных пленочных покрытий.

Оксиды олова

Олово образует два оксида: SnO_2 и SnO.

Диоксид SnO_2 существует в трех модификациях. **Тетрагональный SnO_2** (структура рутила) встречается в природе (**касситерит,** или «**оловянный камень**»), а также получается искусственно при сжигании олова в кислороде. Известны также **ромбическая** и **гексагональная** модификации SnO_2.

Диоксид олова SnO_2 — вещество белого цвета, химически инертное, тугоплавкое (см. табл. 14.5). Он нерастворим в воде ($ПР = 1 \cdot 10^{-56}$) и практически не взаимодействует с растворами кислот и щелочей. Олово(IV) из SnO_2 можно перевести в растворимое состояние сплавлением с гидроксидами ЩЭ или со смесью соды и серы:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O,$$

$$SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2SnS_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

В лаборатории SnO_2 получают окислением кислородом металлического олова или прокаливанием в атмосфере кислорода различных соединений Sn^{IV} или Sn^{II}, например, SnS.

Природный **касситерит используют** как сырье для получения металлического олова, как компонент белых красок, эмалей, глазурей, катализатор органических реакций замещения и гидролиза, как полировочное средство, а также в полупроводниковой технике в виде тонких пленок SnO_2.

Монооксид олова SnO — сине-черное кристаллическое вещество (см. табл. 14.6). Известна метастабильная модификация SnO красного цвета. Монооксид нерастворим в воде, в кислотах растворяется с образованием солей олова(II):

$$SnO + 2HCl = SnCl_2 + H_2O.$$

При нагревании на воздухе SnO окисляется до SnO_2. В отсутствие O_2 монооксид олова при нагревании диспропорционирует: $2SnO = SnO_2 + Sn$ (аналогия с GeO).

Монооксид олова SnO получают лишь косвенным путем — дегидратацией $Sn(OH)_2$ или $Na[Sn(OH)_3]$ при нагревании в инертной атмосфере, например в токе CO_2.

Монооксид SnO применяют в качестве черного пигмента при производстве рубинового стекла, а также как исходное вещество при синтезе различных солей Sn^{II}.

Оксиды свинца

Свинец образует **два однородновалентных оксида — PbO и PbO_2 и два смешанно-валентных (разновалентных) оксида — Pb_2O_3 и**

Pb_3O_4. Поскольку для свинца более характерна степень окисления +2, *наиболее устойчивым оксидом является PbO* (см. табл. 14.6).

Оксид PbO существует в двух модификациях: низкотемпературной, тетрагональной красного цвета – **α-PbO (глет)** и высокотемпературной, ромбической (желтой) – **β-PbO (массикот)**. Обе формы имеют слоистую структуру, состоящую из тетрагональных пирамид PbO_4, в вершинах которых расположена пара электронов свинца, но в α-PbO расстояния Pb—O одинаковы (2,30 Å), а в β-PbO различны (два по 2,20 Å, два по 2,49 Å). Температура перехода $PbO_{красн} \rightleftarrows PbO_{желт}$ равна 489 °С. В воде PbO практически не растворяется (растворимость $PbO_{желт}$ при 25°С составляет ~0,1 г PbO в 1 л H_2O, растворимость $PbO_{красн}$ еще меньше). Однако PbO растворяется в кислотах с образованием солей свинца(II), особенно легко в азотной и уксусной, так как нитрат и ацетат свинца – хорошо растворимые в воде соли. При обработке соляной и серной кислотами поверхность PbO покрывается слоем труднорастворимых хлорида и сульфата свинца, и процесс растворения прекращается. Оксид PbO слабо растворим в растворах щелочей, причем с повышением концентрации раствора щелочи растворимость PbO увеличивается мало. В щелочных растворах свинец присутствует в виде ионов $[Pb(OH)_3]^-$ и $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Из достаточно концентрированного раствора был выделен **тетрагидроксоплюмбат(II) натрия $Na_2[Pb(OH)_4]$** в виде бесцветных кристаллов.

Оксид PbO образуется при горении металлического свинца в кислороде, а также при дегидратации $Pb(OH)_2$, при термическом разложении PbO_2 и солей свинца(II) – сульфата, карбоната, ацетата:

$$2Pb + O_2 = 2PbO,\ Pb(OH)_2 = PbO + H_2O,\ 2PbO_2 = 2PbO + O_2,$$
$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O = PbO + (CH_3CO)_2O + 3H_2O.$$

Известны две модификации **высшего оксида свинца** — ромбическая **α-PbO_2** и тетрагональная **β-PbO_2**.

При обычных условиях более устойчив темно-бордовый β-PbO_2, имеющий структуру рутила со средним расстоянием Pb—O в октаэдре PbO_6 2,18 Å.

Переход β-PbO_2 в черный α-PbO_2 (ГПУ) осуществляется при 300 °С и давлении свыше 13000 атм. При атмосферном давлении β-PbO_2 начинает разлагаться при 280 °С с выделением кислорода и образованием Pb_3O_4. Менее устойчивая α-форма разлагается уже при 220 °С. При нагревании до 600° α-PbO_2 сразу переходит в PbO.

Диоксид PbO_2 можно восстановить до PbO нагреванием в токе водорода, а также взаимодействием с графитом или древесным углем. При избытке восстановителя образуется металлический свинец.

В воде PbO_2 не растворяется и не взаимодействует с ней. В разбавленных соляной, серной и азотной кислотах он не растворяется, но переходит в раствор под действием смеси разбавленной азот-

ной кислоты с пероксидом водорода, а также взаимодействует с концентрированными серной и соляной кислотами:

$$PbO_2 + 2HNO_3 + H_2O_2 = Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$PbO_2 + 4HCl_{\text{конц}} = PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$2PbO_2 + 2H_2SO_{4\ \text{конц}} = 2PbSO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Мелкодисперсный PbO_2 медленно растворяется в растворах щелочей. Так, растворимость PbO_2 в 0,1 *M* растворе NaOH составляет $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в 5 *M* растворе NaOH — $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В щелочных растворах PbO_2 свинец содержится в виде гексагидроксоплюмбат(IV)-ионов $[Pb(OH)_6]^{2-}$.

Диоксид PbO_2 получают разложением сурика (Pb_3O_4) азотной кислотой:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

а также электрохимическим окислением солей Pb^{2+}:

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e^- \rightarrow PbO_2\downarrow + H_2SO_4 + 2H^+$$

или действием на них сильных окислителей, таких как хлор, бром или хлорная известь:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2H_2O = PbO_2\downarrow + 2CH_3COOH + 2HCl;$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2CH_3COOH.$$

Поскольку для свинца более характерна степень окисления +2, производные свинца(IV) являются сильными окислителями. Так, соли Mn^{II} действием PbO_2 в кислой среде переводятся в марганцевую кислоту:

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O.$$

Диоксил PbO_2 используют в качестве окислителя как в лабораторной практике, так и в промышленности.

Смешанно-валентные оксиды Pb_2O_3 и Pb_3O_4 содержат свинец в степени окисления +2 и +4, поэтому раньше их рассматривали как мета- и ортоплюмбаты свинца.

Оксид Pb_2O_3 ($Pb^{II}Pb^{IV}O_3$) существует **в двух формах**: оранжевой (кубической) и черной (моноклинной). **Оранжевый Pb_2O_3 получают** как из PbO, так и из PbO_2 в интервале температур от 580 до 620 °С:

$$PbO + O_2 \xrightarrow{580-620^\circ C} Pb_2O_3 \xleftarrow{580-620^\circ C} PbO_2,$$

а также термическим разложением некоторых солей свинца:

$$PbCO_3 \xrightarrow{220^\circ C} PbCO_3 \cdot 2PbO \xrightarrow{260^\circ C} Pb_2O_3, \qquad PbC_2O_4 \xrightarrow{300^\circ C} Pb_2O_3.$$

Черный Pb_2O_3 получают разложением PbO_2 в растворе NaOH при 250 °С. В структуре этой формы атомы Pb^{II} находятся между слоями из искаженных октаэдров $Pb^{IV}O_6$ со средним расстоянием Pb^{IV}—O, равным 2,18 Å. Каждый атом Pb^{II} окружен шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах искаженного куба, две вершины которого на концах диагонали грани остаются незанятыми. Три расстояния Pb^{II}—O короткие (2,31, 2,43 и 2,44 Å), три — более длинные (2,64, 2,91 и 3,00 Å), а расстояние Pb^{II}—Pb^{II} составляет ~3,5 Å (как в металле). Эти длины связей не согласуются с аналогичными расстояниями в других оксидах и с суммой ионных радиусов (~2,4 Å для КЧ = 6).

Оксид Pb_2O_3 не растворяется в воде. Действие HNO_3 переводит его в соединения Pb^{II} и Pb^{IV}:

$$Pb_2O_3 + 2HNO_3 = PbO_2\downarrow + Pb(NO_3)_2 + H_2O.$$

Оксид Pb_3O_4 ($Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$) — «свинцовый сурик» — кристаллическое вещество красно-оранжевого цвета, имеет только одну модификацию — тетрагональную.

Структура Pb_3O_4 состоит из цепочек октаэдров $Pb^{IV}O_6$, сочлененных ребрами (расстояние Pb^{IV}—O равно 2,14 Å). Эти цепочки связаны друг с другом атомами Pb^{II}, каждый из которых окружен тремя атомами кислорода, образующими пирамиду (два расстояния Pb^{II}—O составляют 2,18 Å, а одно — 2,13 Å).

Сурик Pb_3O_4 в воде не растворяется; при действии на него азотной и уксусной кислот получается осадок PbO_2 и раствор соли Pb^{2+}; при действии концентрированной соляной кислоты — $PbCl_2$ и хлор; при растворении Pb_3O_4 в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксоплюмбаты(II) и (IV).

Получают Pb_3O_4 нагреванием PbO на воздухе при 400—500 °С; выше 550 °С идет разложение сурика:

$$6PbO + O_2 \underset{>500^\circ C}{\overset{400-500^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2Pb_3O_4.$$

14.3.1.2. Гидраты оксидов и их соли

Для общей характеристики элементов 14-й группы важно, как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов при переходе от углерода и кремния к германию, олову и свинцу. Ослабление кислотных свойств гидратов оксидов в ряду C—Si—Ge иллюстрируют следующие значения констант диссоциации:

Кислота	H_2CO_3	H_2SiO_3	H_2GeO_3
K_a^{I}	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$
K_a^{II}	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$

В отличие от соединений C^{IV} и Si^{IV}, у которых преобладают кислотные свойства, соединения Ge^{IV}, в частности гидраты оксида GeO_2, можно причислить к амфотерным соединениям, а у соединений Sn^{IV}, Pb^{IV} и особенно у производных Sn^{II} и Pb^{II} достаточно определенно выражены основные свойства.

Угольная кислота

Угольная кислота H_2CO_3 – единственный гидрат диоксида углерода CO_2. Она образуется при непосредственном взаимодействии CO_2 с водой:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \text{ (медленно)}, \; K = [CO_2]/[H_2CO_3] \approx 600.$$

Водные растворы, находящиеся в равновесии с CO_2 атмосферы, являются кислыми: $[CO_2] = 0{,}04M$ и pH ≈ 4.

Подкисление воды углекислым газом можно продемонстрировать, пропустив ток CO_2 через воду, подкрашенную лакмусом: очень быстро синее окрашивание раствора (нейтральная среда) меняется на розовое (кислая среда), так как в растворе образуется слабо диссоциирующая угольная кислота:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \; HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

В индивидуальном состоянии (а не в растворе) угольную кислоту удалось получить только в самое последнее время и в экзотических условиях: конденсацией H_2CO_3 при низкой температуре из газовой фазы, содержащей пары H_2O и CO_2.

Однако в растворах угольная кислота хорошо изучена; она проявляет лишь слабые кислотные свойства:

$$K_a^{I} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}, K_a^{II} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}84 \cdot 10^{-11}.$$

В выражении для K_a^{I} знаменатель содержит сумму концентраций угольной кислоты и углекислого газа, находящегося с ней в равновесии. Таким образом, продукты диссоциации угольной кислоты здесь отнесены ко всем неионным формам CO_2 в растворе. При таком способе расчета K_a^{I} фиксируется слабая диссоциация угольной кислоты – первый протон отщепляется в очень малой степени, а второй – еще в 10 тысяч раз меньше.

Однако в действительности H_2CO_3 не является очень слабой кислотой, а низкие величины K_a^{I} и K_a^{II}, приведенные выше, обусловлены тем, что при расчете значений констант кислотной диссоциации H_2CO_3 за концентрацию $[H_2CO_3]$ принимают суммарное содержание CO_2 в растворе, хотя бóльшая часть растворенного в воде CO_2 не входит в состав H_2CO_3, а находится в виде негидратированного CO_2 в равновесии с угольной кислотой. Если при расчете K_a^{I} угольной кислоты концентрацию ионов H^+ и HCO_3^- отнести только к концентрации собственно угольной кислоты, значение K_a^{I} будет значительно выше, чем общепринятое:

$$K_a^{I} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, есть все основания считать, что H_2CO_3 *по первой стадии диссоциирует как кислота средней силы* (т. е. она сильнее, чем уксусная).

Свойство H_2CO_3 подвергаться распаду на CO_2 и H_2O отличает угольную кислоту от кислородсодержащих кислот, образованных бором (см. разд. 13.3.1.4) и азотом (см. разд. 15.3.1.2) – соседями углерода по периоду ПС. Одно из возможных объяснений меньшей диссоциации на ангидрид и воду борной H_3BO_3 (или $H^+[B(OH)_4]$) и азотной HNO_3 кислот по сравнению с угольной основано на сопоставлении электроотрицательности входящих в кислоты элементов. Значения электроотрицательности для бора (2,0), углерода (2,5), азота (3,1), кислорода (3,5) и водорода (2,2) позволяют предположить, что бор, углерод и водород в конкуренции за кислород будут почти равноценны, а это обещает непрочность борной и угольной кислот. Однако борный ангидрид нелетуч, в отличие от CO_2, что уменьшает сдвиг равновесия диссоциации борной кислоты в сторону дегидратации. Напротив, ЭО азота существенно превышает ЭО водорода, это обеспечивает преимущество азота в конкуренции с водородом за кислород и объясняет

устойчивость HNO_3 к дегидратации. Конечно, следует учитывать и различия в строении молекул этих кислот.

Соли угольной кислоты — карбонаты

В соответствии с разницей значений K_a^{I} и K_a^{II} угольная кислота может образовывать **два ряда солей: средние и кислые.** Например, основанию NaOH отвечают **карбонат Na_2CO_3** и **гидрокарбонат $NaHCO_3$**. Поскольку в кислой соли на 1 атом натрия приходится в 2 раза больше углерода (или карбонатных ионов), чем в средней, то гидрокарбонат называют также **бикарбонатом**.

В карбонат-анионах связь С—О, как и в оксидах углерода и угольной кислоте, носит ковалентный характер. Расстояние С—О в карбонат-ионе длиннее (1,29 Å), чем в CO_2 (1,163 Å), что указывает на понижение кратности связи в результате присоединения углеродом в CO_3^{2-} третьего атома кислорода.

Карбонат-ионы в кристаллических соединениях имеют плоскую конфигурацию и проявляют себя как лиганды — монодентатный (например, в $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$) или бидентатный (например, в $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$).

Карбонат-ионы в водных средах подвергаются гидролизу. Средний карбонат натрия гидролизуется в растворах обычных концентраций всего на несколько процентов (с образованием ионов гидроксила и гидрокарбонат-ионов): в 0,1 н. растворе Na_2CO_3 гидролиз идет на 3,5 %, в 0,01 н. — на 12,5 %:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3,$$

или в сокращенно-ионной форме:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-.$$

Таким образом, при гидролизе среднего карбоната натрия возникает щелочная среда (pH ≈ 10). По второй ступени в обычных условиях гидролиз практически не идет.

Растворение в воде гидрокарбонатов ЩЭ также сопровождается гидролизом:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-,$$

но в значительно меньшей степени, чем в случае средних карбонатов (причина — бóльшее значение K_a^{I} угольной кислоты по сравнению с K_a^{II}). Поэтому водные растворы гидрокарбонатов дают реакцию, близкую к нейтральной (pH ≈ 8).

Кроме средних и кислых карбонатов известны **основные карбонаты**, которые образуются в водных растворах при попытке выделить средний карбонат элемента-металла, дающего слабое основание. Примером может быть основной карбонат меди(II) (природный минерал *малахит*), получающийся по обменной реакции, сопровождающейся гидролизом как катиона Cu^{2+}, так и аниона карбоната:

$$2CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O = \\ = Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3\downarrow + 2NaHCO_3 + 2Na_2SO_4.$$

Наиболее практически важным для карбонатов, получаемых в промышленном масштабе, является **средний карбонат натрия Na_2CO_3 (сода).** Сода широко используется в различных химических производствах, например, при изготовлении стекла. Известно несколько промышленных способов получения Na_2CO_3. В настоящее время наиболее широко используется *метод Сольвэ* (см. разд. 1.3.2.3).

Поташ – средний карбонат калия K_2CO_3. Применительно к системе с K^+ метод Сольвэ «не работает», так как в отличие от $NaHCO_3$ гидрокарбонат калия хорошо растворим в воде. Поэтому его получают по реакции

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Поташ, кроме того, образуется, как побочный продукт при переработке нефелина на алюминий (см. разд. 13.5). Поташ применяют при «варке» специальных стекол, для создания щелочной среды в фотографическом деле и т. д.

Карбонаты других ЩЭ готовят так же, как поташ. То же относится к растворимым карбонатам других элементов-металлов. Если карбонаты нерастворимы, их получают осаждением содой какой-либо растворимой соли этого элемента-металла.

Среди карбонатов других катионов несколько особняком стоят **производные угольной кислоты и аммиака**. При их взаимодействии *в водной среде* образуется **карбонат аммония**:

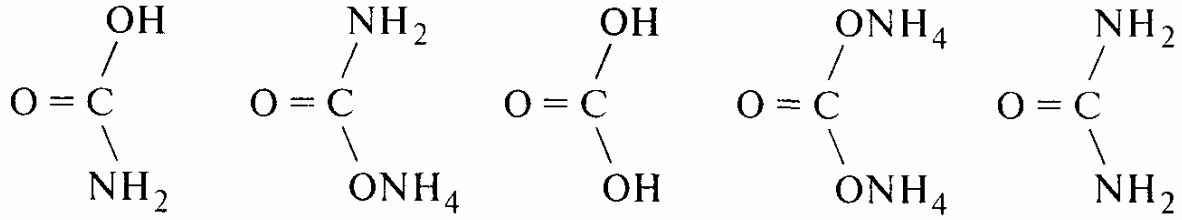
$$2NH_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3.$$

Эта соль отличается большой летучестью при повышенной и даже обычной температуре, особенно в присутствии паров воды, которые вызывают сильный гидролиз $(NH_4)_2CO_3$, что способствует смещению равновесия синтеза карбоната аммония справа налево.

Если реакция взаимодействия угольного ангидрида и аммиака осуществляется *в газовой фазе*, то образуется так называемый **карбамат аммония** NH_4OCONH_2, или карбаминовокислый аммоний:

$$CO_2 + 2NH_3 = NH_4OCONH_2.$$

Строение этого соединения легко понять, если сопоставить структурные формулы **карбаминовой кислоты, карбамата аммония, угольной кислоты, карбоната аммония и мочевины**:



Карбаминовая кислота | Карбамат аммония | Угольная кислота | Карбонат аммония | Мочевина (карбамид)

В карбамате аммония протон одной гидроксильной группы угольной кислоты замещен на ион аммония, а вторая гидроксильная группа H_2CO_3 целиком замещена на амидогруппу $—NH_2$. В мочевине, представляющей собой диамид угольной кислоты, обе гидроксильные группы H_2CO_3 замещены на амидогруппу.

Мочевина – азотсодержащее удобрение, особенно ценное для кислых почв. Его производят сейчас в очень больших количествах (миллионы тонн). Синтез карбамида ведут из карбамата аммония нагреванием до 150 °С под давлением (в автоклавах):

$$NH_2—CO—ONH_4 \xrightarrow{150^\circ C,\ 100\ атм} (NH_2)_2CO + H_2O.$$

Термическая устойчивость карбонатов различных элементов-металлов зависит от поляризационных свойств катионов, входящих в состав карбоната.

Чем больше поляризующее действие на карбонат-ион, тем при более низкой температуре происходит разрушение карбонат-иона с потерей им одного из атомов кислорода. Реакция $Э_2CO_3 \rightleftarrows Э_2O + CO_2$ протекает, например, для карбоната лития при температуре выше 700 °С, а для карбоната натрия – выше 800 °С. Карбонат магния термически менее устойчив, чем карбонат натрия (разлагается выше 400 °С), так как катион Mg^{2+} меньше по размеру, чем Na^+, и имеет больший заряд, т. е. обладает большим поляризующим действием

Надо учитывать, однако, что если на ход процесса разложения соединения влияет несколько факторов, зависимость между поляризующим действием и термической устойчивостью химических соединений не слишком проста.

Так, уже упоминалось (см разд. 1 3.2.3), что в ряду карбонатов ЩЭ Cs_2CO_3 термически менее устойчив, чем Na_2CO_3, несмотря на минимальное поляризующее действие катиона Cs^+. Причиной обращения термической устойчивости в ряду карбонатов ЩЭ является высокая летучесть кислородных соединений цезия, образующихся при распаде его карбоната.

Необходимо также учитывать *эффект дополнительной поляризации*: легко деформируемый анион может сам оказывать поляризующее действие на сильно деформирующий катион, если последний способен деформироваться. Примером может служить карбонат серебра. Ион Ag^+, имеющий полностью сформированную 18-электронную оболочку, воздействует на карбонат-ион и деформирует его Так как ион серебра имеет легко деформируемую электронную оболочку, в результате взаимного поляризационного «расшатывания» связи катиона Ag^+ и аниона CO_3^{2-} термическая устойчивость соли понижается. Температура термоли-

за карбоната серебра составляет ~100 °С, т е она на сотни градусов ниже, чем у карбонатов «жестких» элементов-металлов

Различную термическую устойчивость карбонатов, как и солей других кислот (нитратов, сульфатов и т д), можно объяснить и с позиций разной степени ионности связи металл—карбонат чем более ионное соединение, тем оно более устойчиво, например, связь натрия с карбонатом более ионная, чем связь серебра Возможна и термодинамическая оценка процесса термолиза (см разд 16 3 2 1)

Применение карбонатов элементов-металлов весьма многообразно (и в промышленности, и в неорганическом синтезе). Соответствующие сведения представлены в главах, посвященных химии конкретных элементов-металлов.

Кремниевые кислоты

Поскольку кремнезем SiO_2 с водой непосредственно не реагирует, кремниевые кислоты получают косвенным путем — действием минеральных кислот на растворы силикатов или гидролизом таких соединений кремния, как галогениды, сульфиды, алкоголяты, эфиры кремниевых кислот и др.

При этом способе получения в растворах *сосуществуют несколько форм кремниевых кислот*; их трудно разделить и идентифицировать. Обычно предполагают, что в момент получения в разбавленных растворах преобладает ортокремниевая кислота.

Ортокремниевая кислота H_4SiO_4 хорошо растворима в воде, образуется при гидролизе галогенидов и сульфидов кремния, а также при взаимодействии силиката натрия Na_4SiO_4 с холодной разбавленной HCl. Последовательные константы кислотной диссоциации H_4SiO_4 различаются мало: $K_a^{I} = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$, $K_a^{II} = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_a^{III} = 1 \cdot 10^{-12}$, $K_a^{IV} < 1 \cdot 10^{-12}$. Поскольку ортокремниевая кислота слабее угольной, углекислый газ в присутствии воды при комнатной температуре разрушает соли кремниевой кислоты — силикаты, но при высокой температуре ортокремниевая кислота способна разлагать твердые карбонаты (равновесие термолиза карбонатов смещается в сторону их разрушения из-за летучести CO_2).

Существуют и кремнийкислородные кислоты другого состава, некоторые из них выделены в твердом состоянии. Так, **диметакремниевая кислота $H_2Si_2O_5$** (в виде чешуйчатых кристаллов) образуется при действии серной кислоты на диметасиликат натрия $Na_2Si_2O_5$. Структуры $H_2Si_2O_5$ и исходной соли $Na_2Si_2O_5$ сходны: это слои, образованные шестичленными кольцами, состоящими из тетраэдров $[SiO_4]$. Слои скреплены ионами водорода H^+ в кислоте (или Na^+ в соли). При нагревании до 220 °С происходит потеря воды, и кристаллическая структура $H_2Si_2O_5$ разрушается.

Метакремниевая кислота H_2SiO_3 аморфна и менее устойчива, чем диметакремниевая кислота. Ее получают действием 80 %-й

серной кислоты на кристаллический силикат $(ЩЭ)_2SiO_3$ при 0 °С. При повышении температуры происходит дегидратация:

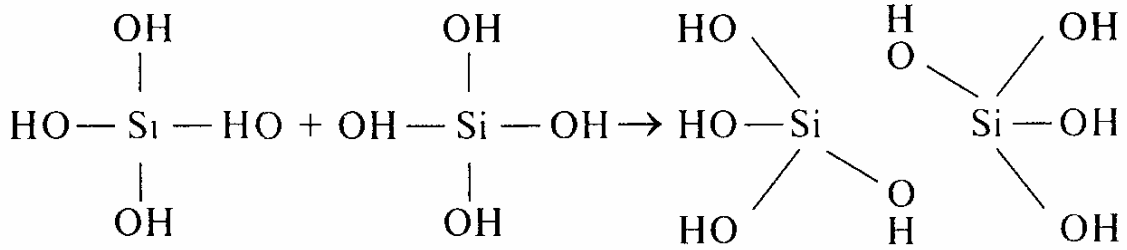
$$2H_2SiO_3 = H_2Si_2O_5 + H_2O.$$

Более слабо выраженные, чем у H_2CO_3, **кислотные свойства H_4SiO_4** (точнее, смеси кремниевых кислот, сосуществующих в растворах) обусловлены меньшей электроотрицательностью кремния (1,8), чем у углерода (2,5). Из-за большего радиуса атома (см. табл. 14.1) кремний(IV) образует с кислородом (в анионе SiO_4^{4-} и в силикат-анионах другого состава) менее прочные ковалентные связи, чем углерод в анионе CO_3^{2-}. Это повышает прочность связей О—Н в кремниевых кислотах, т. е. делает их более слабыми, чем угольная. Бóльшие валентные возможности кремния в кремниевых кислотах используются для образования четырех связей с кислородом, а не трех, как в H_2CO_3. Это также способствует повышению прочности связей О—Н, т. е. делает кислоты более слабыми, чем угольная. Наконец, кремний, менее электроотрицательный, чем углерод, оказывает водороду в ОН-группах кислот менее серьезную конкуренцию в стремлении отторгнуть воду, гидратирующую оксид SiO_2 (по сравнению с углеродом в H_2CO_3).

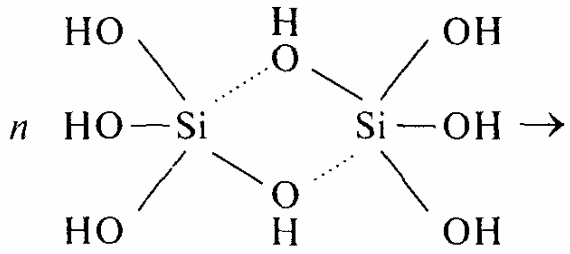
Дегидратация кремниевых кислот с превращением их в гидратированный оксид $SiO_2 \cdot aq$ в действительности должна в сходных условиях протекать еще в большей мере, чем дегидратация угольной кислоты с превращением последней в CO_2. Однако нелетучесть SiO_2 (в отличие от CO_2) препятствует более сильному обезвоживанию кремниевых кислот. Кроме того, на кинетические и термодинамические характеристики кремниевых кислот влияет их ярко выраженная способность к полимеризации, сопровождающейся поликонденсацией, что не характерно для угольной кислоты из-за неспособности углерода(IV) проявлять по отношению к кислороду КЧ более высокое, чем 3.

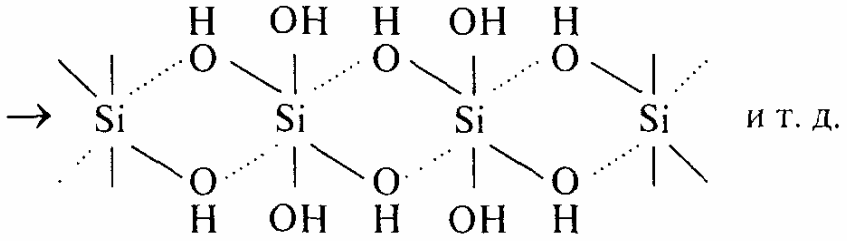
По сумме литературных данных, часто противоречивых, можно следующим образом представить **полимеризацию кремниевых кислот на примере H_4SiO_4**.

Вначале тетраэдрические ионы SiO_4^{4-}, объединяясь, преобразуются в промежуточные пятикоординационные комплексы за счет того, что кремний может увеличивать координационное число сверх четырех, используя $3d$-орбитали:



Затем частицы укрупняются, и КЧ кремния становится равным 6:





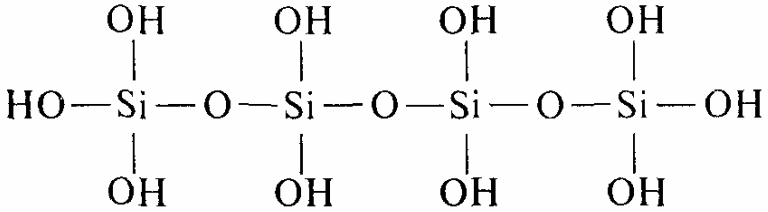
и т. д.

В полимере атомы кремния окружены октаэдрически шестью ионами OH^-. Во времени происходит дальнейшее удлинение цепей, которые могут связываться в двухмерную сетку, а затем и в трехмерное образование.

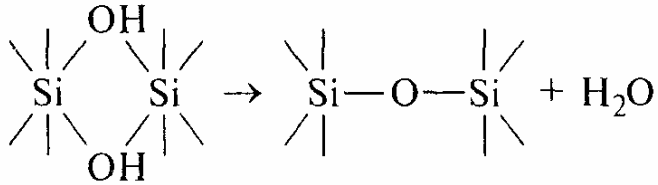
Есть и другая точка зрения, согласно которой атом кремния во всех кислородных соединениях, в том числе в растворах кремниевых кислот, имеет КЧ = 4. В связи с этим процесс полимеризации ортокремниевой кислоты можно представить следующими уравнениями:

$$2H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O,\ 2H_6Si_2O_7 \rightarrow H_{10}Si_4O_{13} + H_2O \text{ и т. д.}$$

Строение $H_{10}Si_4O_{13}$ изображает следующая схема:



Эта структура (с кислородными мостиками) может возникать вследствие дегидратации полимера кремниевой кислоты с $КЧ_{Si} = 6$ по механизму оляция—оксоляция (см. разд. 2.3.1.2). Двойной гидроксильный мостик, теряя воду, превращается в мостиковый кислород (отщепление воды с образованием оксомостика в органической химии называют не оксоляцией, а поликонденсацией):



Процесс старения кремниевой кислоты аналогичен наблюдаемому у гидроксидов элементов-металлов. При полимеризации кремниевой кислоты образуются очень крупные частицы, имеющие диаметр порядка сотен ангстрем.

В растворе ортокремниевая кислота может присутствовать в форме мономерных ионов $[H_2SiO_4]^{2-}$, $[H_3SiO_4]^-$ и молекул H_4SiO_4, образуя истинные растворы, а также в виде **коллоидных растворов (золей)**, содержащих полимеризованные формы кремниевых кислот. В зависимости от условий концентрационные соотношения этих форм могут быть различными.

В отличие от истинных щелочных растворов, содержащих мономерные силикат-ионы, нейтральные и кислые истинные растворы кремниевой кислоты во времени неустойчивы, и часть кремниевой кислоты в них всегда полимеризована. Степень полимеризации кремниевой кислоты с увеличением кислотности возрастает, поэтому уже при очень небольшой концентрации ионов водорода создаются условия для ее осаждения из силикатных растворов. Вследствие этого даже слабые кислоты как бы «вытесняют» кремниевую кислоту из растворов силикатов.

Полимеризация ортокремниевой кислоты сопровождается переходом от цепочечной структуры к слоистой, а затем и к каркасной — трехмерной сетке. Золи кремниевой кислоты самопроизвольно переходят в **гели**, «застудневают» . Золи и гидрогели поликремниевой кислоты представляют собой частицы шаровидной формы с молярной массой от $2 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^6$. При переходе **золь—гидрогель—ксерогель** (или **силикагель** — высушенный гель кремниевой кислоты) сферическая форма частиц сохраняется.

Формирование крупных частиц поликремниевой кислоты сопровождается захватом молекул воды. Часть этой воды в силикагеле химически связана, а часть — адсорбирована. Адсорбированная вода гидрогеля удаляется в процессе высушивания.

Скорость полимеризации ортокремниевой кислоты зависит главным образом от концентрации раствора, значения pH, температуры и наличия электролита. Выше всего скорость полимеризации в растворах с pH от 5 до 8, несколько замедляется она в щелочной среде (pH = 9÷10). Однако в концентрированных растворах ортокремниевой кислоты полимеризация может происходить и в щелочной среде. При pH раствора ниже 1,7 полимерные частицы кремниевой кислоты заряжены положительно, выше — отрицательно. Длительное хранение и кипячение золей кремниевой кислоты сопровождаются усилением процесса поликонденсации.

Силикагель имеет пористое строение с сильно развитой внутренней поверхностью, что обусловливает его способность быть прекрасным адсорбентом, носителем каталитически активного вещества и собственно катализатором.

Процесс **приготовления силикагеля** состоит из нескольких стадий: получение золя кремниевой кислоты, застудневания его (перехода в гель), созревания, промывки и высушивания. Главным промышлен-

ным методом получения силикагеля является (на первой стадии) действие серной кислоты на раствор растворимого стекла:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3\downarrow.$$

Промышленность выпускает два вида силикагелей: мелкопористый и крупнопористый, с упрочняющей добавкой глинозема (до 10 %). Он меньше растрескивается при соприкосновении с водой. Кроме того, выпускаются силикагели специального назначения: силикагель – индикатор влажности, силикагель для бытовых холодильников и др.

Силикагель применяется для высушивания различных газов и очистки некоторых жидкостей, так как активно сорбирует пары воды и многих органических веществ. Используется он и как сорбент при хроматографическом разделении и анализе смесей веществ различной химической природы. Силикагель катализирует многие реакции полимеризации, конденсации, окисления и восстановления органических веществ. Он используется как носитель каталитически активных веществ (например, металлических Pt, Pd, Ni, а также оксидов, кислот и оснований). Применяют силикагели и как иониты при разделении смесей радиоактивных изотопов, для очистки промышленных сточных вод от ионов различных элементов-металлов.

Соли кремниевых кислот — силикаты — в растворах

Силикаты почти всех элементов-металлов, кроме ЩЭ, нерастворимы в воде. Из растворимых солей наиболее известны силикаты натрия: метасиликат Na_2SiO_3, диметасиликат $Na_2Si_2O_5$, ортосиликат Na_4SiO_4 (наиболее растворимый); кислые соли кремниевой кислоты: Na_3HSiO_4, $Na_2H_2SiO_4$, NaH_3SiO_4. Для моногидро- и дигидросиликата натрия известно несколько кристаллогидратов. Кристаллогидраты лучше растворимы, нежели безводные силикаты. Все силикаты натрия можно получить в кристаллическом и в стеклообразном состояниях.

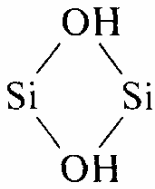
Так называемое «**растворимое» стекло** – это продукт промышленного производства, имеющий вид стекловидного сплава, окрашенного примесями Fe^{III} в зеленый или желтый, а иногда и в черный цвет. Состав растворимого стекла зависит от соотношения в нем оксида Na_2O и кремнезема SiO_2. Соотношение может меняться в пределах от 1:1 до 1:4. Растворимое стекло в твердом состоянии называют «силикат-глыбой» , или просто силикатом. Промышленность выпускает водные растворы силикат-глыбы, также называемые растворимым стеклом (густые вязкие жидкости).

При растворении растворимого стекла сначала происходит гидратация и переход в раствор гидратированных соединений, а

затем **гидролиз** с образованием щелочной среды и различных силикат-ионов, подвергающихся полимеризации.

Степень гидролиза растворов мета- и диметасиликата натрия зависит от их концентрации:

Концентрация раствора	1 н	0,1 н	0,01 н.
Степень гидролиза, %			
Na_2SiO_3	14	28	32
$Na_2Si_2O_5$	2,4	6	—

Гидролиз растворимого стекла представляет собой сложный физико-химический процесс. В частности, в водном растворе силикатов присутствует смесь анионов с разной степенью полимеризации. Соотношение числа частиц с определенной длиной цепи Si—O—Si или  зависит от температуры и концентрации растворов. В разбавленных растворах преобладают мономерные ионы $[H_3SiO_4]^-$ или $[SiO(OH)_3]^-$ и молекулы кремниевых кислот, а в концентрированных — высокомолекулярные частицы.

Упрощенную схему гидролиза ортосиликата натрия можно представить следующим образом.

I стадия — образование гидросиликатов (последовательная протонизация, сокращенно-ионные уравнения):

$$[SiO_4]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [HSiO_4]^{3-} + OH^-,$$

$$[HSiO_4]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [H_2SiO_4]^{2-} + OH^-,$$

$$[H_2SiO_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [H_3SiO_4]^- + OH^-,$$

$$[H_3SiO_4]^- + H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4 + OH^-.$$

Суммарное уравнение реакции гидролиза, идущего до конца, в молекулярном виде:

$$Na_4SiO_4 + 4H_2O = 4NaOH + H_4SiO_4$$

и в сокращенно-ионном виде:

$$[SiO_4]^{4-} + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4OH^-.$$

Во II стадии — полимеризации — участвуют мономеры ортокремниевой кислоты и различного состава гидросиликат-ионы, например:

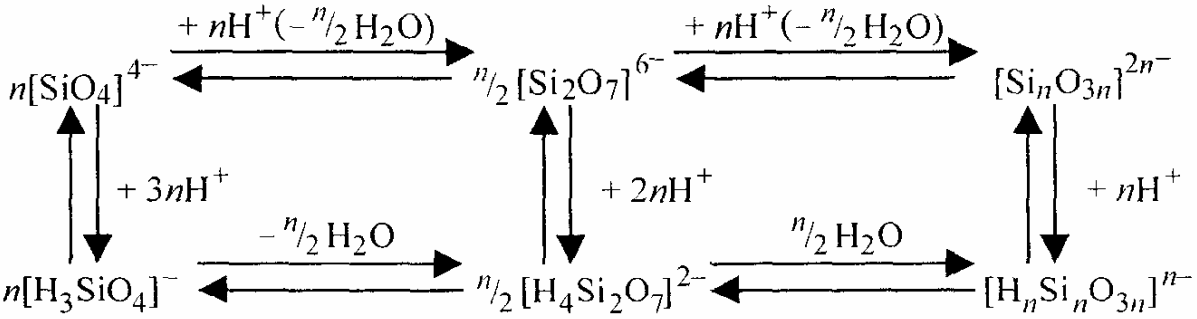
$$[H_3SiO_4]^- + [H_3SiO_4]^- \rightleftarrows [H_4Si_2O_7]^{2-} + H_2O,$$

$$[H_4Si_2O_7]^{2-} + [H_3SiO_4]^- \rightleftarrows [H_5Si_3O_{10}]^{3-} + H_2O \text{ и т. д.}$$

В общем виде:

$$[H_{n+2}Si_nO_{3n+1}]^{n-} + [H_3SiO_4]^- \rightleftarrows [H_{n+3}\,Si_{n+1}O_{3n+4}]^{-(n+1)} + H_2O.$$

В зависимости от концентрации раствора силикаты гидролизуются с образованием моно-, ди-, три-, тетра- или более высокополимерных образований. Между полимерами различного состава устанавливается равновесие, подчиняющееся закону действующих масс:



орто- диорто- мета- (циклы, где $n = 3–6$)

Растворимые силикаты находят разнообразное практическое **применение**. В частности, растворимое стекло используют для укрепления грунтов при строительных работах, применяют при изготовлении замазок и склеивающих веществ для придания дереву и тканям огнеупорных свойств. Пропитка жидким стеклом бетонных покрытий автодорог повышает их сопротивление истиранию. Силикат натрия — компонент клея и дешевых стиральных порошков.

Природные силикаты

Почти все горные породы, входящие в состав земной коры, являются силикатами; треть всех известных минералов — также силикаты.

Природные силикаты можно рассматривать как продукт частичного или полного замещения протонов поликремниевых или более сложных кислот (например, $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$) на ионы того или другого элемента-металла. Особенно важны алюмосиликаты, относящиеся к группе полевых шпатов и слюд. На их долю приходится более половины массы земной коры. Перечислим наиболее распространенные минералы этой группы.

Слюды: мусковит — $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, биотит — $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$, флогопит — $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)$; **асбест** — $Mg_3[Si_2O_5](OH)$; **тальк** — $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$; **полевые шпаты:** альбит — $Na[AlSi_3O_8]$, ортоклаз — $K[AlSi_3O_8]$, анортит — $Ca[Al_2Si_2O_8]$; **глина — каолинит** — $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$. Иногда состав минералов на основе силикатов выражают, указывая только мольное соотношение составляющих их оксидов, например,

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — каолинит. Однако такой способ изображения не дает информации о строении соединений.

Согласно современным представлениям, *основной структурной единицей в кристаллических силикатах* является **тетраэдрическая группа $[SiO_4]$**, в которой кремний окружен четырьмя атомами кислорода. Расстояние Si—O равно ~1,6 Å, а расстояние между соседними атомами кислорода одного тетраэдра ~2,7 Å.

В ионе $[SiO_4]^{4-}$ четыре σ-связи Si—O образуются за счет гибридных sp^3-орбиталей атома кремния, перекрывающихся с sp^2- и sp-орбиталями кислорода. Порядок связи Si—O может повышаться за счет вовлечения в такое взаимодействие двух d-орбиталей атома кремния ($3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$), перекрывающихся с p-орбиталями всех четырех атомов кислорода.

Связь кремнекислородных группировок с атомами ЩЭ и ЩЗЭ носит в значительной мере ионный характер, что является одной из причин высоких температур плавления и большой твердости большинства силикатов.

Кроме кремнекислородного фрагмента, в состав силикатов входят в виде ионов многие элементы: Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe, B, Al, O, H, F и др. Некоторые катионы, например, B^{3+}, Al^{3+}, способны частично замещать кремний в кремнекислородном тетраэдре. Эти ионы имеют по отношению к кислороду КЧ, равное 4, и координационный многогранник, близкий по размерам к кремнекислородному тетраэдру. В результате такого замещения образуется, например, смешанный алюмокремнекислородный структурный фрагмент.

Хотя радиус иона Al^{3+} (0,53 Å) больше радиуса иона Si^{4+} (0,40 Å — расчетное значение, полученное в предположении, что положительный заряд на атоме кремния равен +4), все же ион Al^{3+} может находиться в кремнекислородном мотиве в тетраэдрической координации, но большинство катионов других элементов-металлов в силикатах находятся вне кремнекислородных фрагментов (обычно в октаэдрических пустотах) и связывают между собой эти группировки.

Силикаты делятся на две большие группы: 1) с кремнекислородными фрагментами конечных размеров (островные структуры) и 2) бесконечных размеров (цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные структуры) (рис. 14.4).

Островные структуры. К ним прежде всего относятся структуры силикатов с изолированными одиночными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ (рис. 14.4, *а*), которые непосредственно не связаны друг с другом, а электростатически взаимодействуют, объединяясь посредством катионов, входящих в структуру силикатов. Примерами

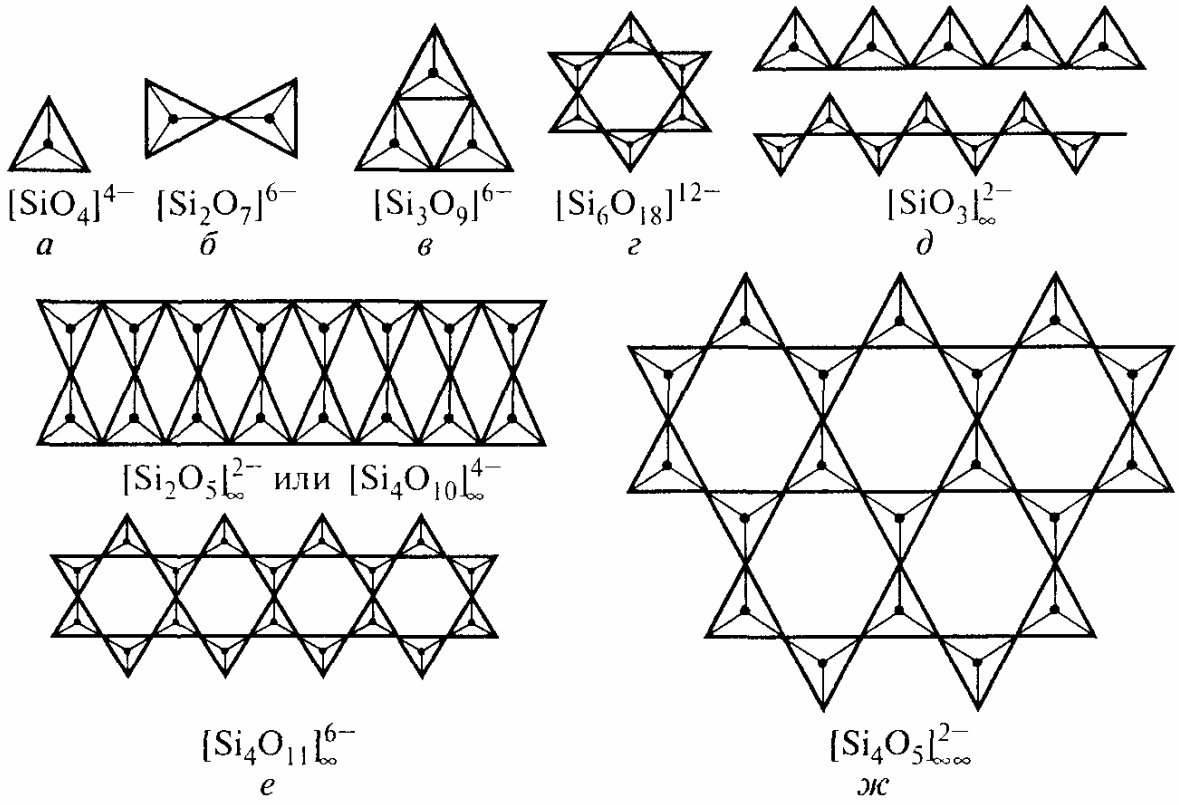


Рис. 14.4. Кремнекислородные тетраэдры в силикатах различного строения: *а, б, в, г* – островные структуры, *д* – цепи, *е* – ленты, *ж* – слоистая структура

такой структуры могут служить минералы ларнит $Ca_2[SiO_4]$, форстерит $Mg_2[SiO_4]$, фенакит $Be_2[SiO_4]$, циркон $Zr[SiO_4]$.

Структуры силикатов с группами тетраэдров, связанных между собой одной или двумя обобщенными вершинами (атомы кислорода), также являются островными.

Диортогруппа $Si_2O_7^{6-}$ (рис. 14.4, *б*) имеется в гидрате так называемого «трехкальциевого» силиката – $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$, а также в тортвейтите $Sc_2[Si_2O_7]$. Таким же образом обобществление одной или двух вершин тетраэдра приводит к образованию кольца (рис. 14.4, *в, г*) из трех, четырех и шести кремнекислородных тетраэдров; например, группа $[Si_3O_9]^{6-}$ содержится в бентоните $BaTi[Si_3O_9]$, а группа $[Si_6O_{18}]^{12-}$ в берилле $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Цепочечные и ленточные структуры. Силикаты, содержащие линейные цепочки из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, имеющих две обобщенные вершины, называются пироксенами (рис. 14.4, *д*); стехиометрический состав цепочки $[SiO_3]_\infty^{2-}$ (здесь и далее индексы ∞, $\infty\infty$, $\infty\infty\infty$ означают соответственно одномерные, двухмерные и трехмерные бесконечные структуры). Такую структуру имеют минералы вол-

ластонит $Ca_3[SiO_3]_3$, диопсид $CaMg[SiO_3]_2$, сподумен $LiAl[SiO_3]_2$, энстатит $Mg_2[SiO_3]_2$.

Двойные цепи или ленты из тетраэдров $[SiO_4]$ состава $[Si_4O_{11}]_{\infty}^{6-}$ характерны для амфиболов (рис. 14.4, *е*). Типичным представителем амфиболов является тремолит $Ca_2Mg_5[(Si_4O_{11})_2](OH)_2$. Фрагмент $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ имеется в структуре силлиманита $[Al_2SiO_5]$, здесь цепь состоит из чередующихся тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$, причем в двойной цепи тетраэдры $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$ иногда располагаются друг против друга.

Слоистые структуры. В этих силикатах каждый тетраэдр имеет три вершины, общие с соседними тетраэдрами (рис. 14.4, *ж*), при этом образуются бесконечные в двух измерениях слои (листы или сетки). Наиболее простой и распространенный тип слоя — кремнекислородный слой гексагонального типа. Он представляет собой слои с шестичленными кольцами. Состав слоя — $[Si_2O_5]_{\infty\infty}^{2-}$. К этому структурному типу относятся каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, пластинчатые минералы типа слюд, например, мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, а также тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$.

Каркасные структуры. Это структуры с трехмерными бесконечными фрагментами из тетраэдров. Такой каркас является валентнонасыщенным, электронейтральным (состав фрагмента — $[SiO_2]_{\infty\infty\infty}$), его имеют различные модификации кремнезема. Если происходит замещение кремния на алюминий, то образуются тетраэдры состава $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$. Все тетраэдры имеют общие вершины, а в пустотах отрицательно заряженного каркаса располагаются катионы ЩЭ или ЩЗЭ. Так построены, например, калиевый полевой шпат (ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$, натриевый полевой шпат (альбит) $Na[AlSi_3O_8]$.

Сюда же относятся **цеолиты**. Они имеют рыхлую структуру за счет пустот, в которых располагаются катионы металла и молекулы воды. Состав цеолитов можно выразить общей формулой: $Э_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где n — заряд катионов металла; $Э^{n+}$ — обычно Na^+, K^+, Ca^{2+}; z - число молей так называемой цеолитной воды. В отличие от конституционной, т. е. химически связанной воды, входящей в состав асбеста, талька и других минералов, **цеолитная вода** при осторожном нагревании может быть удалена без разрушения кристаллической структуры цеолита. Цеолиты способны обменивать воду на другие жидкости, а катионы $Э^{n+}$ — на другие катионы. Поэтому **цеолиты используют** в качестве ионообменных веществ, селективных адсорбентов, носителей катализаторов и в роли молекулярных сит. Кроме природных цеолитов в

этих целях применяют несколько десятков марок различных по составу и свойствам синтетических цеолитов.

Синтетические силикаты

Из силикатных материалов, получаемых искусственным путем, кроме уже упомянутых цеолитов, наиболее важными для практики являются **стекла и ситаллы**.

Стекло представляет собой однородную систему, аналогичную истинному раствору. Это переохлажденная жидкость с «замороженной» структурой. Иногда стекла называют аморфными веществами, но в отличие от настоящих аморфных веществ в них имеется некоторая упорядоченность в расположении кремнекислородных тетраэдров. Однако структура стекла, в отличие от структуры кристалла, не симметрична и не периодична, поэтому стекла рентгеноаморфны.

Стекла представляют собой неравновесные системы, поскольку образуются путем переохлаждения расплавов. Запас энергии стеклообразной системы больше, чем кристаллической, поэтому в благоприятных температурных условиях стекла способны к кристаллизации. Чем больше способность к самопроизвольной кристаллизации, тем более быстрое охлаждение приходится применять, чтобы перевести расплав в стеклообразное состояние.

Стеклообразное состояние является промежуточным между кристаллическим и жидким. *Стекла, в отличие от кристаллических веществ, не имеют определенной температуры плавления и затвердевают постепенно.*

Основу структуры силикатного стекла составляют тетраэдры $[SiO_4]$. Как и в кристаллических силикатах, они связаны друг с другом через общие кислородные атомы. В стекле каждый атом имеет определенное число ближайших соседей, т. е. содержатся те или иные структурные единицы. Однако структурная единица регулярно не повторяется. С увеличением в силикатном стекле концентрации оксида ЩЭ увеличивается хаотичность распределения кремнекислородных тетраэдров. Так, если в кварцевом стекле (рис. 14.5, *а*) каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, то в натриево-силикатном стекле (рис. 14.5, *б*) встречаются фрагменты, в которых атомы кислорода связаны только с одним атомом кремния. В натриевом стекле ионы натрия размещаются в пустотах стеклообразной структуры, преимущественно вблизи от атомов кислорода, связанных только с одним атомом кремния. Таким образом компенсируется координационная ненасыщенность последних. Каждый ион натрия окружен в среднем шестью атомами кислорода. Ионы натрия в каркасе стекла распределены статистически.

Основой обычных стекол являются силикаты натрия (или калия) и кальция. **Состав обычного оконного,** так называемого нормального **стекла** выражается формулой $\mathbf{Na_2CaSi_6O_{14}}$, или $\mathbf{Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2}$.

Исходными реагентами **стекольного производства** являются сода, известняк и песок. Иногда вместо соды берут более дешевый сульфат натрия Na_2SO_4 в смеси с коксом или древесным углем. Исходные продукты нагревают в специальных ваннах до 1500 °С и некоторое время выдерживают для удаления газов (CO_2, SO_2, H_2O и др.), затем из жидкой массы выдувают или формуют нужные изделия.

Взаимодействие реагентов происходит по реакции

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow.$$

В зависимости от назначения стекла в него вводят различные добавки. Добавки CaO, B_2O_3, BaO, MgO повышают механическую прочность стекла. Замена в натриево-кальциево-силикатном стекле части Na_2O на оксиды B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 повышает его химическую устойчивость, а последние два — кислотоустойчивость. Еще более инертными к действию щелочей стекла становятся при увеличении содержания CaO, а также при введении BeO и ZrO_2. Специальные стекла, содержащие в своем составе CdO, используют для защиты от нейтронов, а стекла с PbO — от рентгеновских лучей. Ультрафиолетовые лучи поглощаются стеклами, в состав которых введены значительные количества V_2O_5, PbO, TiO_2, Sb_2O_3. Непрозрачны для ультрафиолетовых лучей также

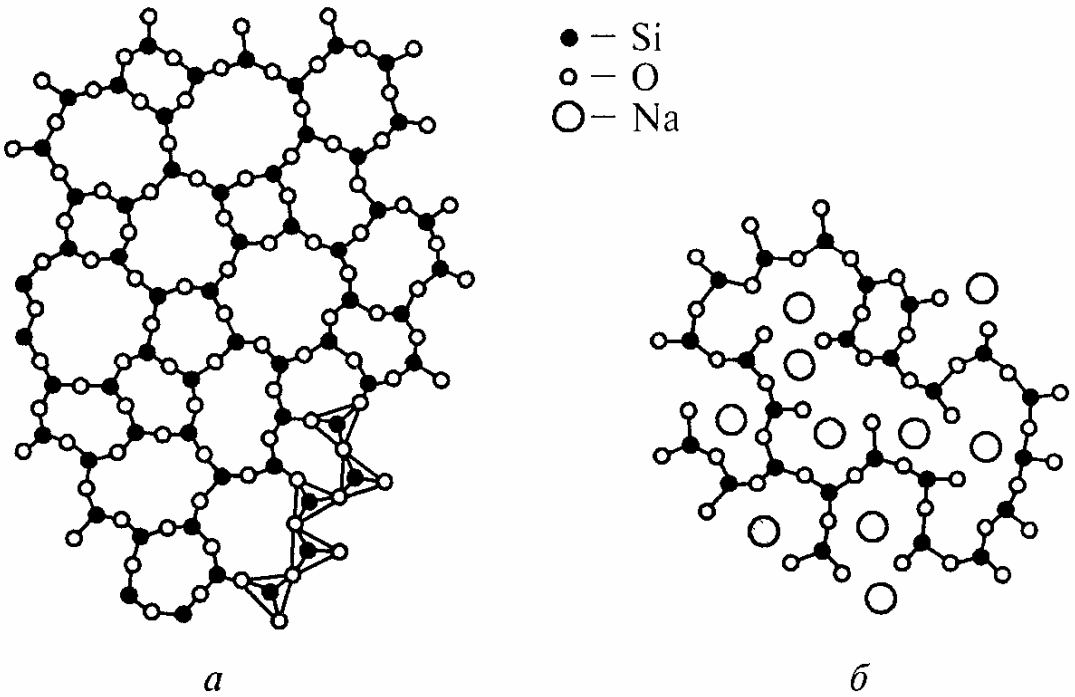


Рис. 14.5. Сетка из тетраэдров $[SiO_4]$ в кварцевом стекле (*а*) и в натрии-силикатном стекле (*б*) (Для простоты изображены лишь по три из четырех атома кислорода вокруг атомов кремния)

стекла, содержащие Fe_2O_3, частично задерживаются они и обычным оконным стеклом. Стекла с добавками соединений неодима используют в качестве лазерно-активных материалов. Соединения кобальта придают стеклу синюю окраску, железа(III) – желто-зеленую, марганца – фиолетовую, Cr_2O_3 – изумрудно-зеленую и т. д.

Стекла с большим содержанием SiO_2 (**иенское стекло** и **пирекс**) устойчивы к действию кислот, обладают малым коэффициентом расширения, хорошо переносят нагревание открытым огнем. **Кварцевое стекло** (почти чистый кремнезем) по сравнению с обычным стеклом обладает малым коэффициентом термического расширения (в 15 раз меньше), который почти не меняется с изменением температуры, поэтому изделия из кварца переносят резкие колебания температуры. Кварцевое стекло почти не задерживает ультрафиолетовые лучи. Если в плавленый кварц добавить соли никеля, образуется черное стекло, задерживающее все видимые лучи, но пропускающие ультрафиолетовые.

На кварцевое стекло вода и кислоты (кроме HF) практически не действуют, хотя щелочи довольно легко его разъедают. Кварцевое стекло — более хрупкое, чем обычное стекло, это его недостаток.

Изделия из силикатного, в том числе кварцевого, стекла, нагретые до высокой температуры, а потом охлажденные на воздухе, приобретают неравномерно распределенные внутренние напряжения и поэтому малопрочные. Прочность стекла можно повысить *закалкой* (изделия нагревают и быстро охлаждают).

Один из способов повышения прочности стекла — *микрокристаллизация* — приводит к образованию **ситаллов**, представляющих собой материалы с равномерной тонкозернистой структурой кристаллов (от десятых долей до одного микрона), между которыми располагаются тончайшие цементирующие прослойки стеклообразного материала. Стеклокристаллическая структура придает ситаллам высокую механическую прочность, термостойкость, стойкость к химическим воздействиям, а в ряде случаев — ценные электрические свойства.

Микрокристаллическая структура ситаллов создается в результате специальной термической обработки и введения в состав стекла добавок-инициаторов кристаллизации, в качестве которых используются металлы в высокодисперсном состоянии (Au, Ag, Pt), а также некоторые оксиды (Cr_2O_3, TiO_2, ZrO_2), фториды (CaF_2), сульфиды переходных и постпереходных элементов. Микрокристаллизацию стекла можно вызвать и действием жесткого ионизирующего излучения.

Ситаллы применяют для изготовления износоустойчивых деталей машин, труб и насосов (работающих в агрессивных средах), радио- и электротехнических деталей, а также как строительный материал.

Строение GeO_2 и SiO_2 (см разд. 14.3.1.1) сходно. Однако, в отличие от SiO_2, оксид германия(IV) взаимодействует с водой. Полученный из водных растворов (например, гидролизом солей) диоксид германия всегда содержит какое-то количество связанной и адсорбированной воды. Состав гидратированного GeO_2 передает формула $GeO_2 \cdot nH_2O$, где $n > 2$. Достоверных данных о существовании $Ge(OH)_4$ нет. Однако водные растворы GeO_2 обладают кислой реакцией и заметной электропроводностью, следовательно, можно считать, что при растворении GeO_2 образуется слабая **германиевая кислота**. При гидратации КЧ германия(IV) по кислороду, равное 4 в GeO_2, может возрастать до 6 за счет присоединения ионов OH^- (или диполей H_2O) с образованием нейтральных $H_2[GeO_2(OH)_2]$ и заряженных $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$ соединений, переходящих в раствор. Когда концентрация раствора становится достаточно большой (>0,01 моль Ge/л), происходит полимеризация этих **оксогидроксосоединений.** Гидратированный GeO_2 может образовывать как истинные, так и коллоидные растворы.

Константа диссоциации $GeO_2 \cdot nH_2O$ по кислотному типу по данным разных авторов составляет при 20 °С от 10^{-9} до 10^{-13}.

Диоксид GeO_2 можно отнести **к амфотерным соединениям**, поскольку он образует два ряда производных — **германаты** типа **K_2GeO_3** и **K_4GeO_4** (твердофазный синтез) или **$K_2[Ge(OH)_6]$** (растворы), где Ge^{IV} проявляет анионную функцию, и **соли** типа **$GeCl_4$**, где Ge^{IV} играет роль катиона. Аналогичные свойства проявляют другие амфотерные оксиды и гидраты оксидов, например, производные бериллия (см. разд. 2.3.1.2) и алюминия (см. разд. 13.3.1.5).

Состав солей германия(IV) **в растворах** зависит от концентрации германия и кислотности. Так, при pH = 7÷10 образуются в основном метагерманат-ионы GeO_3^{2-}, которые правильнее рассматривать как упомянутые выше оксогидроксокомплексы состава $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$. При pH > 11 обнаружены гидроксокомплексы $[Ge(OH)_6]^{2-}$, т. е. происходит полная замена оксогрупп в окружении германия на гидроксогруппы. При pH от 1 до 7, наряду с германийсодержащими анионами, присутствуют германийсодержащие катионы. В сильно кислых растворах хлоридов обнаружены ионы $[Ge(OH)_xCl_{6-x}]^{2-}$.

Соли германия(IV) кислородсодержащих кислот обычно неустойчивы и не имеют промышленного применения. **Тетраацетат $Ge(CH_3COO)_4$** выделяют в виде белых кристаллов ($T_{пл}$ = 156 °С), когда концентрируют при пониженном давлении и охлаждении

раствор, полученный взаимодействием $GeCl_4$ с ацетатом таллия(I) в уксусном ангидриде. Неустойчивый **сульфат $Ge(SO_4)_2$** синтезирован по реакции $GeCl_4$ с SO_3 в запаянной ампуле при 160 °С

Соли германиевой кислоты — мета- и ортогерманаты (Na_2GeO_3, Mg_2GeO_4, Ca_2GeO_4, Ca_3GeO_5 и др.) — можно получить в кристаллическом состоянии методами твердофазного синтеза. Структура их аналогична структурам соответствующих мета- и ортосиликатов. Твердофазные **метагерманаты ЩЭ**, например Na_2GeO_3, растворимы в воде, в растворе они сильно гидролизованы. Германаты других элементов-металлов в воде практически нерастворимы, но будучи свежеосажденными растворяются в минеральных кислотах. Кроме метагерманатов, известны полигерманаты, например тетрагерманаты $(ЩЭ)_2Ge_4O_9$, при гидролизе которых образуются гептагерманаты состава $(ЩЭ)_3HGe_7O_{16}$, которые представляют собой полимерные гидроксокомплексы $(ЩЭ)_3[Ge_7O_{15}(OH)]$.

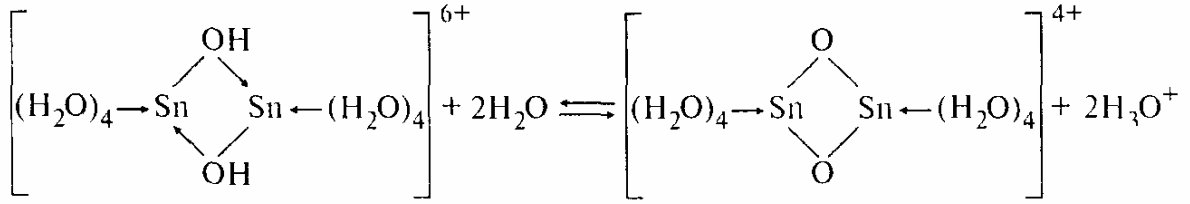
Германаты применяют в качестве активаторов люминофоров.

Гидроксид германия(II) $Ge(OH)_2$ — белое или желтое неустойчивое соединение, растворимое в кислотах. Оно образуется при гидролизе дигалогенидов германия (см. разд. 14.3.2.3) Из солей, кроме дигалогенидов, получены **цианид $Ge(CN)_2$**, **роданид $Ge(NCS)_2$** и **изоцианат $Ge(NCO)_2$** — вязкие жидкости, растворимые в ацетоне и ТГФ.

Гидраты оксидов олова и их соли

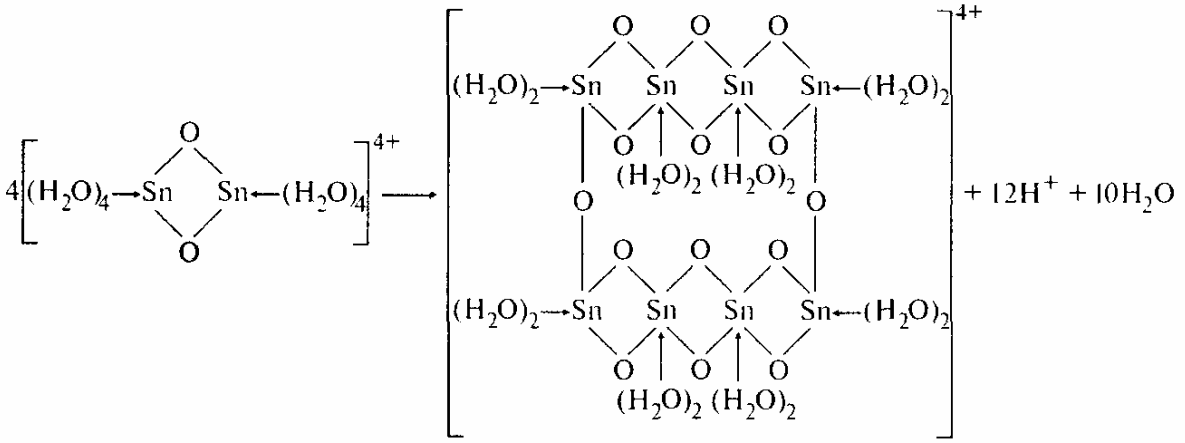
Гидрат оксида олова(IV) — так называемая **оловянная кислота,** существует в виде двух форм, различающихся по химической активности.

α-Оловянная кислота $SnO_2 \cdot xH_2O$ ($x = 1 \div 2$) получается гидролизом $SnCl_4$ при обычной температуре в виде объемистого белого осадка, легко растворимого в кислотах и растворах щелочей При стоянии происходят «старение» α-оловянной кислоты и переход ее в **β-оловянную кислоту $SnO_2 \cdot xH_2O$** ($x < 1$). Старение ускоряется при нагревании и добавлении OH^--ионов. Процесс старения можно изобразить следующей схемой:



β-Оловянная кислота не растворяется в кислотах и щелочах, но пептизуется ими. Химическая инертность β-оловянной кислоты объясняется тем, что оксоловые мостиковые группы менее реакционноспособны, чем оловые, и, кроме того, наряду с оксоляцией про-

исходит удлинение цепочек и соединение их друг с другом, что приводит к укрупнению частиц:



Развитие процесса старения (оксоляции) приводит к образованию гидратированного оксида олова(IV). Рентгенографическое исследование оловянных кислот показало, что обе формы (α- и β-) имеют структуру рутила, вода находится в адсорбированном состоянии.

β-Оловянную кислоту можно получить и непосредственно окислением металлического олова концентрированной азотной кислотой. В растворимое состояние олово (IV) из β-оловянной кислоты переводят сплавлением с твердыми щелочами.

Из щелочного раствора α-оловянной кислоты можно выделить соль – **станнат** состава $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ Учитывая прочную связь воды в этой соли, ее правильнее рассматривать как комплексное соединение **$Na_2[Sn(OH)_6]$ – гексагидроксостаннат(IV) натрия.** Гексагидроксостаннат-ион имеет форму октаэдра с атомом Sn в центре и OH^--ионами в вершинах. Станнаты ЩЭ хорошо растворимы в воде, станнаты ЩЗЭ и тяжелых элементов-металлов плохо растворимы.

Соли, содержащие олово(IV) в катионе, растворяются в неполярных растворителях, что указывает на ковалентную природу этих соединений и лишь формальную принадлежность их к солям. Как и другие ковалентные соединения такого состава, их можно отнести к ангидридам, которые при взаимодействии с водой полностью гидролизуются, образуя две кислоты. Негидролизованные «соли» можно получить только в неводных растворах или в сильнокислых средах. Например, **$Sn(SO_4)_2$** получают, растворяя металлическое олово в концентрированной серной кислоте при нагревании (см. разд. 14.2.4), а также при растворении свежеосажденной α-оловянной кислоты в горячей разбавленной H_2SO_4. Из раствора можно выделить бесцветные очень гигроскопичные кристаллы $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Другие соли олова(IV), как правило, безводны и в присутствии воды полностью гидролизуются. Так, **$Sn(NO_3)_4$** образуется в результате действия на тетрахлорид олова

оксида азота(V) N_2O_5, гипохлорита нитрония $[NO_2]OCl$ или нитрата брома(III) $Br(NO_3)_3$, например:

$$SnCl_4 + 4[NO_2]OCl = Sn(NO_3)_4 + 4Cl_2\uparrow.$$

Твердый нитрат олова(IV) имеет вид шелковистых игл, которые легко растворяются в CCl_4 и нацело гидролизуются в водном растворе.

Ацетат олова $Sn(CH_3COO)_4$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в бензоле и ацетоне; водой нацело гидролизуется с образованием оловянной и уксусной кислот; получается при действии SnI_4 на $TlCH_3COO$ в присутствии уксусного ангидрида:

$$SnI_4 + 4TlCH_3COO = Sn(CH_3COO)_4 + 4TlI.$$

Гидрат оксида олова(II) $SnO \cdot xH_2O$ получается в виде белого осадка при действии раствора соды или разбавленных щелочей на соли олова(II). Обычно его представляют как **гидроксид олова(II) $Sn(OH)_2$**, хотя соединение такого состава вряд ли можно выделить в чистом виде из водных растворов. Получен аморфный белый осадок $Sn(OH)_2$ в безводной среде (тетрагидрофуране) по реакции:

$$2(CH_3)_3SnOH + SnCl_2 = Sn(OH)_2\downarrow + 2(CH_3)_3SnCl.$$

Гидроксид олова(II) практически не растворяется в воде ($ПР = 1{,}4 \cdot 10^{-28}$), но вследствие **амфотерности** реагирует с кислотами, образуя **соли, содержащие олово в катионе**:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O,$$

и взаимодействует со щелочами, образуя **гидроксостаннаты(II)**, или **станниты**, например:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4].$$

В зависимости от количества и концентрации добавленной щелочи состав гидроксокомплексов изменяется. Описаны гидроксокомплексы состава $Na[Sn(OH)_3]$, $Na_4[Sn(OH)_6]$ и др.

Так как у $SnO \cdot xH_2O$ кислотные и основные свойства выражены слабо, соли Sn^{II} и станниты в растворе сильно гидролизуются. При нагревании растворов станнитов гидролиз усиливается и выделяется осадок оксида олова(II):

$$Na_2[Sn(OH)_4] = SnO\downarrow + 2NaOH + H_2O.$$

В присутствии избытка щелочи при нагревании растворов станнитов возникает черное окрашивание из-за образования мел-

кораздробленного олова вследствие реакции диспропорционирования:

$$2Na_2[Sn(OH)_4] = Sn\downarrow + Na_2[Sn(OH)_6] + 2NaOH.$$

Твердые гидроксостаннаты(II) при нагревании теряют воду, превращаясь в соли с оксоанионом SnO_2^{2-}:

$$Na_2[Sn(OH)_4] \overset{t^\circ}{=} Na_2SnO_2 + 2H_2O.$$

Растворы станнитов являются сильными восстановителями, так как для олова более характерна степень окисления +4, например:

$$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Среди солей, содержащих олово(II) в катионе и образованных кислородсодержащими кислотами, наиболее известны **сульфаты, нитраты** и **ацетаты**.

Сульфат $SnSO_4$ кристаллизуется из раствора, полученного взаимодействием металлического олова со смесью серной и соляной кислот, в виде легко растворимых в воде бесцветных игл, разлагающихся при нагревании на SnO_2 и SO_2.

Нитратолова $Sn(NO_3)_2$ образуется при растворении олова в разбавленной азотной кислоте; при концентрировании из раствора выделяется кристаллогидрат $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$.

Ацетат олова $Sn(CH_3COO)_2$ получают взаимодействием олова и безводной уксусной кислоты. Это желтый порошок, растворимый в соляной кислоте; ацетат Sn^{II}, как и все соли олова(II), сильно гидролизуется в водном растворе.

Важной особенностью всех солей Sn^{II} и Sn^{IV} является их сильная гидролизуемость, указывающая на слабо выраженный основный характер, хотя он и преобладает над кислотным.

Гидраты оксидов свинца и их соли

Гидратированный оксид свинца(IV) $PbO_2 \cdot xH_2O$ получается при гидролизе солей свинца(IV) – **плюмбатов** и при окислении солей свинца(II) в водных растворах. Гидрата определенного состава, по-видимому, не существует. На рентгенограмме гидратированного диоксида свинца есть только линии, принадлежащие самому PbO_2.

Из **солей Pb^{IV}** наиболее известны ацетат и сульфат.

Ацетат $Pb(CH_3COO)_4$ получается в виде белых игольчатых кристаллов ($T_{пл}$ = 175 °C) при действии на Pb_3O_4 теплой безводной уксусной кислоты:

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O.$$

Поскольку ацетат Pb^{IV} разлагается водой на PbO_2 и уксусную кислоту, синтез проводят в присутствии уксусного ангидрида, который связывает выделяющуюся воду. При охлаждении выделяются кристаллы тетраацетата. Для получения дополнительного количества соли в маточный раствор при нагревании пропускают ток сухого хлора:

$$2Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 = Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2\downarrow.$$

Осадок хлорида отделяют от горячего раствора, а при охлаждении фильтрата выделяется тетраацетат.

Сульфат $Pb(SO_4)_2$ образуется при электролизе 80 %-й серной кислоты на свинцовых электродах. Это желтоватый кристаллический порошок, разлагающийся водой с образованием PbO_2. Известны также двойные сульфаты типа $K_2[Pb(SO_4)_3]$, которые, как и $Pb(SO_4)_2$, являются очень сильными окислителями.

Гидратированный оксид свинца(II) имеет основные свойства, состав его может быть представлен формулой **$Pb(OH)_2$**. Так как безводный PbO в воде не растворяется, $Pb(OH)_2$ получают косвенными методами. В частности, гидроксид свинца(II) образуется при коррозии металлического свинца и его сплавов в присутствии воды, при высокотемпературном гидролизе солей, а также осаждается из растворов солей Pb^{II} щелочами при pH = 4,3÷13,5.

$Pb(OH)_2$ — белый осадок, который хорошо растворяется в кислотах и слабо в растворах щелочей. В литре 0,7 н. раствора NaOH растворяется около 12 г $Pb(OH)_2$. При растворении в кислотах $Pb(OH)_2$ или PbO образуются **соли, содержащие катион Pb^{2+}**, в щелочах — соли, содержащие Pb^{II} в анионе и имеющие состав **$(ЩЭ)_4[Pb(OH)_6]$ – гидроксоплюмбаты(II),** или **гидроксоплюмбиты**.

Константы диссоциации $Pb(OH)_2$ по основному типу ($K_b^{I} = 10^{-3}$, $K_b^{II} = 10^{-8}$) больше, чем по кислотному ($K_a^{I} = 10^{-12}$).

Большинство солей свинца(II) мало растворимы в воде. Исключение составляют ацетат и нитрат свинца.

Ацетат $Pb(CH_3COO)_2$ получают растворением PbO в уксусной кислоте. Это легко растворимая в воде соль (в 100 г воды при 25°С растворяется 50 г соли, а при 100 °С — 200 г соли). Из раствора легко выделить кристаллогидрат $Pb(CH_3COO)_2\,3H_2O$, который благодаря сладкому вкусу называют **свинцовым сахаром.** При нагревании до 75 °С он теряет воду. Пропитанная раствором $Pb(CH_3COO)_2$ и затем высушенная бумага при поджигании не горит, а тлеет, как трут.

Водные растворы ацетата свинца растворяют значительные количества оксида свинца; такие растворы из-за гидролиза имеют кислый вкус и называются **свинцовым уксусом.** Они содержат **ос-**

новные ацетаты свинца $Pb(OH)CH_3COO$ и $Pb_3(OH)_4(CH_3COO)_2$. Это редкий пример хорошо растворимых основных солей. Обычно основные соли плохо растворимы, так как имеют строение олигомеров или полимеров из-за быстро протекающего процесса старения.

Нитрат $Pb(NO_3)_2$ получают растворением свинца, оксида или карбоната свинца в горячей разбавленной азотной кислоте. Он кристаллизуется из растворов, содержащих избыток HNO_3 для подавления гидролиза, в виде крупных кубических кристаллов. При нагревании $Pb(NO_3)_2$ разлагается:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Растворимость нитрата свинца в воде составляет при 20 °С 50 г, при 100 °С — 139 г соли в 100 г H_2O. Нитрат свинца нерастворим в концентрированной азотной кислоте. Как и ацетат свинца, нитрат используют в лабораторной практике в качестве реактива, содержащего Pb^{2+} в растворимой в воде форме.

Сульфат $PbSO_4$ встречается в природе (минерал англезит) в виде бесцветных ромбических кристаллов, очень мало растворимых в воде ($ПР = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ при 25 °С). Лучше сульфат свинца растворяется в концентрированных HNO_3, HCl, H_2SO_4 с образованием кислых солей или КС, а также в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов $(ЩЭ)_2[Pb(OH)_4]$. При нагревании до 1000 °С $PbSO_4$ разлагается.

Карбонат $PbCO_3$ также встречается в природе (минерал церуссит); искусственно его получают в виде кристаллического осадка при пропускании углекислого газа в раствор среднего ацетата свинца или при смешении растворов солей свинца (нитрата или ацетата) с карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ (на холоду при pH раствора не выше 7):

$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} = PbCO_3\downarrow.$$

Растворимость $PbCO_3$ мала ($ПР = 3{,}3 \cdot 10^{-14}$ при 18 °С), в присутствии в воде CO_2 растворимость $PbCO_3$ заметно возрастает вследствие образования гидрокарбоната $Pb(HCO_3)_2$. При нагревании до 200 °С $PbCO_3$ начинает разлагаться.

Действием на соли свинца карбонатов ЩЭ в присутствии аммиака или при пропускании CO_2 в раствор основного ацетата выпадает в осадок **основной карбонат $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$**:

$$3Pb(OH)(CH_3COO) + 2CO_2 + H_2O = Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3\downarrow + 3CH_3COOH,$$

который широко использовался раньше как краска, известная под названием **свинцовых белил**. Из всех белых красок свинцовые бе-

лила обладают наибольшей кроющей способностью; недостатком их являются ядовитость и постепенное потемнение вследствие взаимодействия $PbCO_3$ с сероводородом, следы которого всегда есть в воздухе. Реставраторы обрабатывают почерневшие старые картины пероксидом водорода. Черный PbS превращается при этом в белый $PbSO_4$ – картина «молодеет» (см. разд. 1.3.1.2).

Хромат $PbCrO_4$ – оранжево-красные моноклинные кристаллы, $T_{пл}$ = 844 °С; встречается в природе (минерал крокоит); существует и в виде менее устойчивых модификаций желтого и темно-коричневого цвета.

Получают $PbCrO_4$ обменной реакцией между растворимой солью свинца и K_2CrO_4. Растворимость $PbCrO_4$ в воде мала (ПР = $= 1{,}8 \cdot 10^{-14}$ при 20 °С); хромат свинца легко растворим в азотной кислоте и достаточно легко в растворах щелочей:

$$2PbCrO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O,$$

$$PbCrO_4 + 4NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CrO_4.$$

Хромат свинца применяют как желтую краску (*крон*).

14.3.2. Галогениды

Из бинарных соединений с галогенами для элементов, составляющих 14-ю группу, наиболее характерны тетрагалогениды (табл. 14.7—14.10). Дигалогениды образуют германий, олово (табл. 14.11) и свинец (табл. 14.12). Кроме бинарных галогенидов существуют и более сложные соединения, включающие атомы нескольких элементов-неметаллов, а также атомы элементов-металлов.

Безводные тетрагалогениды $ЭX_4$ элементов 14-й группы ПС имеют молекулярную структуру. В ряду CX_4—PbX_4 наблюдается закономерный рост $T_{пл}$ и $T_{кип}$, который объясняется усилением ионного характера связи Э—X (при ослаблении ковалентного вклада). Эту тенденцию хорошо иллюстрируют, например, $T_{пл}$ тетрахлоридов $ЭCl_4$:

$ЭCl_4$	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$	$PbCl_4$
$T_{пл}$, °С	−23	−68	−50	−34	−15

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в ряду Si—Pb молекулярный характер $ЭCl_4$ в общем ослабевает. Из-за существенного увеличения разницы в значениях электоотрицательности кремния и хлора, по сравнению с такой же разницей в CCl_4, суммарная прочность связи Э—Cl (по всем типам связи) в тетрахлориде кремния больше (см. табл. 14.8, 381 кДж/моль), чем в тетрахлориде углерода (см. табл. 14.7, 327,2 кДж/моль), несмотря на уменьшение ковалентного вклада во внутримолекулярную связь. Увеличение ионности связи кремний—хлор не повышает замет-

ным образом $T_{пл}$ $SiCl_4$ также и потому, что 4 атома хлора плотно экранируют атом кремния в тетрахлориде. В тетрахлоридах германия, олова и свинца «хлоридный» экран становится менее плотным, чем в $ЭCl_4$ легких аналогов по группе, поэтому возрастание ионного характера связи сильнее влияет на значения $T_{пл}$.

Из галогенидов $ЭX_2$ наиболее устойчивы (табл. 14.11, 14.12) соединения олова (II) и свинца (II), поскольку у этих соединений, существующих в основном за счет ионных связей, наблюдается максимальная разница в значениях электроотрицательности галогена и элемента-металла (см. табл. 14.1), стабилизирующая соединения с низкой степенью окисления +2.

14.3.2.1. Галогениды углерода

Высокое значение электроотрицательности углерода (см. табл. 14.1) и галогенов (см. табл. 17.1) обусловливает ковалентный характер связи C—X в тетрагалогенидах углерода. Из табл. 14.7 видно, что в соответствии с их молекулярной структурой тетрафторид углерода — газ, тетрахлорид CCl_4 — жидкость при обычных условиях, а тетрабромид и тетраиодид — твердые легкоплавкие кристаллические вещества. Реакционная способность CX_4 увеличивается от тетрафторида к тетраиодиду, термодинамическая устойчивость химических связей в том же ряду уменьшается.

В лаборатории **CF_4 получают** прямым синтезом ($C + 2F_2 = CF_4$) или обработкой фтором карбида кремния ($SiC + 4F_2 = CF_4 + SiF_4$). Для разделения образующейся смеси газов их барботируют через раствор щелочи, причем CF_4 с NaOH не реагирует, а SiF_4 в щелочном растворе полностью гидролизуется:

$$SiF_4 + 8NaOH = Na_4SiO_4 + 4NaF + 4H_2O.$$

Таблица 14.7. **Свойства тетрагалогенидов углерода**

CX_4	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	Реакционная способность	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Энергия связи C—X, кДж/моль
CF_4	−185	−128	Бесцветный	Химически инертен	−933,7	485
CCl_4	−23	76	Бесцветный	Реагирует с оксидами, гидридами, нерастворим в воде	−102,9	327
CBr_4	93	190	Бледно-желтый	Растворяется в неполярных растворителях	79,5	285
CI_4	171	Разлагается	Светло-красный	При нагревании разлагается	—	213

Это показывает, что кремний как элемент менее электроотрицательный, чем углерод, образует со фтором значительно более реакционноспособный тетрафторид. Причиной является не только меньшее перекрывание орбиталей Si и F в SiF_4, по сравнению с CF_4, но и рост ионного вклада в связь Si—F (разница в электроотрицательности кремния и фтора больше), а также способность кремния увеличивать свое КЧ до 6 (например, в промежуточном активном комплексе), благодаря наличию вакантных 3*d*-орбиталей, отсутствующих у углерода.

Тетрахлорид углерода, или **четыреххлористый углерод, CCl_4** получают хлорированием сероуглерода (катализатор FeS, 60 °C):

$$CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S.$$

Ценным свойством CCl_4 является его способность растворять малополярные соединения. Негорючесть CCl_4 (в отличие от большинства малополярных растворителей) позволяет использовать его как рабочее вещество в некоторых системах огнетушителей. В неорганическом синтезе при получении безводных хлоридов элементов-металлов и их оксидов пары CCl_4 выполняют роль хлорирующего агента и носителя углерода, поглощающего кислород оксида, что необходимо для сдвига равновесия оксид – хлорид в сторону хлорида элемента-металла, например:

$$Al_2O_3 + 3CCl_4 = 2AlCl_3 + 3CO + 3Cl_2.$$

В отличие от CF_4 тетрахлорид CCl_4 медленно разлагается водой:

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl.$$

Галогениды CBr_4 и CI_4 получают по обменной реакции CCl_4 с галогенидами элементов-металлов, например, с $AlBr_3$ и AlI_3.

Многие из галогенидов углерода имеют практическое значение. Несомненный интерес представляют **фториды углерода**, получаемые прямым синтезом. Из образующейся при этом смеси продуктов фторирования выделены CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10}, а также C_2F_4, C_5F_{10}, C_6F_{12} и C_7F_{14}. Все эти соединения похожи на благородные газы по своим свойствам: их отличает очень слабое межмолекулярное взаимодействие и полная химическая инертность.

Фторированием соответствующих хлоридов углерода получены смешанные **фторхлорпроизводные** CCl_2F_2, CCl_3F и др. Смешанные фторхлориды метана и этана (техническое название «**фреоны**») применяют в качестве инертного рабочего вещества в холодильниках. Например, широко используется **фреон-12**, имеющий состав CF_2Cl_2 ($T_{пл} = -155$ °C, $T_{кип} = -30$ °C). Однако в последнее время растет тревога из-за того, что фреоны разрушают озоновый слой атмосферы, защищающий все живое на Земле от интенсивного ультрафиолетового излучения Солнца (возникают «озоновые

дыры»). Поэтому стоит задача замены фреонов другими веществами, не реагирующим с озоном.

Большое практическое значение приобрели **фторопласты**, в частности **тефлон**, используемый для изготовления химически инертной посуды и аппаратуры. Тефлон получают полимеризацией тетрафторэтилена $CF_2{=}CF_2$. Тефлон ни в чем не растворяется, на него не действуют даже кипящая HNO_3 и расплавленный NaOH. При 320 °С тефлон размягчается, а выше 420 °С начинает разлагаться.

Практическое значение имеют продукты неполного галогенирования метана – **хлороформ $CHCl_3$** и **иодоформ CHI_3**, первое используется как средство для анестезии, второе — как антисептик. Хлороформ – бесцветная жидкость ($T_{пл} = -63$ °С, $T_{кип} = 61$ °С) со сладковатым запахом, при хранении на воздухе медленно разлагается с образованием фосгена $COCl_2$:

$$2CHCl_3 + O_2 = 2HCl + 2COCl_2.$$

В лаборатории хлороформ получают взаимодействием ацетона с белильной известью в присутствии воды при нагревании:

$$2CH_3COCH_3 + 6CaOCl_2 = \\ = 2CHCl_3 + Ca(CH_3COO)_2 + 3CaCl_2 + 2Ca(OH)_2.$$

Фосген $COCl_2$ (отравляющее вещество) принадлежит к числу **оксогалогенидов**, или **карбонилгалогенидов COX_2**, в которых только часть валентных возможностей углерода используется для связи с галогеном. Во всех карбонилгалогенидах COX_2 углерод четырехвалентен, а структура является молекулярной. Плоские молекулы оксогалогенидов углерода представляют собой треугольники. Это гигроскопичные вещества со свойствами галогенангидридов. Взаимодействуя с водой, они гидролизуются, давая угольную и соответствующую галогеноводородную кислоту.

14.3.2.2. Галогениды кремния

Кремний с галогенами образует обширную группу соединений. Галогениды кремния можно рассматривать как производные гидридов кремния – силанов (см. разд. 14.3.3.2), в которых произошла полная или частичная замена атомов водорода на галоген. Галогениды Si имеют значительно бóльшую термическую и окислительно-восстановительную устойчивость, чем соответствующие силаны. Наибольший практический интерес представляют галогениды SiX_4 – производные моносилана SiH_4 (табл. 14.8).

В газообразном состоянии SiX_4 состоят из мономерных тетраэдрических молекул. Тетрагалогениды сами по себе довольно устойчивы, но водой при обычной температуре разлагаются. Тер-

Таблица 14.8 **Свойства тетрагалогенидов кремния**

SiX_4	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Энергия связи Si—X, кДж/моль
SiF_4	−77 (давл.)	−95 (субл.)	Бесцветный	−1615	565
$SiCl_4$	−68	57	Бесцветный	−685	381
$SiBr_4$	5	153	Бесцветный	−460	310
SiI_4	122	290	Бесцветный	−210	234

мическая и термодинамическая устойчивость в ряду SiF_4—SiI_4 уменьшается, что можно объяснить ослаблением в этом ряду и ковалентной, и ионной составляющих связи кремний—галоген.

Тетрагалогениды кремния получают не из силанов, а прямым синтезом:

$$Si + 2X_2 = SiX_4.$$

Фтор реагирует с кремнием при обычной температуре; хлор, бром и иод — при нагревании.

Тетрафторид кремния (четырехфтористый кремний) SiF_4 — бесцветный газ с резким запахом. Растворяясь в воде, он частично гидролизуется с образованием $H_2[SiF_6]$ и геля кремниевой кислоты; весьма ядовит.

В промышленности его **получают**: термическим разложением фторосиликата бария:

$$Ba[SiF_6] = BaF_2 + SiF_4\uparrow,$$

действием избытка концентрированной H_2SO_4 на тонкоизмельченные кремнезем и фторид кальция:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4\uparrow + 2CaSO_4 + 2H_2O,$$

а также действием фтористоводородной кислоты на кремнезем:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Тетрахлорид кремния (четыреххлористый кремний) $SiCl_4$ — бесцветная, подвижная, дымящая на воздухе жидкость с удушливым запахом. Реагирует с большинством оксидов элементов-металлов при нагревании. С Al_2O_3, в частности, реакция идет весьма энергично:

$$3SiCl_4 + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3.$$

В технике $SiCl_4$ **получают** в больших количествах нагреванием смеси кварцевого песка с коксом или древесным углем в токе сухого хлора:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

или взаимодействием силицидов элементов-металлов с хлором при нагревании:

$$Mg_2Si + 4Cl_2 = 2MgCl_2 + SiCl_4.$$

Тетрагалогениды кремния находят широкое **применение**. Фторид SiF_4 служит для получения фторсодержащих кремнийорганических соединений и фторосиликатов. Хлорид $SiCl_4$ используется в военном деле (в качестве дымовых завес), в химическом синтезе кремнийорганических соединений, для получения силицидных покрытий металлов. Галогениды $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiI_4 применяют в процессе приготовления кремния с полупроводниковыми свойствами газофазным методом (разложение SiX_4 на горячей подложке).

Известны **смешанные галогениды** – производные моносилана: $SiFCl_3$, SiF_2Cl_2, SiF_3Cl, SiF_2Br_2, $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$, $SiClBr_3$, $SiCl_3I$ и др. Свойства смешанных галогенидов кремния являются промежуточными по сравнению со свойствами однородных галогенидов.

Среди галогенопроизводных моносилана состава $SiHX_3$ практическое значение имеет **силикохлороформ $SiHCl_3$** – бесцветная жидкость ($T_{пл} = -126$ °C, $T_{кип} = 32$ °C), растворяется в сероуглероде, CCl_4, $CHCl_3$ и бензоле, легко загорается на воздухе, во влажном воздухе сильно дымит, гидролизуясь до SiO_2 и HCl, является сильным восстановителем (обесцвечивает раствор перманганата).

В промышленности $SiHCl_3$ **получают** действием газообразного HCl на нагретый до 200 °C ферросилиций:

$$FeSi + 5HCl = SiHCl_3 + FeCl_2 + 2H_2.$$

Силикохлороформ синтезируют хлорированием моносилана, а также по реакции:

$$Si + 3HCl \xrightarrow{380^\circ C} SiHCl_3 + H_2.$$

Кремнефтористоводородная (гексафторокремниевая) кислота и ее соли в теоретическом плане интересны тем, что кремний в них имеет КЧ = 6. Безводная (в индивидуальном состоянии) кремнефтористоводородная кислота $H_2[SiF_6]$ не выделена. Она существует только в водных растворах, максимальная концентрация 61 %. Из концентрированных растворов при охлаждении выпадает малоустойчивый кристаллогидрат $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ ($T_{пл} = 19$ °C). Водный 13,3 %-й раствор $H_2[SiF_6]$ перегоняется без изменения состава (азеотроп). Кремнефтористоводородная кислота ядовита

и является одной из сильных минеральных кислот: $K_a^I = 4$. Ион $[SiF_6]^{2-}$ имеет октаэдрическое строение, расстояние Si—F равно 1,70 Å.

Кремнефтористоводородная кислота образуется при взаимодействии плавиковой кислоты с четырехфтористым кремнием:

$$2HF + SiF_4 = H_2[SiF_6].$$

Ее водный раствор получают обычно, пропуская ток SiF_4 через воду:

$$3SiF_4 + (2+n)H_2O \approx SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 2H_2[SiF_6].$$

Выделившуюся кремниевую кислоту отфильтровывают, в растворе остается $H_2[SiF_6]$. В промышленности $H_2[SiF_6]$ получают как побочный продукт при производстве суперфосфата.

Из солей $H_2[SiF_6]$ наибольшее практическое значение имеет **$Na_2[SiF_6]$** — побочный продукт при производстве суперфосфата. Гексафторосиликат натрия $Na_2[SiF_6]$ **применяется** для очистки воды, как инсектофунгицид, для пропитки дерева, в производстве эмалей и др. Хорошо растворимые гексафторосиликаты Zn, Mg, Al широко используют для обработки поверхности зданий, построенных из материалов, содержащих $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$. По реакции

$$2CaCO_3 + Mg[SiF_6] = SiO_2 + 2CaF_2 + MgF_2 + 2CO_2$$

образуется мелкодисперсный оксид SiO_2, который закрывает мелкие поры на поверхности строительного материала, уплотняет его, придает ему водонепроницаемость и стойкость во влажной атмосфере. Очень разбавленные растворы $H_2[SiF_6]$ применяются как дезинфицирующее средство (в пищевой промышленности для стерилизации емкостей).

14.3.2.3. Галогениды германия

Тетрагалогениды германия (табл. 14.9) — неполярные соединения, легко гидролизующиеся и сходные с соответствующими соединениями кремния.

По своим свойствам тетрагалогениды германия(IV) напоминают галогенангидриды. Например, $GeCl_4$ представляет собой жидкость при обычных условиях, что свойственно галогенангидридам. Однако тетрахлорид $GeCl_4$ значительно менее подвержен гидролизу, чем такое же по стехиометрии соединение кремния. Это обстоятельство в свое время привело к трудностям при обнаружении германия в его соединениях.

Впервые с аномально высокой устойчивостью $GeCl_4$ в водных средах столкнулся К А Винклер, которому принадлежит честь открытия германия Винклер изучал состав минерала аргиродита Сейчас мы знаем, что состав этого минерала отвечает формуле Ag_8GeS_6 Но Винклер предполагал, что это сульфид только серебра, хотя

Таблица 14.9 **Свойства тетрагалогенидов германия**

GeX_4	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	Энергия связи Ge—X, кДж/моль
GeF_4	−15 (давл.)	−37 (субл.)	Бесцветный	−1188	452
$GeCl_4$	−50	83	Бесцветный	−540	349
$GeBr_4$	26	187	Бесцветный	−348	276
GeI_4	146	377 (разл.)	Оранжевый	−142	212

анализ минерала давал очень большую погрешность – до 10 %. Позже ему удалось установить, что потери при анализе были связаны с улетучиванием тетрахлорида германия из исследуемого раствора: отделяя серебро от серы, Винклер проводил осаждение серебра в виде AgCl в солянокислой среде, причем концентрация HCl превышала 20 %. В этих условиях равновесие гидролиза образующегося в растворе тетрахлорида $GeCl_4$ смещено влево:

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 4HCl.$$

Поэтому в процессе осаждения тетрахлорид германия, не гидролизуясь, улетучивался. Чтобы потерь германия не было, концентрация HCl должна быть ниже 10 %. Тогда германий(IV) уходит в осадок в форме сульфида GeS_2 (белого цвета). В опытах Винклера «улетевший» германий был найден в белом осадке гидратированного оксида $GeO_2 \cdot xH_2O$ (продукт гидролиза $GeCl_4$), покрывающем посуду, используемую в эксперименте.

Фторид GeF_4 — бесцветный газ с едким запахом чеснока, дымит на воздухе, в присутствии влаги разъедает стекло. В очень разбавленных водных растворах идет реакция

$$3GeF_4 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2[GeF_6].$$

Кислота $H_2[GeF_6]$ по свойствам похожа на $H_2[SiF_6]$. В присутствии избытка плавиковой кислоты она может быть выделена из раствора в виде $H_2[GeF_6] \cdot 2H_2O$. Ее соли (фторогерманаты) вполне устойчивы и хорошо растворимы в воде. Таким образом, Ge, как и Si, может проявлять КЧ = 6 (*d*-орбитали).

Фторид GeF_4 получают фторированием германия или термическим разложением гексафторогерманатов:

$$Ge + 2F_2 = GeF_4, \quad Ba[GeF_6] \overset{t°}{=} GeF_4 + BaF_2.$$

Хлорид $GeCl_4$ в сухом воздухе вполне устойчив, хорошо растворим в соляной кислоте, частично взаимодействуя с ней с образованием H_2GeCl_6. Тетрахлорид германия растворим в эфире, спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, что используется для экстракции $GeCl_4$ из солянокислых растворов.

Хлорид $GeCl_4$ получают хлорированием германия ($Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$) или растворением GeO_2 в концентрированной соляной кислоте:

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O.$$

При концентрации HCl менее 6М идет обратная реакция, т. е. гидролиз $GeCl_4$. Из солянокислых растворов $GeCl_4$ может быть отогнан в токе хлора или хлороводорода.

Галогениды $GeBr_4$ и GeI_4 получают прямым синтезом или растворением GeO_2 в галогеноводородных кислотах. Иодид GeI_4 более устойчив на воздухе и медленнее гидролизуется, чем $GeBr_4$.

Причиной меньшей подверженности гидролизу тетрагалогенидов германия (по сравнению с SiX_4) может быть их более ионный характер, а также более основные свойства, что, однако, не препятствует летучести тетрагалогенидов GeX_4 (экранирование германия атомами галогенов еще достаточно плотное, и это обеспечивает слабое межмолекулярное взаимодействие).

В отличие от углерода и кремния германий образует **дигалогениды $ЭX_2$**. Они менее устойчивы, чем тетрагалогениды. Дигалогениды представляют собой бесцветные, кроме желтого GeI_2, твердые легко гидролизующиеся вещества:

$$GeX_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 2HX.$$

Они весьма склонны к реакциям диспропорционирования: $2GeX_2 = GeX_4 + Ge$. Все GeX_2 проявляют восстановительные свойства.

Дигалогениды германия можно **получить** по реакции

$$GeX_4 + Ge = 2GeX_2.$$

При восстановлении $GeCl_4$ металлическим германием при температуре около 360 °С образуется **субхлорид германия** состава **GeCl**, существующий в виде полимера $(GeCl)_x$:

$$3xGe + xGeCl_4 \rightleftarrows 4(GeCl)_x.$$

При 520 °С эта реакция идет влево и может быть использована для получения германия высокой чистоты.

Взаимодействие газообразного HCl с дихлоридом германия или с раскаленным германием приводит к образованию гидридохлорида — так называемого **трихлорогермана**, или **германохлороформа**:

$$GeCl_2 + HCl = GeHCl_3, \qquad Ge + 3HCl = GeHCl_3 + H_2.$$

Это тяжелая бесцветная жидкость с $T_{кип} = 75$ °С и плотностью 1,93 г/см^3; при 140 °С начинает разлагаться:

$$2GeHCl_3 \rightarrow 2GeCl_2 + 2HCl \rightarrow GeCl_4 + Ge + 2HCl.$$

При хранении на воздухе $GeHCl_3$ мутнеет, вероятно, вследствие окисления и гидролиза, а при избытке воды разлагается:

$$GeHCl_3 + 2H_2O = Ge(OH)_2 + 3HCl.$$

Известны соединения типа $CsGeCl_3$, которые можно рассматривать как производные трихлорогермана.

14.3.2.4. Галогениды олова

Известны все **четыре тетрагалогенида олова** (табл. 14.10). Молекулы SnX_4 представляют собой правильные тетраэдры с атомом Sn в центре. Все тетрагалогениды олова, кроме SnF_4, не содержат мостиковых атомов галогена, благодаря чему эти соединения легкоплавки и легколетучи. В **тетрафториде SnF_4** имеются октаэдрические фрагменты SnF_6, образующие слои за счет мостиковой функции четырех (экваториальных) атомов фтора (олово(IV) имеет КЧ = 6). Естественно, что мостиковый характер SnF_4 и больший ионный вклад в связь Sn—F по сравнению со связью Sn—X в других тетрагалогенидах приводит к существенно большей прочности кристаллической структуры SnF_4 (температура возгонки 705 °С).

Фторид SnF_4 — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в воде с большим выделением тепла. С водными растворами фторидов образуются фторостаннаты $(ЩЭ)_2[SnF_6]$.

Тетрахлорид $SnCl_4$ — бесцветная, дымящая на воздухе подвижная жидкость, растворяется в неполярных органических растворителях, с бензолом и сероуглеродом смешивается в любых отношениях. Тетрахлорид олова растворяет серу, фосфор, иод, тетраиодид олова. При растворении в воде $SnCl_4$ подвергается гидролизу с образованием $SnO_2 \cdot xH_2O$ и **гексахлорооловянной кислоты $H_2[SnCl_6]$**:

$$3SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2[SnCl_6].$$

Последнюю можно выделить из раствора в виде кристаллогидрата состава $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$. Гексахлорооловянная кислота является сильной кислотой; растворы ее солей, благодаря отсутст-

Таблица 14.10 **Свойства тетрагалогенидов олова**

SnX_4	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Цвет	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Энергия связи Sn—X, кДж/моль
SnF_4	—	705 (возг.)	Бесцветный	—	414
$SnCl_4$	−36	114	Бесцветный	−529	323
$SnBr_4$	33	203	Бесцветный	−406	273
SnI_4	146	346	Желтый	−215	205

вию гидролиза, имеют нейтральную реакцию и не разрушаются даже при кипячении.

Из водного солянокислого раствора тетрахлорида олова можно выделить **кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$** в виде белых легко расплывающихся кристаллов. Кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, по-видимому, следует рассматривать как комплексное соединение **$H_2[SnCl_4(OH)_2] \cdot 3H_2O$,** устойчивое в присутствии HCl, которая подавляет гидролиз $SnCl_4$. Известны также соли состава (ЩЭ)$[SnCl_5]$ с тригонально-бипирамидальным анионом.

Тетрабромид $SnBr_4$ — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне и трихлориде фосфора PCl_3, в водном растворе гидролизуется, но из кислых растворов удалось выделить кристаллогидрат $SnBr_4 \cdot 4H_2O$. Получены также гексабромооловянная кислота $H_2[SnBr_6]$ и ее соли.

Тетраиодид SnI_4 — желтое кристаллическое вещество, легко растворяется в спирте, эфире, бензоле, сероуглероде; в водном растворе гидролизуется; иодостаннаты состава (ЩЭ)$_2[SnI_6]$ получены только для рубидия и цезия.

Все SnX_4, кроме SnF_4, **получают** взаимодействием олова с избытком галогена:

$$Sn + 2X_2 = SnX_4.$$

Тетрафторид синтезируют действием безводного фтороводорода на $SnCl_4$.

Известны также **смешанные тетрагалогениды олова**, например, $SnClBr_3$, $SnCl_3Br$, $SnBr_2I_2$, которые по свойствам сходны с «однородными» галогенидами.

Для олова получены и все четыре дигалогенида (табл. 14.11).

Дихлорид $SnCl_2$ — бесцветное кристаллическое вещество; легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне. Из водных растворов кристаллизуется в виде $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (**«оловянная соль»**). В водном растворе $SnCl_2$ подвергается гидролизу, который протека-

Таблица 14.11. **Свойства дигалогенидов олова**

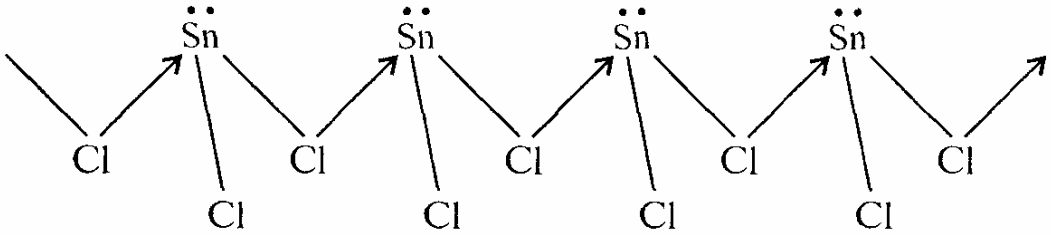
SnX_2	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	Отношение к воде	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
SnF_2	210	—	Бесцветный	Растворим	−648
$SnCl_2$	247	623	Бесцветный	Растворим, 73,0 % (15 °C)	−352
$SnBr_2$	232	620	Бледно-желтый	Растворим	−254
SnI_2	320	720	Оранжево-красный	Нерастворим	−152

ет в существенно меньшей степени, чем в случае $SnCl_4$, так как основные свойства у олова(II) выражены сильнее, чем у олова(IV):

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl.$$

В растворе содержатся не только $SnOH^+$, но и более сложные полимерные ионы, например $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ и $[Sn(OH)_2Cl_2]^{2-}$, которые могут взаимодействовать между собой.

Твердый $SnCl_2$ также имеет полимерное строение. Его слоистая структура составлена из тригонально-пирамидальных групп $[SnCl_3]$, связанных друг с другом через атомы хлора:



В парáх $SnCl_2$ представляет собой угловую молекулу: угол ClSnCl составляет 95°. Несвязывающая электронная пара олова направлена к вершине треугольника (по теории Гиллеспи — тип AX_2E, см. разд. 17.2.5). Характер связи (наложение ковалентной и ионной составляющих) Sn—Cl в $SnCl_2$ и $SnCl_4$ одинаков, но из-за цепочечного характера связей в твердом состоянии $SnCl_2$ менее устойчив и легко диспропорционирует:

$$2SnCl_2 = SnCl_4 + Sn.$$

Дихлорид $SnCl_2$ — сильный восстановитель. Он восстанавливает из растворов солей до металлов золото, серебро, ртуть, висмут, Fe^{3+} до Fe^{2+}, хроматы до Cr^{3+}, перманганаты до Mn^{2+}, нитрогруппу до аминогруппы, бром до бромид-иона, сульфит-ион до серы, например:

$$2SnCl_2 + H_2SO_3 + (2x + 1)H_2O = 2SnO_2 \cdot xH_2O + S + 4HCl$$

или

$$2SnCl_2 + H_2SO_3 + 8HCl = S + 2H_2[SnCl_6] + 3H_2O,$$

$$SnCl_2 + Br_2 + (2 + x)H_2O = 2HCl + 2HBr + SnO_2 \cdot xH_2O$$

или

$$3SnCl_2 + 3Br_2 + (2 + x)H_2O = H_2[SnCl_6] + H_2[SnBr_6] + SnO_2 \cdot xH_2O.$$

В водном растворе $SnCl_2$ медленно окисляется кислородом воздуха. Чтобы препятствовать этому, в раствор добавляют металлическое олово. Остальные дигалогениды олова весьма сходны по свойствам с $SnCl_2$.

Дигалогениды олова **синтезируют** нагреванием олова в токе галогеноводорода или осторожным обезвоживанием кристаллогидратов $SnX_2 \cdot nH_2O$, полученных растворением олова в соответствующих галогеноводородных кислотах. Безводные SnX_2 можно получить также непосредственным взаимодействием галогенов с избытком олова.

Все дигалогениды олова образуют комплексы (ЩЭ)$[SnX_3]$ и (ЩЭ)$_2[SnX_4]$, но они менее устойчивы, чем производные олова(IV). Получают их в растворах соответствующих галогеноводородных кислот или их солей по реакции

$$SnX_2 + 2NaX \rightleftarrows Na_2[SnX_4].$$

В концентрированных растворах равновесие смещено вправо, при разбавлении смещается влево. Устойчивость галогенидных комплексов изменяется в следующем ряду: F > Cl > Br > I.

Многие галогениды олова, такие как $SnCl_4$, $SnCl_2$, а также продукты их гидролиза, например, $Na_2[Sn(OH)_6]$, **используют** в качестве протрав при крашении тканей. Тетрахлорид $SnCl_4$ применяют для приготовления дымовых завес и в качестве катализатора при хлорировании, а в органической химии — как стимулятор процесса конденсации.

14.3.2.5. Галогениды свинца

Для свинца известны все четыре дигалогенида, а из тетрагалогенидов — только фторид и хлорид.

Дигалогениды свинца представляют собой кристаллические вещества, трудно растворимые в воде (табл. 14.12).

Существенное различие в растворимости дииодида свинца при изменении температуры (0,43 г в 100 г раствора при 100 °С и 0,044 г — при 0 °С) проявляется

Таблица 14.12 **Свойства дигалогенидов свинца**

PbX_2	Кристаллическая структура	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Цвет	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Растворимость, г PbX_2/100 г H_2O (20 °С)
PbF_2	α-Ромбическая	220	1292	Бесцветный	−677	0,06
	β-Кубическая (тип CaF_2)	818	1292	Бесцветный	−677	0,06
$PbCl_2$	Ромбическая	500	954	Бесцветный	−360	0,99
$PbBr_2$	Ромбическая	373	916	Бесцветный	−276	0,85
PbI_2	Гексагональная (тип CdI_2)	412	900	Золотисто-желтый	−175	0,07

в выпадении желтых кристаллов («золотого дождя») при медленном охлаждении бесцветных горячих растворов PbI_2.

Как видно из табл. 14.12, термодинамическая устойчивость PbX_2 коррелирует со значениями $T_{пл}$ и $T_{кип}$, что указывает на стабилизирующее влияние ионной связи в дигалогенидах свинца; по мере роста размера аниона X^- электростатическое взаимодействие Pb^{2+}—X^- ослабевает.

Рентгеноструктурные исследования показали, что строение дигалогенидов свинца близко к строению дигалогенидов ЩЗЭ. В частности, для $PbCl_2$, как и для $SrCl_2$, окружение иона Pb^{2+} ионами Cl^- представляет собой трехшапочную тригональную сильно искаженную призму, где КЧ (Pb^{2+}) по отношению к ионам хлора равно 9. Отметим, что высокое значение КЧ — признак преобладания в соединении ионного типа связи.

Известно большое число **смешанных** по галогену дигалогенидов свинца. Из них **PbFCl** имеет самую низкую растворимость (37 мг/100 г H_2O при 25 °С) и используется для гравиметрического определения ионов фтора.

Дигалогениды свинца способны образовывать КС типа (ЩЭ)$[PbX_3]$, $(ЩЭ)_2[PbX_4]$, $Cs_4[PbX_6]$. Этим объясняется растворение металла-свинца и PbX_2 в концентрированных растворах галогеноводородных кислот и галогенидов ЩЭ. Устойчивость комплексных галогенидов свинца(II) повышается в ряду F—I.

Дигалогениды свинца **получают** осаждением из растворов солей свинца(II) при добавлении какого-либо хорошо растворимого галогенида или по реакции оксида или гидроксида свинца(II) с соответствующей галогеноводородной кислотой.

Тетрагалогениды свинца PbF_4 и **$PbCl_4$** в окислительно-восстановительном отношении менее устойчивы, чем соответствующие дигалогениды. Тетрабромид и тетраиодид свинца не существуют: такой сильный окислитель, как Pb^{IV}, не может не реагировать с Br^- и I^- — сильнейшими восстановителями; кроме того, от F^- к I^- растет поляризуемость аниона, что понижает термическую устойчивость соответствующих галогенидов.

Твердый **PbF_4** — бесцветные тетрагональные иглы, $T_{пл}$ = 600 °С; со фторидами ЩЭ образует кристаллические гексафтороплюмбаты $(ЩЭ)_2[PbF_6]$. Тетрафторид получают при действии фтора на PbF_2 при 250 °С.

Тетрахлорид $PbCl_4$ — желтая, сильно преломляющая жидкость, дымящая на влажном воздухе вследствие гидролиза, при −15 °С застывает в желтую кристаллическую массу. При обычной температуре тетрахлорид $PbCl_4$ неустойчив, выделяет хлор и плохо растворимый $PbCl_2$, вследствие чего жидкость мутнеет. Нагревание ускоряет разложение ($PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$). Водой $PbCl_4$ разлагается на PbO_2 и HCl. Тетрахлорид растворим в CCl_4 и хлороформе, а в концентрированной соляной кислоте — с образованием **гекса-**

хлоросвинцовой кислоты $H_2[PbCl_6]$. В свободном состоянии $H_2[PbCl_6]$ не выделена, но ее соли, например **гексахлороплюмбат аммония $(NH_4)_2[PbCl_6]$**, хорошо известны и используются в качестве промежуточного продукта при получении $PbCl_4$.

Более низкая $T_{пл}$ $PbCl_4$ по сравнению с $PbCl_2$ указывает на молекулярную структуру тетрахлорида: играет роль не только более плотное экранирование свинца(IV) ионами Cl^- в $PbCl_4$, но и больший ковалентный вклад в связь Pb^{IV}—Cl^-.

Тетрахлорид **получают** действием хлора на суспензию $PbCl_2$ в концентрированной соляной кислоте ($PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_6]$) с последующим осаждением $(NH_4)_2[PbCl_6]$ и разложением последнего сильно охлажденной концентрированной серной кислотой, в которой $PbCl_4$ не растворяется:

$$H_2[PbCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PbCl_6]\downarrow + 2HCl,$$

$$(NH_4)_2[PbCl_6] + H_2SO_4 = PbCl_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2HCl.$$

Гексахлороплюмбаты $(ЩЭ)_2[PbCl_6]$ известны для всех ЩЭ. Это устойчивые, хорошо кристаллизующиеся вещества, изоморфные гексахлоростаннатам и гексахлороплатинатам ЩЭ. Известны также гексабромоплюмбат и гексаиодоплюмбат калия, в то время как тетрабромид и тетраиодид Pb^{IV} неустойчивы (подобный случай для КС РЗЭ(IV) рассмотрен в разд. 3.5).

14.3.3. Гидриды и их производные

Углерод, кремний и (в меньшей степени) германий, будучи элементами-неметаллами, образуют с водородом соединения, относящиеся к классу ковалентных гидридов Прочность связи Э—Н максимальна в случае углерода: велико перекрывание малых по протяженности орбиталей, велико значение электроотрицательности этих элементов и мала разница значений электроотрицательности углерода и водорода, т. е. выполняются все условия, необходимые для возникновения прочных ковалентных связей С—Н. Разделение зарядов в гидридах углерода очень мало, но при перемещении вниз по группе ионный вклад в связь Э—Н увеличивается, поскольку растет разница в величинах электроотрицательности водорода и соответственно Si, Ge, Sn и Pb. Однако возрастающий ионный вклад не компенсирует стремительно убывающую в этом ряду прочность ковалентной связи. Поэтому термодинамическая устойчивость гидридов олова и особенно свинца очень мала.

Углеводороды

Гидриды углерода (углеводороды) — предмет изучения органической химии. Необыкновенное многообразие и высокая стабильность водородных соединений углерода обусловлена не только способностью этих двух элементов к ковалентному взаимодействию, но и тем, что образование связи C—H, всегда одинарной (из-за малого числа электронов и орбиталей в атоме водорода), не препятствует образованию углеродом бесконечных линейных и разветвленных цепочек —C—C—, иногда включающих кратные связи >C=C< и —C≡C—, а также замыканию циклов с одинарными и кратными связями между атомами углерода (ароматические соединения с делокализованными π-связями).

Замена атомов H в углеводородах на так называемые функциональные группы (например, —OH, —COOH, —NH_2 и др.), содержащие кислород, азот и другие достаточно электроотрицательные элементы, приводит к большому числу органических веществ (спирты, карбоновые кислоты, амины и др.), основой которых являются углеводородные радикалы.

Все это бесконечное разнообразие соединений, представляющих собой либо сами углеводороды, либо вещества, содержащие углеводородные радикалы, обусловлено способностью углерода сохранять ковалентные связи —C—C—C— не только в гомоатомных, но и в гетероатомных соединениях.

Собственно **гидриды углерода** классифицируются на углеводороды с насыщенными (C_nH_{2n+2} — алканы, C_nH_{2n} — циклоалканы), с ненасыщенными двойными (C_nH_{2n} — алкены, C_nH_{2n-2} — диены) и тройными (C_nH_{2n-2} — алкины) связями углерод — углерод. Ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом имеют состав C_nH_{2n-6} (например, бензол C_6H_6).

Метан CH_4 — при обычных условиях газ ($T_{пл} = -184$, $T_{кип} = -161$ °C). Он не реагирует с кислотами и щелочами. С кислородом CH_4 взаимодействует только при поджигании. Метан воспламеняется, если его содержание в воздухе составляет от 5 до 15 %, а температура в точке воспламенения не ниже 600 °C.

Метан — обязательная составляющая природных газов. В природе метан (болотный газ) образуется при гниении растительных остатков в отсутствие кислорода.

Выделение метана в угольных шахтах представляет большую опасность. Поэтому нарушение техники безопасности (искрящее оборудование, курение, отсутствие контроля за содержанием метана) приводит к взрывам и людским потерям.

Прямой **синтез простейшего углеводорода — метана** возможен только в присутствии катализатора, например, мелкодисперсного

никеля. **Лабораторный способ получения метана** состоит в разложении при нагревании ацетата натрия едким натром:

$$NaCH_3COO + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4\uparrow.$$

Ненасыщенные углеводороды более реакционноспособны, чем углеводороды ряда метана. Примесь ненасыщенных углеводородов может служить причиной "самовоспламенения" болотного газа в природных условиях.

Органические соединения, представляющие собой углеводороды или содержащие углеводородные радикалы вещества, широко используются в неорганической химии для модифицирования свойств соединений других элементов ПС. Одним из примеров является образование МОС, содержащих связь элемент-металл—углерод углеводородного радикала, которое рассматривается нами в каждой из групп ПС. Среди МОС есть вещества, содержащие алкильные радикалы, а также производные алкенов, ароматических соединений, таких как циклопентадиен (C_5H_6), бензол (C_6H_6) и др.

Органические соединения, содержащие донорные атомы кислорода, азота, серы и т. д., проявляют свойства лигандов при образовании КС, которые обсуждаются в каждой главе настоящей книги в разделах «Комплексные соединения».

Карбиды

Карбиды можно рассматривать как *продукты замещения* на атомы того или иного элемента *атомов водорода в углеводородах*. Это относится к карбидам наиболее электроположительных элементов-металлов, в которых осуществляется ионная связь углерода (анион) и активного металла (катион). Среди группы **ионных карбидов** выделяют так называемые метаниды и ацетилениды. **Метаниды** можно упрощенно рассматривать как производные метана, содержащие ион C^{4-} (Be_2C, Al_4C_3). **Ацетилениды** являются производными ацетилена и содержат анион C_2^{2-}. Это соединения состава $M^{I}_2C_2$ ($M^{I} = Li^+$, Cs^+, Cu^+, Ag^+, Au^+), $M^{II}C_2$ ($M^{II} = Be^{2+}$ – Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) и $M^{III}_2(C_2)_3$, где $M^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+}. При гидролизе метаниды и ацетилениды выделяют отвечающий им углеводород (CH_4, C_2H_2). Ацетилениды взрывчаты.

Чаще всего ионные карбиды **получают** взаимодействием оксидов элементов-металлов с углеродом (например, с графитом) при высокой температуре:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO, \qquad 2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO.$$

Их можно синтезировать и путем обменного взаимодействия углеводорода с солью того или иного элемента-металла. Так, например, ацетилениды Cu_2C_2 и Ag_2C_2 получают, пропуская ток ацетилена HC≡CH через раствор соответствующих солей.

Другой класс — **металлоподобные карбиды.** Их получают при непосредственном взаимодействии металлов и углерода в электропечи при высокой температуре:

$$3Fe + C = Fe_3C.$$

Состав металлоподобных карбидов в большинстве случаев очень сложен и не определяется простыми валентными соотношениями образующих соединение элементов: элементы различных групп с очень сильно различающимся электронным строением могут образовывать карбиды одного и того же состава (TiC, TaC, WC). Такое же явление наблюдается и при образовании интерметаллидов. В связи с этим металлоподобные карбиды часто называют **интерметаллическими**. Кроме того, карбиды типа Fe_3C, Ge_4C, Cr_2C_2 рассматривают как соединения включения (сохраняется кристаллическая структура металла, в пустотах которой располагаются атомы углерода). Есть сведения, что в карбидах элементов-металлов, имеющих маленький размер атомов, происходит значительное искажение кристаллической структуры металла. При гидролизе таких карбидов образуются углеводороды с относительно длинными цепями —C—C—C—. Полагают, что это указывает на существование углерод—углеродных связей в таких карбидах. Металлоподобные карбиды, как правило, имеют очень высокую температуру плавления:

Карбид	MoC	WC	TaC	HfC
$T_{пл}$, °C	2690	2870	3880	3890

Карбиды вольфрама и тантала **используют** для изготовления режущего инструмента (например головок турбобуров) и в качестве компонентов сверхтвердых сплавов.

Особый интерес представляет **карборунд SiC,** тоже имеющий высокую $T_{пл}$(~2830 °C), но относящийся к классу **ковалентных карбидов,** наряду с карбидами бора (см.разд. 13.3.3.3). Карборунд имеет структуру алмаза и, таким образом, может рассматриваться как продукт замещения части атомов углерода в структуре алмаза на атомы кремния или, наоборот, — части атомов кремния в алмазоподобной структуре кремния на углерод.

Твердость SiC составляет 9,5—9,75 единиц по шкале Мооса, т. е. близка к твердости алмаза, однако SiC более хрупок. Химически чистый карборунд тока не проводит, технический (из-за наличия в нем примесей кремния) обладает электропроводностью, которая растет с температурой. Полупроводниковые свойства карборунда сохраняются до 1000 °C (тогда как у кремния — простого вещества

они теряются уже выше 150 °С). Карборунд химически стоек, но выше 1000 °С медленно окисляется кислородом воздуха. Парами воды SiC разлагается на SiO_2 и CH_4. При сплавлении со щелочью в присутствии O_2 он разрушается с образованием карбоната и силиката. Растворяется карборунд (конечно, с разрушением) только под действием смеси концентрированных HF и HNO_3.

Карборунд получают в электропечах (угольные электроды, 1800—2000 °С) из смеси кварцевого песка с коксом. Вместо кокса иногда используют древесный уголь, графит и сажу. Добавление древесных опилок и NaCl разрыхляет смесь и ускоряет удаление примесей в виде летучих $FeCl_3$ и $AlCl_3$. Реакция образования SiC начинается при 1600 °С. Производство карборунда относится к числу энергоемких: для получения тонны SiC расходуется около 8 тыс. кВт · ч электроэнергии.

Карборунд используют как абразивный материал, как компонент огнеупоров, в качестве стержней сопротивления (силит) в электронагревательных приборах.

Карбораны

Большой интерес представляют **карбораны** — соединения состава $C_nB_mH_{n+m}$, где $n = 1 \div 6$ (обычно 1 или 2), $m = 3 \div 10$. Молекулы карборанов имеют структуру полиэдров, в вершине которых находятся атомы B и C, связанные с атомами H. Для примера на рис. 14.6 приведено схематическое изображение нескольких карборанов.

Карбораны представляют собой летучие бесцветные жидкости или твердые вещества, не растворимые в воде, но растворимые в неполярных растворителях. Низшие карбораны ($m = 3 \div 5$) в отличие от высших, гидролизуются с образованием борной кислоты и

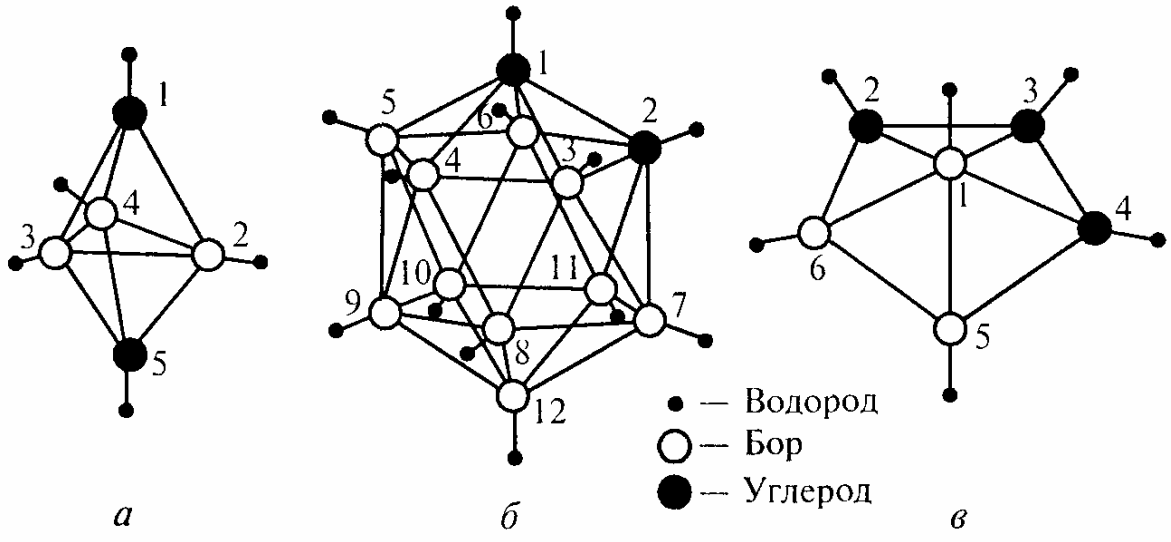


Рис. 14.6. Схематическое изображение молекул карборанов $C_2B_3H_5$ (*а*), $C_2B_{10}H_{12}$ (*б*) и $C_3B_3H_6$ (*в*)

окисляются на воздухе. Молекулы карборанов электронодефицитны, они содержат кластерные группировки из атомов бора и мостиковые двухэлектронные трехцентровые связи B—H—B, аналогичные таким же связям в боранах (см. разд. 13.3.3.1).

Карбораны обладают свойствами слабых кислот и могут образовывать соли:

$$HCB_{10}H_{10}CH + NaNH_2 = HCB_{10}H_{10}CNa + NH_3.$$
амид натрия

Возможно также замещение водорода в карборанах на галогены, например:

$$HCB_{10}H_{10}CH + xCl_2 \xrightarrow{h\nu} HCB_{10}H_{10-x}Cl_xCH + xHCl.$$

Карбораны **получают** взаимодействием углеводородов ненасыщенного ряда и боранов, например:

$$RC{=}CR^1 + B_{10}H_{14} = RCB_{10}H_{10}CR^1 + 2H_2.$$

Синтез ведут в присутствии органических оснований, например $C_6H_5N(CH_3)_2$.

Карбораны **используют** как сырье в производстве карборансодержащих полимеров, отличающихся высокой термической устойчивостью.

Взаимодействием с солями или КС переходных или постпереходных элементов-металлов получают **металлокарбораны**, например, циклопентадиенильные (рис. 14.7, *а*) и карбонильные (рис. 14.7, *б*) производные карборанов, содержащие атомы Co (*а*) и Fe (*б*).

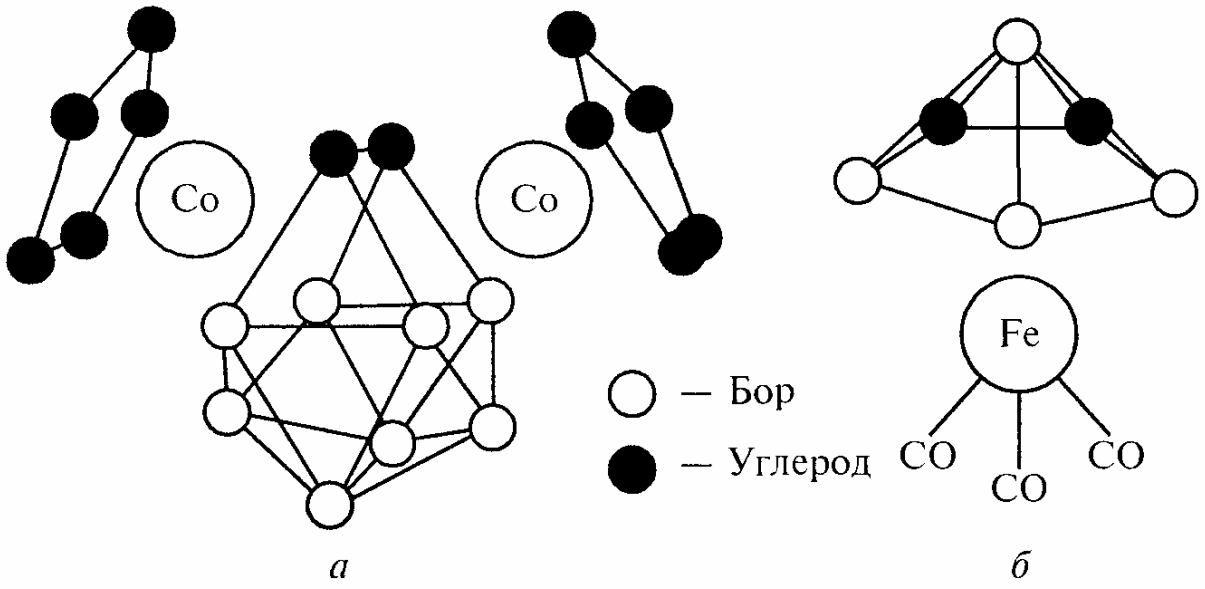


Рис. 14.7. Металлокарбораны кобальта (*а*) и железа (*б*)

Как видно из рисунка, центральные атомы металла координируют молекулы циклопентадиена и карбонильные группы.

14.3.3.2. Гидриды кремния и их производные

Силаны

Водородные соединения (гидриды) кремния называют также **силанами,** или **кремневодородами**. По составу и структуре силаны аналогичны углеводородам. Формула соединений гомологического ряда кремневодородов имеет вид Si_nH_{2n+2}. Из соединений этого ряда известны: моносилан SiH_4, дисилан Si_2H_6, трисилан Si_3H_8, тетрасилан Si_4H_{10}, пентасилан Si_5H_{12} и т. д. до $Si_{14}H_{30}$, но в индивидуальном состоянии выделены лишь соединения до Si_6H_{14} включительно.

Силаны и углеводороды сходны и по физическим свойствам. Подобно углеводородам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда силанов при обычных условиях газообразны, последующие — представляют собой жидкости.

Для силанов характерно тетраэдрическое расположение связей Si—H относительно атома кремния, аналогичное соответствующим соединениям углерода. Так, молекула SiH_4 представляет собой правильный тетраэдр с атомом кремния в центре. В табл. 14.13 сопоставлены значения энергии и длины одноименных связей в некоторых молекулярных соединениях углерода и кремния. Эти данные объясняют, почему химическая активность кремневодородов и углеводородов различна: в противоположность химически инертным углеводородам силаны весьма реакционноспособны из-за меньшего (по сравнению с углеродом) сродства кремния к во-

Таблица 14.13. **Длина и энергия связи в некоторых молекулярных соединениях углерода и кремния**

Соединение	Связь	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж / моль
C_2H_6	C—H	1,09	435
SiH_4	Si—H	1,48	393
CH_3COOH	C—O	1,43	360
$Si(OCH_3)_4$	Si—O	1,64	452
C_2H_6	C—C	1,53	368
Si_2F_6	Si—Si	2,32	340
$(CH_3)_3SiH$	C—Si	1,87	360

дороду и очень большого сродства кремния к кислороду. К тому же связи Si—H и Si—O имеют более ионный характер, чем связи C—H и C—O. Понятно также, что ковалентные связи Si—Si менее прочны, чем C—C. Малой прочностью связи Si—Si обусловлена ограниченность гомологического ряда кремневодородов.

Моносилан SiH_4 – бесцветный газ, имеет запах плесени, вполне устойчив в инертной атмосфере, но на воздухе иногда самовоспламеняется:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Загорание SiH_4 обязательно происходит, если он содержит примесь высших кремневодородов; горение сопровождается выделением большого количества тепла (1427 кДж/моль).

Щелочи разлагают SiH_4:

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2.$$

Вода также разлагает моносилан, но значительно медленнее. Вода, не содержащая OH^--ионов (кварцевая посуда), на моносилан не действует.

Выше 400 °C SiH_4 распадается на кремний и водород. В тихом электрическом разряде происходит распад моносилана с образованием блестящего золотистого налета, состоящего из твердых ненасыщенных гидридов кремния.

Силаны – *сильные восстановители.* С галогенами при комнатной температуре они взаимодействуют со взрывом, но в присутствии AlX_3 возможно замещение водорода бромом или хлором (из соответствующего галогеноводорода) с образованием **галогеносиланов,** таких как силикохлороформ $SiHCl_3$ (см. разд. 14.3.2.2). Все силаны ядовиты.

Кремний и водород непосредственно взаимодействуют лишь при температуре вольтовой дуги. Поэтому силаны обычно **получают** косвенным путем, действуя на силициды активных металлов (Mg, Ca, Li) растворами кислот (HCl, H_2SO_4 или H_3PO_4). В результате образуется (с 25 %-м выходом) смесь приблизительного состава: 40 % SiH_4, 30 % Si_2H_4, 15 % Si_3H_8, 10 % Si_4H_{10}, 5 % Si_5H_{12} и Si_6H_{14}; в виде следов могут присутствовать и более тяжелые гомологи силанов. Для выделения индивидуальных соединений смесь силанов охлаждают до −180 °C и разделяют фракционной перегонкой (без доступа воздуха) или методом газожидкостной хроматографии.

Наиболее практически важный из соединений этого класса — **моносилан** – удобно получать действием тетрагидридоалюмината (алюмогидрида) лития на тетрахлорид кремния по реакции:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4 + LiCl + AlCl_3.$$

Галогенопроизводные силанов, например SiH_3Cl, можно получить следующим образом:

$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2,$$

а также взаимодействием силанов с галогенидами серебра в горячем проточном реакторе (260 °С):

$$SiH_4 + 2AgCl = SiH_3Cl + HCl + 2Ag.$$

Силаны используют для синтеза кремнийорганических соединений и в качестве восстановителей.

Кроме соединений, аналогичных насыщенным углеводородам, известны кремневодороды ненасыщенного ряда, например, **силены** $\mathbf{(SiH_2)_n}$, где n может быть весьма большим числом, и еще менее насыщенные соединения состава $\mathbf{(SiH)_n}$. Синтезированы также кремниевые аналоги циклоалканов Si_5H_{10}, Si_6H_{12} — бесцветные жидкости, воспламеняющиеся на воздухе.

Силициды

Силициды, как и карбиды — производные углеводородов, формально можно рассматривать как продукты замещения на металл (а иногда и на неметалл) водорода в соответствующих гидридах кремния. Силициды образуют все элементы 1—10 групп ПС, кроме бериллия. Для элементов-металлов 11—15 групп силициды неизвестны. Исключение составляет силицид меди. Большинство металлов этих групп при сплавлении с кремнием образуют простые эвтектические смеси, а Hg, Tl, Pb и Bi не смешиваются полностью с расплавленным кремнием.

Силициды элементов-металлов. В зависимости от электроотрицательности элемента, образующего силицид, в этих соединениях осуществляются различные виды химической связи. *Ионно-ковалентный тип связи* реализуется в силицидах, образованных ЩЭ и ЩЗЭ (т. е. сильно электроположительными элементами). Для них характерно сочетание ионной связи (Э—Si) и ковалентной (Si—Si). Такие солеобразные силициды являются полупроводниками ($CaSi_2$, CaSi, Ca_2Si).

Металлоподобные силициды образуются главным образом переходными элементами (*d*- и *f*-элементами). В них сочетается ковалентная (Si—Si) и металлическая связь (Э—Э и Э—Si). В группе металлоподобных силицидов есть как полупроводники, так и сверхпроводники.

Вода не разрушает силициды металлов, кислоты также слабо действуют на них. Исключение составляют силициды ЩЭ и ЩЗЭ, например:

$$Na_2Si + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 3H_2,$$

$$Ca_2Si + (6 + n)H_2O = 2Ca(OH)_2 + SiO_2 \cdot nH_2O + 4H_2,$$

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + SiH_4.$$

Щелочами многие силициды металлов, особенно содержащие большое количество кремния, разлагаются с образованием силикатов.

Как правило, силициды элементов-металлов отличаются большой твердостью и устойчивостью к нагреванию. Многие из них не окисляются кислородом даже при высоких температурах (например, $ReSi_2$ устойчив до 1600 °С, а $MoSi_2$ — до 1800 °С).

Силициды получают несколькими способами:

сплавлением металлов (или лучше гидридов металлов) с кремнием:

$$M + Si = MSi, \qquad 2MH + 2Si = 2MSi + H_2;$$

восстановлением оксидов элементов-металлов кремнием или углеродом в присутствии SiO_2:

$$2MO + 3Si = 2MSi + SiO_2, \; MO + SiO_2 + 3C = MSi + 3CO;$$

обменными реакциями:

$$M + SiCl_4 + 2H_2 = MSi + 4HCl.$$

Все эти реакции протекают при высоких температурах (от 600 до 1800 °С, в зависимости от природы металла). Для получения некоторых силицидов, например, элементов 4—6 групп ПС, требуется высокое давление.

Силициды элементов-неметаллов относятся к числу соединений с *ковалентной (атомной) связью*. Среди силицидов особое место занимает **карбид кремния SiC (карборунд)**, рассмотренный в разд. 14.3.3.1. Хотя это силицид элемента-неметалла, он имеет, благодаря алмазоподобной структуре, высокую температуру плавления (2830 °С), выше которой он неустойчив и разлагается на простые вещества — углерод и кремний.

Силициды бора и азота также имеют ковалентный тип связи. Силициды бора (или **бориды кремния**) B_3Si и B_6Si имеют практическое значение, их синтезируют, сплавляя смесь бора и кремния при высокой температуре. Силицид B_6Si можно получить, кроме того, горячим прессованием в температурном интервале 1600—1800 °С. Бориды кремния отличаются высокой твердостью и хи-

мической стойкостью, плавятся около 2000 °С, окисляются на воздухе медленно и лишь при высоких температурах. Бориды кремния используют для получения специальных огнеупоров О соединениях кремния с азотом см. разд. 14.3.4.2.

Область **практического использования силицидов** все более расширяется. Их применяют для изготовления жаростойких и кислотоупорных сплавов, в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов ($CrSi_2$, $CaSi_2$, $ReSi_2$). Нагревательные стержни из SiC в электропечах дают температуру до 1700 °С, работая в обычной атмосфере. Силицид циркония Zr_5Si_3 применяется как огнеупор; он плавится лишь при 2250 °С. Силициды Fe, Mn, W, V и других элементов-металлов служат для введения этих металлов в сталь и сплавы. Широко используется в металлургии силицид железа (**ферросилиций**). Некоторые силициды лантанидов используют для поглощения нейтронов в атомной технике и т. д.

14.3.3.3. Водород-кислородные соединения кремния

Силоксаны

Водород-кислородные соединения кремния получают гидролизом галогензамещенных силанов. В них атомы кремния связаны между собой через кислородный мостик —Si—O—Si—. Такие соединения называются **силоксанами**. Простейшим представителем этого класса соединений является **дисилоксан $(SiH_3)_2O$**, который образуется при взаимодействии монобромсилана с водой:

$$2SiH_3Br + H_2O = 2HBr + (SiH_3)_2O.$$

Дисилоксан — бесцветный газ без запаха, $T_{пл} = -144$ °С, $T_{кип} = -15$ °С. На воздухе он не самовоспламеняется, но при поджигании горит с образованием белого дыма SiO_2. Без доступа кислорода при комнатной температуре сохраняется без изменений. Щелочами быстро разрушается:

$$(SiH_3)_2O + 4NaOH + H_2O = 2Na_2SiO_3 + 3H_2\uparrow.$$

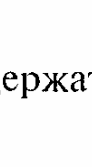
Примером более сложного силоксана может служить **полисилоксан** — продукт гидролиза силикохлороформа:

$$2SiHCl_3 + 6H_2O = 6HCl + 2HSi(OH)_3 = 6HCl + 3H_2O + H_2Si_2O_3.$$

Полисилоксан $(H_2Si_2O_3)_n$ — белое твердое вещество, структура которого слагается из соединенных связями Si—Si колец, образованных группами SiH и атомами кислорода. Известен ряд галогенопроизводных силикосанов и продуктов замещения в них водорода на органические радикалы. Получены аналогичные силокса-

нам соединения – **силазаны**, в которых место кислорода занимают группы NH.

Кремнийорганические соединения

Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, называемые **силиконами**, содержат группы  , связанные между собой атомами кислорода (R – углеводородный радикал). Линейные полимеры построены из цепей $—SiR_2—O—SiR_2—O—$.

Можно получить соединения с различной степенью разветвления цепей, кольцевые структуры, а также структуры, имеющие связанные между собой слои, образующие сетки.

Простейший силикон (гексаметилдисилоксан) можно получить гидролизом триметилхлорсилана:

$$2(CH_3)_3SiCl + H_2O = (CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3 + 2HCl.$$

Силиконы с небольшим числом атомов кремния в цепи (или чаще в кольце) являются прозрачными легкоподвижными жидкостями. Силиконы с большей длиной цепи $—SiR_2—O—SiR_2—O—$ представляют собой либо маслянистые жидкости, либо пастообразные вещества и даже каучукоподобные материалы. Все силиконы устойчивы к нагреванию, окислению и химическому воздействию.

Выпускаемый промышленностью **полимер "силикон"** обычно содержит метильный радикал CH_3. Заменяя радикал, можно варьировать свойства силиконов. **Силиконы применяют** в качестве изоляционного материала, как прозрачные, защищающие от влаги покрытия. Некоторые из них обладают свойствами превосходного смазочного материала, вязкость которого лишь незначительно уменьшается с повышением температуры. Силиконовые смазочные масла могут работать в широком температурном интервале: от −50 до +200 °С.

Для структуры **силиконовых смол** характерны трехмерные сетки. Из силиконовых смол готовят **стеклотекстилат** – слоистый пластик со стеклотканью, **стеклолакоткани** и др. Некоторые силиконы очень пластичны (силиконовые каучуки). В отличие от натуральных каучуков они способны сохранять эластичность до −60 °С.

14.3.3.4. Гидриды элементов подгруппы германия

Германий, подобно углероду и кремнию, образует соединения с водородом – **гидриды германия.**

Моногерман GeH_4 — бесцветный газ, $T_{пл} = -165$ °С, $T_{кип} = -88$ °С, $\Delta_f H^\circ_{298} = 92$ кДж/моль. Он устойчив на воздухе (GeH_4 является более устойчивым соединением, чем силан SiH_4), с водой не взаимодействует. При длительном хранении и при нагревании разлагается на Ge и H_2.

Получают моногерман разложением германида магния соляной кислотой:

$$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4 + 2MgCl_2$$

или восстановлением GeO_2 тетрагидридоборатом (борогидридом) натрия в водном растворе:

$$GeO_2 + Na[BH_4] = GeH_4 + NaBO_2.$$

Подобно углероду и кремнию, германий в гидридах образует цепочки из своих атомов. Существует **гомологический ряд германоводородов Ge_nH_{2n+2}**, вплоть до декагермана. По химическим свойствам все они подобны моногерману, но термически менее устойчивы.

Помимо насыщенных германоводородов известны полимерные ненасыщенные — **полигермены $(GeH_2)_x$ и полигермины $(GeH)_x$**.

Гидриды олова. Наиболее изученным соединением является **станнан SnH_4.** Это газообразное при обычных условиях вещество, $T_{пл} = -146$ °С, $T_{кип} = -52$ °С и $\Delta_f H^\circ_{298} = 136$ кДж/моль.

SnH_4 — сравнительно устойчивое соединение; оно может сохраняться в течение нескольких суток, разложение ускоряют следы металлического олова. Ток газообразного SnH_4 можно пропустить (без разложения) через разбавленные растворы кислот и щелочей, а также растворы многих солей. Однако SnH_4 разлагается при нагревании, при взаимодействии с твердыми щелочами и с концентрированной H_2SO_4. **SnH_4 очень ядовит.**

Впервые станнан был получен разложением сплава олова с магнием соляной кислотой; в настоящее время его синтезируют восстановлением $SnCl_4$ тетрагидридоалюминатом (алюмогидридом) лития $Li[AlH_4]$:

$$SnCl_4 + Li[AlH_4] = SnH_4 + AlCl_3 + LiCl.$$

Кроме SnH_4, известен другой гидрид олова, полученный в очень небольших количествах, — крайне неустойчивый Sn_2H_6, $\Delta_f H^\circ_{298} = 274{,}5$ кДж/моль.

Гидриды свинца очень неустойчивы из-за малой прочности ковалентной связи большого атома свинца и маленького атома водорода. Так, **плюмбан PbH_4** ($\Delta_f H^\circ_{298} = 251$ кДж/моль) получен лишь в очень малых количествах путем разложения кислотой сплава Mg/Pb, а также при катодном восстановлении солей Pb^{II}. Интересно, что связь Pb—H стабилизируется в смешанных алкил-

гидридах типа $(C_nH_{2n+1})_xPbH_{4-x}$. Эти соединения получают восстановлением $PbCl_2$ алюмогидридом лития $Li[AlH_4]$ при низкой температуре.

14.3.4. Азотсодержащие соединения

Азот — сосед углерода по второму периоду ПС. Понятно, что эти два элемента-неметалла способны образовывать друг с другом прочные соединения с ковалентной связью C—N, такие как дициан $(CN)_2$, синильная кислота HCN и ее соли — цианиды, а также соли с цианат- и тиоцианат-ионами и многочисленные органические соединения, содержащие связь C—N (аминокислоты, белки, амины и т. п.).

При продвижении по 14-й группе сверху вниз прочность связи Э—N существенно изменяется из-за резкого возрастания разницы в значениях электроотрицательности между азотом (3,1) и элементами 14-й группы (см. табл. 14.1).

14.3.4.1. Соединения углерода с азотом

Дициан, цианистый водород, цианиды

Дициан $(CN)_2$ — легко воспламеняющийся бесцветный газ, $T_{пл}$ = = −28 °C, $T_{кип}$ = −21 °C. Положительное значение энтальпии образования дициана ($\Delta_f H^\circ_{298}$ = 293 кДж/моль) говорит о его термодинамической неустойчивости, но в действительности он достаточно стабилен (по-видимому, по кинетическим причинам). Дициан выдерживает нагревание до 300—500 °C, при этой температуре в присутствии загрязнений он полимеризуется и твердеет. Циклический полимер $(CN)_n$ разрушается при 800 °C с «воспроизводством» дициана, который при более высокой температуре перестает существовать, диссоциируя с образованием радикалов CN.

Молекула дициана линейна, содержит связь углерод — углерод (*sp*-гибридизация) и тройную связь азот — углерод:

$$:N{\equiv}C{-}C{\equiv}N:$$

Дициан по свойствам похож на галогены в молекулярной форме X_2. Так, в щелочной среде он, подобно галогенам, диспропорционирует:

$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN.$$

Способы получения дициана следующие:

$$4HCN_{(г)} + O_2 \overset{Ag}{=} 2(CN)_2 + 2H_2O,$$

$$2HCN_{(г)} + Cl_2 \xrightarrow[\text{уголь}]{\text{Активир}} (CN)_2 + 2HCl,$$

$$2HCN_{(г)} + NO_2 \xrightarrow{\text{Стекло}} (CN)_2 + NO + H_2O.$$

Чистый, сухой дициан получают путем нагревания сулемы $HgCl_2$ с цианидом ртути(II):

$$Hg^{II}Cl_2 + Hg^{II}(CN)_2 = Hg_2^{I}Cl_2 + (CN)_2\uparrow.$$

Цианистый водород (циановодород) HCN – ковалентное соединение, газ ($T_{пл} = -13°C$, $T_{кип} = +26$ °C), растворяющийся в воде с образованием **синильной кислоты**. При охлаждении цианистый водород превращается в жидкость, известную высоким значением диэлектрической проницаемости, равным 107, т. е. более высоким, чем у воды ($\varepsilon_{H_2O} = 78{,}4$ при 25 °C).

В водном растворе синильная кислота слабо диссоциирует ($K_a = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$), поэтому ее соли — **цианиды** сильно (но не полностью) гидролизуются, создавая щелочную среду:

$$NaCN + H_2O \rightleftarrows HCN + NaOH.$$

Циановодород и синильную кислоту получают действием кислот на цианиды ЩЭ:

$$NaCN + H_2SO_4 = HCN\uparrow + NaHSO_4.$$

Промышленный способ получения — каталитическое окисление кислородом смеси метана и аммиака:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O$$

(реакция протекает при 800 °C).

Циановодород используется для синтеза нитрилов адипиновой и акриловой кислот при производстве нейлона.

Для **синтеза цианидов** предварительно получают цианамид кальция (производное цианамида $H_2N{-}C{\equiv}N$):

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1100°C} Ca(CN_2) + C.$$

Затем следует сплавление цианамида кальция с углем и содой и выщелачивание NaCN водой:

$$Ca(CN_2) + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + CaCO_3.$$

Ион цианамида $(NCN)^{2-}$ изоэлектронен молекуле углекислого газа и тоже имеет линейное строение.

По другому способу цианид натрия синтезируют из амида натрия:

$$NaNH_2 + C \xrightarrow{600^\circ C} NaCN + H_2\uparrow$$

Цианид натрия служит исходным веществом для получения цианидов других элементов-металлов, в том числе мало растворимых солей серебра(I), ртути(I), железа(II) и свинца(II). Широко известны цианидные комплексы, например, гексацианиды железа(II) и (III) (см. разд. 8—10.4). Ион CN^- является лигандом сильного поля благодаря способности принимать на вакантные разрыхляющие орбитали электронные пары катиона-комплексообразователя (аналогия с изоэлектронной молекулой CO, см. разд. 14.3.1.1).

Цианаты и тиоцианаты

Ион CN^- способен вступать в ковалентное взаимодействие с *кислородом, серой, галогенами и другими элементами-неметаллами.*

Цианат-ион OCN^- образуется при окислении цианидов ЩЭ в растворе:

$$KCN_{(р\text{-}р)} + PbO_{(тв)} = KOCN_{(р\text{-}р)} + Pb_{(тв)}.$$

В кислой среде образуется **циановая кислота HOCN** (K_a = $= 1{,}2 \cdot 10^{-4}$), которая быстро разрушается с выделением NH_3, CO_2 и воды.

Тиоцианат-ион $(—S—C{\equiv}N)^-$ образуется из ионов CN^- при взаимодействии цианидов ЩЭ с расплавом серы:

$$KCN + S = KSCN.$$

Тиоцианаты, или **роданиды**, элементов-металлов широко используются в лабораторной практике и в химической технологии как аналоги галогенидов, так называемые **псевдогалогениды**. Например, **соли роданистоводородной**, или **тиоциановой**, **кислоты HSCN,** часто используют в экстракционных методах разделения и очистки неорганических соединений.

Роданистоводородную кислоту **получают** по обменной реакции роданидов ЩЭ с кислотами. В частности, роданистоводородная кислота образуется и переходит в раствор при пропускании раствора роданида калия через слой катионообменной смолы в водородной форме (HR):

$$KSCN + HR = HSCN + KR.$$

HSCN – достаточно сильная кислота (K_a = 0,5). Для нее характерно таутомерное равновесие

$$\underset{\text{(I)}}{H-N=C=S} \rightleftarrows \underset{\text{(II)}}{H-S-C\equiv N}$$

Обе формы кислоты, содержащей изотиоцианат-ион (I) и тиоцианат-ион (II), известны в виде алкильных производных. Идентификация солей с тиоцианат-анионами (их содержит, например, соль серебра AgSCN) и изотиоцианат-ионами (KNCS) проводится методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии (^{14}N, ^{13}C) и рентгеноструктурного анализа. Свойства (например, растворимость) одинаковых по составу изотиоцианатов и тиоцианатов различаются.

Важно отметить, что роданогруппа SCN может участвовать в образовании КС как моно-, би- и даже тридентатный лиганд. Например, в алмазоподобной структуре $[Co(NCS)_4Hg]$ бидентатные лиганды SCN соединяют Co и Hg в трехмерный каркас, в котором кобальт образует четыре тетраэдрические связи с атомами N, а ртуть — четыре тетраэдрические связи с более «мягкими» атомами S. В то же время в слоистой структуре $[Co(NCS)_6Hg_2] \cdot C_6H_6$ роданогруппа SCN тридентатна: октаэдрические группы $Co(NCS)_6$ соединены посредством концевых атомов серы с парами атомов ртути, связанных через мостиковые атомы серы, причем связь с кобальтом опять осуществляется через более «жесткий» атом N, а атом «мягкой» серы – с атомами Hg.

14.3.4.2. Соединения кремния с азотом

Азотсодержащие соединения кремния менее многочисленны, чем аналогичные соединения углерода, однако существует целый ряд таких соединений: SiN_2, Si_4N_3, Si_3N_4, $(Si_2N_2)_x$. Лучше других изучен **нитрид кремния** состава $\mathbf{Si_3N_4}$. Это твердое, химически инертное соединение: до 1000 ° С он не реагирует с кислородом, водородом и водяным паром.

Нитрид кремния возгоняется (давление атмосферное) с разложением выше 1900°С и лишь медленно разлагается расплавленными щелочами с выделением аммиака:

$$Si_3N_4 + 6NaOH + 3H_2O = 3Na_2SiO_3 + 4NH_3\uparrow.$$

С растворами щелочей Si_3N_4 не взаимодействует даже при кипячении. Горячая концентрированная фтористоводородная кислота очень медленно разрушает нитрид кремния:

$$Si_3N_4 + 16HF = 2(NH_4)_2[SiF_6] + SiF_4.$$

Нитрид кремния **получают** при 1500 °С взаимодействием азота со смесью диоксида кремния с углем:

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 = 6CO + Si_3N_4.$$

Кроме того, его можно получить прямым синтезом. Добавки Fe_2O_3 понижают температуру образования нитрида кремния до 1250—1300 °С.

Нитрид кремния используют в качестве химически стойкого и огнеупорного материала, а также как компонент коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов и в качестве полупроводника.

14.3.4.3. Соединения элементов подгруппы германия с азотом

Соединения германия и **олова с азотом** образуются при нагревании германия и олова или их диоксидов в токе аммиака при 650—750 °С. Светло-серые нитриды германия Ge_3N_4 и олова Sn_3N_4 — твердые вещества, устойчивые по отношению к воздуху и воде. Нитрид германия разлагается выше 800 °С и более устойчив, чем нитрид олова (устойчив только до 360 °С).

Соединения свинца с азотом. Обычными методами синтеза получить нитрид свинца не удается. Однако катодным распылением свинца в атмосфере азота получены $\mathbf{Pb_3N_2}$ и $\mathbf{Pb_3N_4}$.

Кроме того, при взаимодействии растворов $Pb(NO_3)_2$ и NaN_3 получается **азид свинца** $\mathbf{Pb(N_3)_2}$ ($\Delta_f H^\circ_{298}$ = 466,5 кДж/моль), трудно растворимый в воде ($2 \cdot 10^{-3}$ г $Pb(N_3)_2$ в 100 г раствора при 20 °С), лучше растворимый в растворах ацетата свинца и нитрата натрия, легко растворимый в моноэтаноламине; при нагревании не плавится и не горит, а детонирует.

14.3.5. Соединения с халькогенами

Можно априори сказать, что соединения элементов 14-й группы ПС с серой будут похожи на их кислородные соединения. От углерода к кремнию в соответствующих сульфидах $Э^{IV}$ будет расти вклад ионных сил, а соединения германия(IV) и олова(IV) вследствие нарастания «мягкости» атомов элементов-металлов будут усиливать ковалентный характер. Свинец(IV), будучи сильным окислителем, скорее всего будет восстанавливаться до Pb^{II} за счет сульфидной серы и образовывать сульфид Pb^{II}, имеющий, как и сульфид олова(II), в основном ионный характер. Посмотрим, в какой мере оправдаются наши предсказания, сделанные на основании анализа изменений типа химической связи Э—S (по аналогии со связью Э—О) у элементов 14-й группы.

14.3.5.1. Соединения углерода с серой

Сероуглерод CS_2 – самое известное неорганическое серосодержащее соединение углерода. Имея тот же стехиометрический состав, что и углекислый газ, сероуглерод ($T_{пл}$ = −111,9 °C; $T_{кип}$ = 46,2 °C) — значительно менее летучее соединение, чем CO_2 (температура возгонки −78,5 °C), прежде всего из-за большей деформации электронной оболочки серы (по сравнению с кислородом), что обеспечивает более прочные межмолекулярные контакты в сероуглероде. Поскольку значения электроотрицательности углерода и серы близки, нельзя говорить о значительном вкладе ионных сил в связь C—S. Молекула CS_2 – линейная, как и CO_2; содержит две двойные связи: S=C=S. При обычных условиях CS_2 – желтоватая легко летучая и легко воспламеняющаяся жидкость с неприятным запахом. Растворимость CS_2 в воде составляет 0,15 % (мас.), что меньше растворимости CO_2.

Сероуглерод CS_2, подобно CO_2, имеет *свойства кислотного ангидрида.* Взаимодействуя с сульфидом натрия, CS_2 образует **натриевую соль Na_2CS_3 тиоугольной кислоты H_2CS_3** (серный аналог угольной кислоты), а с раствором щелочи – смесь карбоната и тиокарбоната ЩЭ. Со смесью щелочи и этанола сероуглерод образует этилтиокарбонат (**ксантогенат**) ЩЭ:

$$CS_2 + NaOH + C_2H_5OH = Na^+[S{=}C(S^-)OC_2H_5].$$

Кислотные свойства тиоугольной кислоты H_2CS_3 выражены намного сильнее, чем у H_2CO_3 (см. разд. 14.3.1.2). Для H_2CS_3 $K_a^{I} = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_a^{II} = 7 \cdot 10^{-9}$. Тиоугольная кислота более устойчива к дегидратации, чем угольная – она лишь медленно разлагается на CS_2 и H_2O при нагревании выше температуры плавления (−27 °C).

Тиокарбонаты ЩЭ хорошо растворимы и применяются для борьбы с вредителями растений (филоксера).

В промышленности CS_2 получают, пропуская пары серы сквозь слой раскаленного угля. Реакция $C + 2S = CS_2$ является эндотермической ($\Delta_r H^\circ_{298}$ = 87,9 кДж) в отличие от аналогичной реакции получения CO_2 ($\Delta_r H^\circ_{298}$ = −564,8 кДж).

Таким образом, можно сказать, что CO_2 – более прочное соединение, чем CS_2. По-видимому, главную роль играет большее перекрывание орбиталей C и O в CO_2 по сравнению с таким же перекрыванием орбиталей C и S в CS_2. Кроме того, благодаря существенной разнице в электроотрицательности кислорода и углерода (3,5 − 2,5 = 1,0) связь в CO_2 стабилизируется за счет вклада ионных сил в отличие от связей в CS_2.

Сероуглерод можно также получить при взаимодействии серы и метана (природный газ) при 600 °С в присутствии катализатора — силикагеля или оксида алюминия:

$$CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S.$$

Сероуглерод используют как неполярный растворитель неполярных веществ — жиров, масел, серы, фосфора и др.

Известны и другие серосодержащие соединения углерода, по составу аналогичные кислородным соединениям. Так, синтезирован **тиофосген $CSCl_2$**, который используют для получения **тиомочевины $S{=}C(NH_2)_2$** по реакции

$$CSCl_2 + 4NH_3 = SC(NH_2)_2 + 2NH_4Cl.$$

Тиомочевина, или **тиокарбамид**, широко используется как эффективный лиганд для связывания в КС катионов «мягких» элементов-металлов.

Описаны также очень неустойчивый CS и легко полимеризующийся C_3S_2.

14.3.5.2. Сульфиды кремния

В отличие от оксида SiO_2 и силикатов, серосодержащие соединения кремния в природе не встречаются: кремний — слишком «жесткий» атом, чтобы «мягкая» сера тяготела к кремнию больше, чем жесткий малодеформируемый кислород.

Однако искусственно серосодержащие соединения кремния можно получить. Так, дисульфид кремния SiS_2 синтезируют по реакции

$$Si + 2H_2S = SiS_2 + 2H_2\uparrow \text{ или } Si + 2S_{(пар)} = SiS_2.$$

Дисульфид SiS_2 — бесцветное кристаллическое (игольчатое) вещество с $T_{пл}$ = 1090 °С, $T_{кип}$ = 1130 °С. Сульфид SiS_2 построен из цепей тетраэдров $[SiS_4]$, что объясняет существенное повышение $T_{пл}$ и $T_{кип}$ по сравнению с сероуглеродом. Водой SiS_2 разлагается на H_2S и кремниевую кислоту $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Получены также **моносульфид SiS** и смешанный **сульфооксид SiOS**. Кроме сульфида, известны диселенид $SiSe_2$ и дителлурид кремния $SiTe_2$. Они тоже разлагаются водой.

14.3.5.3. Халькогениды элементов подгруппы германия

Германий, олово и свинец как постпереходные элементы, имея легко деформируемую электронную оболочку (см. табл. 14.1), имеют значительно большее сродство к «мягкой» сере, чем их легкие аналоги по 14-й группе ПС, особенно кремний.

Германий образует сульфиды, соответствующие степеням окисления +4 и +2: GeS_2 и GeS.

Дисульфид GeS_2 — твердое вещество (жемчужно-белые чешуйки, $T_{пл}$ = 850 °С), не растворяется в воде и соляной кислоте, но легко растворяется в растворах щелочей, а также сульфидов щелочных элементов и аммония:

$$3GeS_2 + 6NaOH = Na_2[Ge(OH)_6] + 2Na_2GeS_3,$$

$$GeS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2GeS_3.$$

Образование тиогерманат-аниона GeS_3^{2-} можно рассматривать как комплексообразование и как проявление кислотных свойств (амфотерность в сульфидном варианте) сульфидом германия(IV). Концентрированная азотная кислота окисляет GeS_2 до GeO_2.

Дисульфид GeS_2 можно **получить** нагреванием GeO_2 в парах серы и осаждением из раствора:

$$GeO_2 + 3S_{(пар)} \overset{t^\circ}{=} GeS_2 + SO_2,$$

$$GeCl_4 + 2H_2S \overset{HCl}{=} GeS_2 + 4HCl.$$

Моносульфид германия GeS существует и в кристаллическом, и в аморфном состоянии. Кристаллический GeS образует черные блестящие пластинки или иголки, слабо взаимодействует с кислотами, щелочами и сульфидами ЩЭ, но легко растворяется в полисульфиде аммония в результате окисления Ge^{II} до Ge^{IV} группой S_2^{2-}: $GeS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2GeS_3$.

Аморфный GeS легко растворяется в кислотах и щелочах.

Устойчивость сульфидов германия в присутствии воды, а также способность переходить в водных растворах в **тиогерманат-ион GeS_3^{2-}** свидетельствуют о значительно большей прочности связи Ge—S по сравнению со связью Si—S.

Сульфид GeS можно **получить** различными способами:

$$Ge + S \xrightarrow{600—700^\circ C} GeS,$$

$$GeCl_2 + H_2S = GeS + 2HCl,$$

$$GeS_2 + Ge = 2GeS,$$

$$GeS_2 + H_2 \xrightarrow{500^\circ C} GeS + H_2S.$$

Дисульфид SnS_2 ($\Delta_f H^\circ_{298} = -167$ кДж/моль) — золотисто-желтые пластинчатые кристаллы, известные под названием **сусального зо-**

лота. Дисульфид устойчив на воздухе, при нагревании темнеет и принимает коричневую окраску, выше 600 °С разлагается на SnS и S.

Кристаллический SnS_2 (1-я форма) не растворяется в минеральных кислотах; осажденный из раствора мелкодисперсный SnS_2 (2-я форма) растворим в концентрированной соляной кислоте; обе формы легко растворяются в царской водке, растворах сульфидов ЩЭ и аммония, а также в растворах сильных щелочей:

$$SnS_2 + 2HCl = SnCl_2 + H_2S + S,$$

$$SnS_2 + 16HNO_3 + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 16NO_2 + 2H_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$3SnS_2 + 6NaOH = 2Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6],$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

При растворении SnS_2 в растворах щелочей и сульфидов ЩЭ образуются **тиостаннаты** двух типов: **$(ЩЭ)_2SnS_3$** и **$(ЩЭ)_4SnS_4$**. При подкислении растворов тиостаннаты разлагаются, и выпадает осадок SnS_2:

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow.$$

Дисульфид SnS_2 получается в виде желтого осадка при действии H_2S или раствора Na_2S на подкисленный раствор $SnCl_4$; в виде блестящих чешуек — при нагревании амальгамы олова с серой (серным цветом) и хлоридом аммония.

Моносульфид SnS ($\Delta_f H^\circ_{298} = -110{,}2$ кДж/моль) образуется в результате взаимодействия олова и серы при нагревании в виде коричнево-серой кристаллической массы. При действии H_2S на подкисленный раствор соли олова(II) выпадает **темно-коричневый осадок SnS,** не растворимый в растворе сульфида аммония (как и GeS), но растворимый в концентрированной соляной кислоте и в растворе дисульфида аммония:

$$Sn^{II}S + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2Sn^{IV}S_3.$$

Упомянутое выше образование тиостаннатов при растворении $Sn^{IV}S_2$ в растворе $(NH_4)_2S$ обусловлено проявлением кислотных и комплексообразующих свойств, присущих соединениям олова(IV) — полная аналогия с поведением сульфида Ge^{IV}. Поскольку у соединений олова(II) кислотные и комплексообразующие свойства значительно слабее, образование тиосолей из SnS под действием моносульфида аммония $(NH_4)_2S$ не происходит. Необходим реагент, способный окислить олово(II) до олова(IV). При взаимодействии SnS (и GeS) с $(NH_4)_2S_2$ как раз происходит окисление SnS дисульфидом аммония до SnS_2 (а GeS до GeS_2), который и растворяется в $(NH_4)_2S$ с образованием $(NH_4)_2SnS_3$ [соответственно $(NH_4)_2GeS_3$].

При длительном нагревании SnS_2 (около 600 °С) в атмосфере инертного газа образуется **Sn_2S_3**, который можно рассматривать как

тиостаннат олова(II) $SnSnS_3$. Sn_2S_3 ($\Delta_f H^\circ_{298} = -357{,}7$ кДж/моль) — синевато-черное вещество, выше 640 °С разлагается на SnS и S.

Поведение **сульфидов свинца** существенно отличается от поведения сульфидов Ge и Sn, хотя и для свинца характерно сродство к сере. Благодаря своей «мягкости», обусловливающей его сродство к сере, свинец встречается в природе в виде **минерала галенита PbS**. Искусственно сульфид свинца(II) получают взаимодействием Pb и S при повышенной температуре или осаждением сероводородом из растворов солей свинца.

Сульфид PbS — черно-серые кубические кристаллы с металлическим блеском; $\Delta_f H^\circ_{298} = -94{,}1$ кДж/моль, $T_{пл} = 1114$ °С, $T_{кип} = 1281$ °С; в воде, разбавленных соляной и серной кислотах нерастворим (ПР $= 3{,}6 \cdot 10^{-29}$ при 18 °С); растворяется в азотной кислоте (с концентрацией не менее 30 %). У свинца(II) кислотные свойства выражены слабее, чем у Ge^{II} и Sn^{II}, поэтому **PbS тиосолей не образует** и в растворах щелочных сульфидов не растворяется.

При нагревании на воздухе, начиная с 100—150 °С, PbS окисляется сначала до сульфата, затем до основных сульфатов и, наконец, до оксида свинца. Водородом при 600 °С PbS восстанавливается до металлического свинца. *Сульфид PbS — типичный полупроводник.*

Свинец(IV), будучи сильнейшим окислителем, сколько-нибудь *устойчивых сульфидов не образует*, так как окисляет сульфидную серу. Правда, есть сообщение о синтезе PbS_2 взаимодействием серы с вторичным бутилмеркаптидом свинца в бензольном растворе, однако соединение разлагается при комнатной температуре. Интересно, что при действии на PbS_2 соляной кислоты выделяется H_2S_2, т. е. дисульфид свинца надо рассматривать как производное свинца(II), содержащее группировку S_2^{2-}.

Таким образом, в ряду Ge—Sn—Pb увеличивается основный характер сульфидов элементов в степени окисления +2 и, вследствие роста влияния эффекта дополнительной поляризации, уменьшается окислительно-восстановительная устойчивость сульфидов элементов в степени окисления +4. Эта закономерность совпадает с отмеченной при рассмотрении кислородных соединений Ge, Sn и Pb, но в случае серосодержащих соединений она еще более четко выражена.

Кроме сульфидов, элементы подгруппы германия образуют селениды ЭSe, $GeSe_2$, $SnSe_2$ и теллуриды ЭTe, из которых большее значение имеют соединения свинца.

Селенид PbSe и **теллурид PbTe** — серые кристаллические вещества с кубической структурой типа NaCl ($T_{пл} = 1065$ и 860 °С соответственно), устойчивые при обычных температурах и диссоциирующие при нагревании на Pb и Se (Te); устойчивы к плавиковой и соляной кислотам и к растворам щелочей; кислотами-окислителя-

ми (HNO_3, H_2SO_4) переводятся в соответствующие соли свинца и оксиды Se (Te).

Халькогениды PbSe и PbTe встречаются в природе в виде минералов клаусталита и алтаита, но эти минералы редки, поэтому образцы достаточно высокого качества готовят синтетически. Получают их сплавлением простых веществ в вакууме (или в инертной атмосфере), действием селеноводорода на соли свинца или восстановлением селенита и теллурита свинца водородом при 500—550 °С.

Халькогениды свинца — полупроводники. **Монокристаллы халькогенидов свинца** используются в качестве выпрямителей, транзисторов, фотосопротивлений, а также в термоэлектрических устройствах. Халькогениды свинца — материалы для ИК-оптики, применяются в экранах дисплеев.

14.4. Комплексные соединения элементов 14-й группы

Координационные возможности углерода ограничены его способностью образовывать 4 ковалентные связи. КЧ углерода не превышает четырех даже в соединениях со фтором, который известен как самый активный монодентатный лиганд и, например, с кремнием образует гексафторидный комплекс $[SiF_6]^{2-}$. *Роль углерода в химии комплексных соединений тем не менее очень существенна*, так как существует громадное количество неорганических [CO_3^{2-}, CO, CN^-, $(NH_2)_2CO$] и органических соединений (аминокислоты, карбоновые кислоты, амины, комплексоны и др.), выполняющих в КС роль лигандов. Варьируя лиганды, в том числе содержащие углерод, можно в широких пределах изменять свойства соединений того или иного элемента, играющего роль комплексообразователя, т. е. центрального атома или иона.

Кремний не является типичным элементом-комплексообразователем, поскольку у него сильно выражены неметаллические свойства, благодаря чему он предпочтительно окружает себя атомами кислорода и образует с ним ковалентные связи, объединяющие кремний и кислород в полимерные соединения, существующие в форме золей или гелей. Только самый электроотрицательный из элементов — фтор в состоянии вытеснить кислород из координационной сферы кремния и образовать уже обсуждавшийся выше гексафторид-анион. Хотя химия КС кремния не слишком обширна из-за сильно выраженных у кремния неметаллических свойств, все же известны соединения кремния, которые можно рассматривать как КС. К их числу принадлежат **гетерополисоединения**, например, **кремневольфрамовая кислота $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$** и ее соли, в которых кремний выполняет роль гетероатома (см. разд. 6.3.1.1).

Германий в большей мере, чем кремний, проявляет металлические свойства, и для него известно большое число КС с различными органическими и неорганическими лигандами.

Помимо уже упомянутых соединений типа $(ЩЭ)_2[GeX_6]$ и $(ЩЭ)_2[Ge(OH)_6]$, известны многочисленные КС с лигандами, содержащими азот, кислород, серу, фосфор. Так, GeO_2 растворяется в растворах щавелевой кислоты с образованием **германощавелевой кислоты $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$,** известны ее соли. Германий дает комплексные соединения с оксикарбоновыми кислотами, многоатомными спиртами, моносахаридами.

Германий может занимать центральное положение в структуре **гетерополианионов**, например, **германомолибденовой кислоты $H_4[GeMo_{12}O_{40}]$**.

Химия КС германия долгое время развивалась медленно из-за малой доступности соединений Ge. Но сейчас она быстро наверстывает упущенное и уже синтезированы и изучаются комплексонаты, β-дикетонаты и другие КС, перспективные для практического использования. В комплексах Ge^{IV} значительно чаще реализуется КЧ = 6, в отличие от кремния(IV), подавляющее большинство соединений которого содержат, как и углерод(IV), четыре ковалентные связи.

Комплексные соединения олова. Склонность к комплексообразованию у олова проявляется, как было показано выше, в образовании гидроксостаннатов и гидроксостаннитов (см. разд. 14.3.1.2), галогеностаннатов и галогеностаннитов (см. разд. 14.3.2.4). Кроме того, олово, будучи элементом-металлом, образует КС различной устойчивости со всеми моно- и полидентатными лигандами, содержащими донорные атомы кислорода, азота, серы, фосфора и др. Олово может служить центральным атомом в гетерополианионах, например, известен гетерополианион состава $[SnMo_{12}O_{40}]^{4-}$.

Комплексные соединения олова(IV) более устойчивы, чем олова(II), благодаря более сильному электростатическому взаимодействию с лигандами олова(IV) и дополнительному эффекту поляризации.

В КС олова(IV) реализуются высокие и переменные значения КЧ, равные 6 и 7 Так, например, в моногидрате этилендиаминтетраацетата олова(IV) КЧ = 7· олово(IV) координирует 2 атома азота и 4 атома кислорода H_4(ЭДТА), а также кислород внутрисферной молекулы воды Состав этого комплексоната описывает формула $[Sn(ЭДТА)(OH_2)]^0$. Нестандартное КЧ = 7, как и в других случаях, указывает на существенный электростатический вклад во взаимодействие центрального атома, в данном случае олова(IV), с комплексонат-ионом. Интересно, что комплексонат олова(II) имеет такое же КЧ и аналогичное строение полиэдра (одношапочная тригональная призма), как и комплексонат олова(IV)

Комплексные соединения свинца многочисленны. Свинец(IV) более сильный комплексообразователь, чем свинец(II), благодаря большему заряду и меньшему радиусу катиона Pb^{4+}, чем Pb^{2+}. Ис-

ключение составляют быстро разрушающиеся КС свинца(IV), в состав которых входят легко окисляющиеся лиганды (Br^-, I^- и т. д.).

На существенно ионный характер связи свинец – лиганд указывает высокое значение КЧ в комплексах и свинца(IV), и свинца(II). Так, в тетракисацетилацетонате Pb^{IV} состава $Pb(AcAc)_4$ КЧ свинца равно 8.

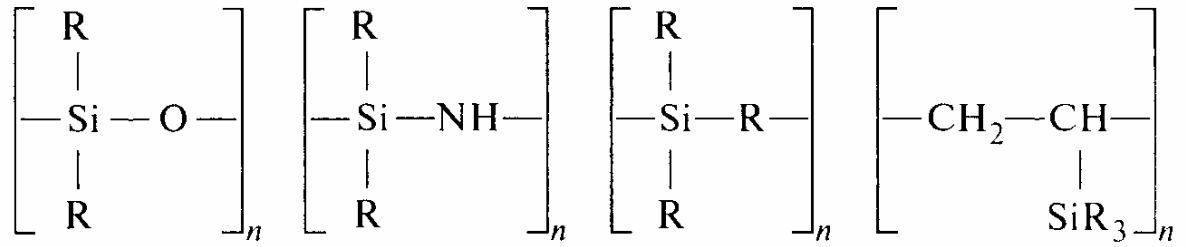
Комплексонаты Pb^{II} и Sn^{II} имеют сходное строение (КЧ = 7) и высокую устойчивость ($K_{уст}^{ЭЦ} = 10^{18} \div 10^{20}$). Аналогичные комплексонаты двухзарядных катионов, не проявляющих, в отличие от Pb^{II} и Sn^{II}, способности к дополнительной поляризации, имеют при том же строении значительно меньшую устойчивость. Например, этилендиаминтетраацетаты $[Mg(ЭДТА)]^{2-}$ и $[Ca(ЭДТА)]^{2-}$ характеризуются значениями $K_{уст}$ соответственно $\sim 10^9$ и $\sim 10^{11}$, т. е. устойчивость этих КС меньше, чем у Sn^{II} и Pb^{II}, примерно на 10 порядков, хотя ионные радиусы Mg^{2+} и Ca^{2+} при КЧ = 7 даже меньше, чем у Sn^{2+} и Pb^{2+}. Это указывает на стабилизирующую роль при комплексообразовании поляризационного взаимодействия олова и свинца, по крайней мере в КС с комплексонами.

14.5. Металлоорганические и элементоорганические соединения элементов 14-й группы

Металлоорганические соединения со связью элемент—углерод, весьма характерны для 14-й группы. Естественно, что углерод принимает участие в образовании всех известных МОС, так сказать, с «органической стороны», входя в состав углеводородных радикалов, образующих МОС. Кремний и германий, химические свойства которых в той или иной мере имеют неметаллический характер, правильнее называть ЭОС – элементоорганическими, а не металлоорганическими, поскольку кремний и в какой-то мере германий не являются элементами-металлами. Напротив, их тяжелые аналоги – олово и свинец – образуют уже настоящие МОС. Они очень устойчивы благодаря способности к химической связи с углеродом за счет дополнительного эффекта поляризации.

ЭОС кремния – обширная область химии. **Алкилпроизводные кремния**, т. е. **соединения типа SiR_n**, где R – алкильный радикал, значительно более устойчивы, чем силаны. Таких соединений очень много, они гораздо больше похожи по своей химической активности на углеводороды, чем на силаны, в частности, они не воспламеняются на воздухе.

Наиболее важны ЭОС кремния, содержащие кислород. Такие **кремнийорганические соединения** (*R* — углеводородный радикал) легко полимеризуются в результате образования кремнийкислородных цепочек (*а*), цепочек с участием азота (*б*), кремнийуглеродных (*в*) и углеродных (*г*) цепочек:



а *б* *в* *г*

Практическое использование кремнийорганических соединений огромно. На основе кремнийорганических полимеров, таких как силиконы (см. разд. 14.3.3.3) и др., изготавливают различные смазки, каучуки, клеи, связующие для пластмасс и др. Очень ценным свойством полимерных кремнийорганических соединений является широкий интервал температур, приемлемых для эксплуатации соответствующих изделий (от −90 до +300 °С). Например, кремнийорганические резины, обладающие тепло-, морозо-, атмосфероустойчивостью, газонепроницаемостью, высокими диэлектрическими параметрами, не выделяющие вредных продуктов при горении, физиологически инертные, применяются в холодильной технике, для защиты космических аппаратов, для изоляции проводов и т. д.

Органические производные германия. Известно большое число органических соединений германия $(CH_3)_4Ge$, $(C_6H_5)_4Ge$, $(CH_3)_3GeBr$, $R_3Ge(OH)$, $(R_3Ge)_2SO_4$ и т. д., которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в моногермане и полигерманах на органические радикалы.

Некоторые органические соединения германия входят в состав теплоносителей и жидкостей для гидравлических систем, а также в состав смазочных веществ.

МОС олова(II) немногочисленны. Все они склонны к полимеризации и обладают сильными восстановительными свойствами.

Напротив, МОС олова(IV) занимают значительное место в химии олова, их можно разделить на следующие группы: 1) симметричные Sn-органические соединения типа R_4Sn; 2) несимметричные Sn-органические соединения типа $R_2SnR^1_2$; 3) алкилоловогалогениды типа R_2SnX_2; 4) кислородные соединения типа $(R_3Sn)_2O$; 5) сульфиды $(R_3Sn)_2S$; 6) гидриды R_nSnH_{4-n}; 7) производные ЩЭ типа $R_3Sn(ЩЭ)$; 8) гексаалкил- и гексаарилдистаннаты $R_3—Sn—Sn—R_3$.

Известны Sn-органические линейные полимеры типа $[Sn(CH_3)_2]_n$, где $n = 12 \div 20$, и циклические типа $[(C_2H_5)_2Sn]_n$, где $n = 6$ или 9.

Оловоорганические соединения — антиоксиданты для каучуков и катализаторы образования полиуретанов, эффективные стабилизаторы поливинилхлорида. Соли диалкилолова применяются в вете-

ринарной практике, соединения ряда триалкилолова — в качестве фунгицидов и антисептиков.

Все оловоорганические соединения очень токсичны.

Свинецорганические соединения. Для свинца(II) известно всего несколько МОС. Почти все свинецорганические соединения являются производными **свинца(IV)**. Известны следующие типы свинецорганических соединений: R_4Pb, R_3PbX, $R_3Pb{-}PbR_3$, R_2PbX_2, $RPbX_3$, R_2PbO, $RPb(O)OH$.

Наибольшее значение имеют **тетраалкильные производные свинца**. Их получают путем взаимодействия сплава Pb/Na с галогеналкилами:

$$4RX + 4Pb/Na \rightarrow R_4Pb + 4NaX + 3Pb.$$

Тетраметилсвинец $Pb(CH_3)_4$ часто используется в качестве источника метильных радикалов, а **тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$** пока еще используется как антидетонатор (очень токсичный) для легкого моторного топлива.

14.6. Биологическая роль элементов 14-й группы

Среди элементов 14-й группы самым распространенным в земной коре является кремний (см. табл. 14.3). Он составляет около 28 % от массы земной коры. Однако наиболее важным для живой природы элементом является, несомненно, углерод. Если в земной коре углерод находится в относительно небольших количествах (0,3 %), то в растениях его 18 %, а в организмах человека и животных — уже 21 % по массе, т. е. доля этого элемента значительно возрастает. Кремний по содержанию в растениях (0.15 %) и животных ($1 \cdot 10^{-5}$ %) значительно уступает углероду. Еще меньше в растениях и животных германия, олова и свинца (10^{-5}—10^{-6} %). С учетом содержания в живых организмах углерод относится к макроэлементам, кремний — к микроэлементам, а германий, олово и свинец — к ультрамикроэлементам.

В организме человека микроэлементы обычно накапливаются в печени, костной и мышечной тканях, которые являются основным «депо» для многих микроэлементов. Кремний в виде комплексов с белками присутствует в тканях головного мозга.

Макроэлемент углерод входит в состав белков, нуклеиновых кислот и других важнейших биологически активных соединений. Содержание углерода в белках составляет от 51 до 55 %. Максимальное количество белков (~80 %) содержится в селезёнке, лёгких, мышцах, минимальное количество (~25 %) — в костях и зубах. Углерод входит также в состав углеводов, содержание которых в тканях человека и животных невелико — примерно 2 %.

В живых организмах углерод, кремний и германий находятся в степени окисления +4, олово и свинец в условиях живого организма стабильны в степени окисления +2.

Среди неорганических соединений углерода особо важную биологическую роль играет **диоксид углерода**. Он стимулирует деятельность дыхательного центра, играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. Большие дозы CO_2 оказывают вредное воздействие на организм. Например, при концентрации свыше 10 % диоксид углерода вызывает сильный ацидоз — понижение pH крови, сопровождающееся одышкой и параличом дыхательного центра. Угольная кислота H_2CO_3, образующаяся при растворении CO_2 в воде, обеспечивает постоянное зна-

чение pH крови (порядка 7,4), поддерживает кислотно-основной гомеостаз и служит главной буферной системой плазмы крови.

Крайне биологически активен в живом организме **моноксид углерода CO** (угарный газ). Это соединение *ядовито и чрезвычайно опасно*, так как не имеет запаха, что затрудняет его обнаружение. В плазме крови моноксид углерода диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие с гемоглобином (Гем):

$$(\text{Гем})\text{Fe} \cdot \text{O}_2 + \text{CO} \rightleftarrows (\text{Гем})\text{Fe} \cdot \text{CO} + \text{O}_2; \qquad (\text{Гем})\text{Fe} + \text{CO} \rightleftarrows (\text{Гем})\text{Fe} \cdot \text{CO}.$$

Образующийся карбонилгемоглобин $(\text{Гем})\text{Fe} \cdot \text{CO}$ координационно насыщен и уже не способен присоединить к себе кислород. Вследствие этого становится невозможным перенос кислорода от легких к тканям, наступает удушье. Моноксид углерода легко образует комплексные карбонилы железа(II), что объясняет механизм многих биохимических процессов и действие ряда лечебных препаратов. Например, введение в отравленный угарным газом организм восстановленного железа резко ускоряет удаление CO из организма (в виде карбонила железа). При отравлении угарным газом в настоящее время используют различные лечебные препараты, в основе действия которых лежит именно образование карбонильных комплексов

Кремний в организме человека содержится в примесных количествах (10^{-3} %) и концентрируется в основном в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике глаза. В организм кремний попадает воздушным путем — через легкие, в виде пылеобразного диоксида кремния. Систематическое воздействие на легкие пыли, содержащей диоксид кремния вместе с частицами угля и алюминия, может вызвать заболевание — *пневмокониоз*. При вдыхании пыли, содержащей SiO_2, возникает *силикоз*.

Из соединений кремния в медицинской практике используется карборунд SiC для шлифовки пломб и пластмассовых протезов и силикат-цемент для приготовления пломб.

Германий, как и кремний, относится к примесным микроэлементам (10^{-5} %). Известно, что соединения германия усиливают процессы кроветворения с участием костного мозга. При этом отмечается относительно малая токсичность соединений германия.

Олово по содержанию в организме занимает место между кремнием и германием (10^{-4} %). Олово попадает в организм человека из луженых жестяных банок с консервированными продуктами. Растворяясь в кислой среде, олово в виде соли попадает в кровь. К счастью, неорганические соединения олова(II) не отличаются особой токсичностью, но *оловоорганические соединения являются ядовитыми*. Установлено (на опытах с подопытными крысами), что в малых количествах олово стимулирует рост животных. Однако механизм такого стимулирования пока еще не ясен.

В медицинской практике олово применяется в качестве составной части пломбировочных материалов

С возрастанием атомной массы и усилением металлических свойств токсичность элементов 14-й группы ПС возрастает. Так, соединения **свинца** относятся к ядам, которые действуют преимущественно на нервную и сосудистую системы. Ионы свинца Pb^{2+} образуют устойчивые комплексы с различными биолигандами. В частности, они блокируют сульфгидрильные группы SH в белках, а также в молекулах ферментов, участвующих в синтезе порфиринов, регулирующих синтез гена и других биомолекул:

$$\text{RSH} + \text{Pb}^{2+} + \text{HSR} \rightarrow \text{RSPbSR} + 2\text{H}^+.$$

Этим определяется токсичность свинца.

Ионы свинца могут замещать жизненно важные микроэлементы в ферментах (E). Это приводит к ингибированию металлоферментов: $\text{E}\text{Э}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{EPb}^{2+} + \text{Э}^{2+}$, что нарушает правильное течение метаболизма. Ионы свинца вступают также во взаимодействие с цитоплазмой микробных клеток, образуя гелеобразные альбуминаты.

В форме труднорастворимого фосфата $Pb_3(PO_4)_2$ свинец (до 90 %) концентрируется в скелете Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат, кроме того, он способствует развитию кариеса.

Свинец поступает и постепенно накапливается в растениях и тканях животных и человека в результате загрязнения свинцом окружающей среды Применение алкильных соединений свинца в качестве антидетонаторов привело к значительному загрязнению атмосферы и почвы. В настоящее время имеются экологически опасные регионы, где содержание свинца в 1000 раз превышает естественный уровень Человек ежесуточно поглощает до 100 мкг свинца с водой, пищей и атмосферным воздухом. Суточное поступление до 0,2—2 мг свинца считается безопасным. Массовая доля свинца в организме человека 10^{-6} %.

Оксид свинца PbO применяется в медицинской практике — он входит в состав лейкопластыря. Образование гелей при взаимодействии ионов свинца с белками используется для подавления воспалительных процессов С этой целью применяют свинцовые примочки, чаще всего раствор ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

ГЛАВА 15

15-ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — АЗОТ, ФОСФОР, ПОДГРУППА МЫШЬЯКА

15.1. Общая характеристика

15.1.1. Положение в Периодической системе

В состав 15-й группы ПС входят элементы азот $_{7}$N, фосфор $_{15}$P, мышьяк $_{33}$As, сурьма $_{51}$Sb и висмут $_{83}$Bi, их важнейшие свойства представлены в табл. 15.1. Азот и фосфор являются элементами-неметаллами, сурьма и висмут относятся к элементам-металлам, а мышьяк обладает амфотерными свойствами — он сочетает металлические и неметаллические свойства, правда, с преобладанием последних. Таким образом, 15-я группа ПС на примере *p*-элементов демонстрирует закономерное изменение свойств электронных аналогов — от типичных элементов-неметаллов к типичным элементам-металлам по мере увеличения заряда ядра атома и роста емкости электронных оболочек.

15.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Как видно из табл.15.1, все члены 15-й группы ПС относятся к *p*-элементам и на внешней электронной оболочке содержат 5 электронов (ns^2np^3). Азот, фосфор и в значительной степени мышьяк, вступая в химические реакции, стремятся обобщить электроны свои и атома-партнера по связи с образованием ковалентного соединения, а не отдать их с переходом в катионное состояние. Однако рост размера атомов и повышение деформируемости электронной оболочки по мере увеличения заряда ядра атома делает тяжелые аналоги — сурьму и висмут — элементами-металлами, склонными образовывать ионные гетероатомные соединения, где они выполняют функции катионов. Из-за нарастания дополнительного эффекта поляризации соединения элементов 15-й группы в степени окисления +5 понижают свою устойчивость в ряду N—Bi Так, Bi^{V} проявляет свойства сильнейшего окислителя, переходя в Bi^{III}, более устойчивую форму. Другое объяснение большей устойчивости Bi^{III} — инертность $6s^2$-электронной пары (аналогия с соединениями таллия и свинца (см. разд. 13.1.2, 14.1.2). Таким образом, 15-я группа ПС может служить примером группы элементов, у которых очень резко изменяются свойства с переходом от типичного неметалла (N) к типичному металлу (Bi).

Таблица 15.1 **Важнейшие характеристики элементов 15-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å				Потенциал ионизации, эВ					Электроотрицательность	Степень окисления*
			$Э^0$	$Э^{3-}$	$Э^{3+}$ (КЧ = 6)	$Э^{5+}$ (расчет)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$		
$_7N$	14,0067	$1s^2 2s^2 2p^3$	0,71 (ковал.)	1,46 (КЧ = 4)	0,16	0,10 (КЧ = 3) 0,13 (КЧ = 6)	14,53	29,60	47,45	77,47	97,89	3,07	−3, (−2), (−1), 0, +1, +2, +3, +4, +5
$_{15}P$	30,97376	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	1,10 (ковал.)	2,12**	0,44	0,17 (КЧ = 4) 0,29 (КЧ = 5) 0,38 (КЧ = 6)	10,49	19,72	30,18	51,37	65,02	2,06	−3, (−2), (−1), 0, +3, +5
$_{33}As$	74,9216	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	1,40	2,22**	0,58	0,33 (КЧ = 4) 0,46 (КЧ = 6)	9,78	18,63	28,35	50,13	62,63	2,20	−3, 0, +3, +5
$_{51}Sb$	121,757	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	1,61	2,45**	0,76	0,60 (КЧ = 6)	8,62	16,54	25,3	44,2	56	1,82	(−3), 0, +3, +5
$_{83}Bi$	208,9804	$4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$	1,88		1,03	0,76 (КЧ = 6) 0,96 (КЧ = 8)	7,29	16,69	25,56	45,3	56,0	1,67	(−3), 0, +3, (+5)

* См. примечание к табл. 11.1

** по Полингу

На электронной оболочке самого легкого из аналогов — **азота** имеется 5 валентных электронов, располагающихся на подуровнях 2*s* и 2*p*. Таким образом, азот может предоставить три электрона на 2*p*-орбиталях для образования трех одинарных ковалентных связей. Следовательно, хорошо известная инертность атмосферного азота не связана с «неудачным» строением наружной электронной оболочки его атома, а в действительности объясняется тем, что в отсутствие других реакционноспособных реагентов атомы азота, попарно соединяясь, образуют очень прочные молекулы N_2, в которых очень трудно разорвать связь азот—азот.

Степень окисления азота в его соединениях изменяется в широких пределах: от −3 до +5:

Степень окисления . .	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Соединение	NH_3, Mg_3N_2	NH_2NH_2	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	N_2O_3, HNO_2	NO_2, N_2O_4	N_2O_5, HNO_3

Предположение, что атомам азота в той или иной степени окисления соответствуют ионы с положительным или отрицательным зарядом, совпадающим со значением степени окисления, было бы очень грубым. В большинстве соединений азота между атомами азота и других элементов осуществляется ковалентная, а не ионная связь. Из рассчитанных ионных радиусов N^{5+}, N^{3+} и значений потенциалов ионизации (см. табл.15.1) следует, что ионный тип связи в таких соединениях преобладать не может.

Это были бы ионы с настолько высоким положительным удельным зарядом, что под их влиянием происходила бы поляризация атомов-партнеров с отрывом от них электронов, а это изменяло бы степень окисления азота.

Отрицательно заряженные ионы азота, например, N^{3-}, также будут неустойчивы. Электроны иона N^{3-}, имеющего большие размеры (см. табл.15.1), должны переходить в совместное пользование с атомом-партнером, если последний — сильный поляризатор. В результате ион N^{3-} перестал бы существовать. Иными словами, во всех реальных соединениях азота ионная связь заменяется на ковалентную. По-видимому, только в нитридах наиболее активных элементов-металлов (их ионы — слабые поляризаторы), например в соединениях типа Mg_3N_2, существует в достаточной степени ионная связь азота с окружающими его атомами другого элемента.

Атомный (ковалентный) радиус нейтрального атома азота равен 0,71 Å, таким образом, размер изолированного атома N^0 меньше, чем 1 Å, а это характерно для элементов-неметаллов. Именно малый размер атома — одна из главных причин того, что азот проявляет свойства типичного неметалла.

Будучи *p*-элементом и электронным аналогом азота, **фосфор**, тем не менее, отличается от своего легкого аналога бóльшим числом

орбиталей, способных участвовать в образовании ковалентных связей: он, в отличие от азота, имеет свободные *d*-орбитали, способные принимать электроны атомов-партнеров по связи.

Кроме того, размеры атома фосфора значительно больше, чем у азота (см. табл.15.1). Соответственно электроотрицательность фосфора в 1,5 раза ниже, чем у азота. Это приводит к тому, что в аналогичных соединениях фосфора и азота одинаковой оказывается только стехиометрия соединений, а строение и свойства существенно различаются.

Так же, как азот, фосфор образует ковалентные связи с атомами других элементов. Редкое исключение составляют в значительной мере ионные связи в фосфидах наиболее электроположительных металлов, например, Mg_3P_2. Однако если азот склонен к созданию молекулярных структур с очень прочными ковалентными связями (за счет $p\pi$-орбиталей азота), например, в N_2, N_2O, HN_3, то фосфор обычно образует одинарные σ-связи, значительно более прочные, чем одинарные σ-связи азота и более тяжелых аналогов фосфора ($E_{N-N} = 160$, $E_{P-P} = 214$, $E_{As-As} = 134$, $E_{Sb-Sb} = 126$, $E_{Bi-Bi} = 104$ кДж/моль). Бóльшая, чем у азота, прочность одинарных связей P—P объясняется уменьшением у атома фосфора межэлектронного отталкивания валентных электронов, которое понижает прочность одинарных связей N—N. Это приводит к тому, что фосфор использует свои валентные возможности, образуя полимеры с одинарными связями (оксиды, полифосфаты, простое вещество — белый фосфор P_4), вместо того чтобы, как азот, образовывать мономолекулярные соединения с кратными связями.

Увеличение размера атома (по сравнению с атомом азота) приводит к росту координационного числа у фосфора. Так, если вокруг атома азота могут разместиться из-за геометрических ограничений только три атома фтора (NF_3), то вокруг атома фосфора — пять (PF_5).

Иногда фосфор бывает окружен еще большим числом атомов других элементов. В некоторых из них КЧ атома фосфора даже выше пяти. Например, в PCl_5 есть анионы $[PCl_6]^-$ (наряду с катионами $[PCl_4]^+$), где КЧ фосфора равно 6. Высокие КЧ фосфора объясняются использованием несвязывающих МО, которые имеют меньшую энергию, чем исходные АО фосфора.

Как видно из табл.15.1, строение электронной оболочки элементов **подгруппы мышьяка** — As, Sb, Bi — характерно для постпереходных элементов: *s*- и *p*-электронам валентности предшествует заполненная 18-электронная оболочка, что позволяет ожидать сильного поляризующего действия и одновременно сильной поляризуемости электронных оболочек атомов этих элементов. Особенно ярко эти эффекты должны быть выражены у Bi, поскольку у него перед 18-электронной находится 32-электронная оболочка, также

оказывающая определенное влияние на наружные электроны (аналогично таллию и свинцу в 13-й и 14-й группах соответственно).

Атомные массы и атомные радиусы As, Sb, Bi значительно различаются (см. табл.15.1). Разница в размерах атомов Sb и Bi не меньше, а даже больше, чем у пары As—Sb. Таким образом, влияние лантанидного сжатия на величине атома Bi практически не сказывается.

Хотя элементы подгруппы As имеют ряд свойств, характерных для элементов-неметаллов, все же у Sb и Bi преобладают металлические свойства, так как радиусы их атомов существенно превышают 1 Å — размер, свойственный для типичных элементов-неметаллов.

Из приведенных здесь (выборочно) размеров атомов элементов четвертого периода видно, что в районе Zn — As, т. е. после заполнения $3d^{10}$-электронной оболочки, в ряду элементов атомные радиусы растут, а затем к благородному газу убывают:

Атом	Cr^0	Cu^0	Zn^0	Ga^0	Ge^0	As^0	Se^0	Br^0	Kr^0
Радиус, Å	1,19	1,28	1,33	1,39	1,39	1,40	1,20	1,14	1,11

Таким образом, «рыхлость» электронной оболочки самого большого в этом ряду атома As очевидна; это верно и для тяжелых аналогов мышьяка. Легкая поляризуемость атомов As, Sb и Bi, обусловленная строением электронной оболочки и связанным с этим относительно большим для элементов-неметаллов размером атомов, является причиной быстрого нарастания металлических свойств элементов в ряду P—Bi. Основные типы химических соединений элементов 15-й группы ПС представлены в табл. 15.2.

Таблица 15.2. **Основные типы химических соединений элементов 15-й группы**

Класс соединения	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества	$Э_2$	N (P—Bi — только в парáх)	Газообразное, трудно сжижаемое инертное вещество с очень прочной внутримолекулярной связью N≡N
	$Э_4$	P, As (Sb в парáх)	Легкоплавкие реакционноспособные вещества с молекулярной структурой $Э_4$, содержащей только одинарные связи
	Э	Sb, Bi	Преобладают металлические свойства

Продолжение

Класс соединения	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Оксиды	$Э_2O_5$	N—Bi	От N_2O_5 к Bi_2O_5 растут основные свойства. Оксиды N^V и Bi^V — сильные окислители
	$Э_2O_3$	N—Bi	От азота к висмуту растут основные свойства
Гидраты оксидов	$НЭO_3$ $H_3ЭO_4$ $НЭO_2$ $H_3ЭO_3$ $H_3ЭO_2$	N, P P, As N P, As P	Кислоты различной силы и окислительной способности
	$Э_2O_5 \cdot xH_2O$ $Э_2O_3 \cdot yH_2O$	Sb Sb	Слабо выраженные кислотные и основные свойства
	$Э(OH)_3$	Bi	Преобладают основные свойства
Соли, содержащие $Э^V$ и $Э^{III}$ в оксоанионе	$(ЩЭ)Э^VO_3$ $(ЩЭ)_3Э^VO_4$	N—Bi (нитраты, фосфаты, арсенаты, антимонаты, висмутаты)	Гидролизуемость растет от N к Sb. Нитраты — сильные окислители в твердофазных реакциях, термически неустойчивы. Висмутаты — сильные окислители
	$(ЩЭ)Э^{III}O_2$ $(ЩЭ)_3Э^{III}O_3$ $(ЩЭ)_2НЭ^{III}O_3$	N—Sb (нитриты, фосфиты, арсениты, антимониты)	Слабо выраженные восстановительные свойства, сильная гидролизуемость
Соли, содержащие катионы $Э^{3+}$	$Э(NO_3)_3 \cdot aq$, $ЭX_3 \cdot aq$, $Э_2(SO_4)_3 \cdot aq$	Sb, Bi	Сильно гидролизующиеся соли, стабильные только в сильнокислой среде
Галогениды	$ЭX_5$	P—Sb	Летучие, легко гидролизующиеся галогенангидриды
	$ЭX_3$	N-Bi	Летучие соединения с молекулярной структурой
Гидриды	$ЭH_3$	N—Bi	Летучие молекулярные вещества, стабильность уменьшается от N к Bi
	$ЭH_4^+$	N, P	Соли аммония более стабильны, чем соли фосфония
Сульфиды	$Э_2S_5$, $Э_2S_3$	As—Sb As—Bi	Ослабление кислотного характера в ряду As—Bi
Тиосоли	$(ЩЭ)_3Э^VS_4$ $(ЩЭ)_3Э^{III}S_3$	As, Sb	Стабильны только в щелочной среде

Продолжение

Класс соединения	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
КС, содержащие Э в лиганде		N, P, As	Комплексные нитраты, нитриты, фосфаты, цианиды, роданиды, производные аминокислот, аминов, амидов, комплексонов и др.
КС, содержащие катион Э	$M[ЭX_4]$	Sb, Bi	Sb^{III} и Bi^{III} образуют КС со всеми известными лигандами
ЭОС и МОС	$R_3Э$, $R_2ЭX$, $RЭX_2$	N—Bi	Прочность ковалентной связи Э—С уменьшается в ряду N—Bi

15.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Азот составляет основную часть воздуха, где его содержится 78% по объему и 76% по массе (табл. 15.3).

Примерно половина азота находится в атмосфере, другая половина — в литосфере в форме различных минералов. В почве азот присутствует как продукт распада органических соединений, главным образом в форме ионов аммония, нитрит- и нитрат-ионов. Поскольку в почве, как правило, азот присутствует одновременно в положительной (NO_3^-) и отрицательной (NH_4^+) степенях окисления, взаимодействие таких ионов приводит к образованию молекул N_2, в виде которых азот уходит из почвы. Так, растворы нитрита калия и хлорида аммония, взаимодействуя в почве, образуют нейтральный азот:

$$KNO_2 + NH_4Cl = N_2\uparrow + KCl + 2H_2O.$$

Аналогичным способом в лаборатории получают молекулярный азот: нагревают твердый нитрит аммония:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O.$$

«Связанный» азот уходит из почвы, понижая ее плодородие, в молекулярной нереакционноспособной форме (N_2), а также в форме белковых веществ и аминокислот с продуктами сельского хозяйства — «урожай уносит азот». Поэтому удобрение почвы азотсодержащими веществами совершенно необходимо и имеет огромное народнохозяйственное значение.

Фосфор — литофильный элемент. Основные фосфорсодержащие минералы — это фосфорит и апатит, залежи которых разрабатываются для производства фосфорных удобрений и получения

Таблица 15.3. **Распространенность, важнейшие природные соединения и изотопный состав элементов 15-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас)	Место по распространенности	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде)	
N	$4 \cdot 10^{-2}$	18	2	^{14}N, тип $4n+2$ (99,634%)	Атмосферный азот, нитраты, нитриты и соли аммония как продукты разложения органических соединений, органические азотсодержащие вещества
P	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	13	1	^{31}P, тип $4n+3$ (100%)	$Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорит), $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)_2$ (апатит), фосфорсодержащие органические соединения в почвах, $(Ce, Ca, Th)PO_4$ (монацит)
As	$5 \cdot 10^{-4}$	51	1	^{75}As, тип $4n+3$ (100%)	As_4S_4 (реальгар), As_2S_3 (аурипигмент), FeAsS (арсенопирит), $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (скородит)
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	59	2	^{121}Sb, тип $4n+1$ (57,36%)	Sb_2S_3 (антимонит, или сурьмяный блеск)
Bi	$5 \cdot 10^{-5}$	60	1	^{209}Bi, тип $4n+1$ (100%)	Bi_2S_3(висмутин, или висмутовый блеск), Bi_2O_3(бисмит), $Bi_2CO_3(OH)_4$ (бисмутит), Bi_2TeS(тетрадимит), $Pb_2Bi_2S_3$(козалит)

различных соединений фосфора. Важное промышленное значение имеют и другие фосфорсодержащие минералы, например монацит. Кроме того, велико содержание фосфора в почвах. Фосфор необходим для растений, и внесение фосфорных удобрений имеет большое значение для сельского хозяйства.

В геохимическом отношении **элементы подгруппы мышьяка** принадлежат к числу халькофильных и представлены в земной коре в основном в виде сульфидов (табл. 15.3), тяготение этих элементов к «мягкой» сере хорошо объясняется их высокой поляризационной активностью.

В соответствии с правилом Менделеева распространенность легких азота и фосфора существенно выше, чем более тяжелых As, Sb, Bi.

В отличие от азота и фосфора, которые можно назвать *элементами жизни*, As, Sb и Bi не принадлежат к числу элементов, без которых существование белковых тел было бы невозможно. Вместе с тем большинство соединений As, Sb, Bi биологически активны. В частности, токсичность соединений мышьяка, особенно As_2O_3, общеизвестна. Мышьяк является опасным загрязнителем окружающей среды в связи с горными разработками, добычей каменного угля, производством и применением H_2SO_4, инсектицидов, гербицидов.

Азот — элемент «нечетный», его порядковый номер равен 7. Природная плеяда состоит из двух стабильных изотопов.

Ядерные свойства азота весьма своеобразны. Поскольку это нечетный элемент, он в соответствии с обычной закономерностью должен был бы иметь склонность к образованию атомных ядер, относящихся по массе к типу $4n+3$ или $4n+1$. Однако на эту закономерность у азота накладывается другое правило: у легких элементов протоны и нейтроны, образующие атомные ядра, стремятся соединиться в равном числе. Изотоп $^{14}_{7}N$ как раз и отвечает этому соотношению — он образует ядро типа $4n+2$. Это правило здесь «перевешивает». Другой же стабильный изотоп азота $^{15}_{7}N$ имеет тип ядра по массе $4n+3$, но он мало распространен. Кроме стабильных, азот образует и радиоактивные изотопы. В частности, изотоп ^{13}N претерпевает позитронный распад ($T_{1/2}$=9,93 мин). Еще менее устойчив изотоп ^{16}N (тип ядра $4n$), который при радиоактивном распаде выбрасывает β-частицы ($T_{1/2}$=8 с).

Изотопы азота играют важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере. Так, при взаимодействии ядер азота с нейтронами, возникающими в атмосфере в результате действия космических лучей, образуется, например, радиоактивный изотоп ^{14}C: $^{14}N\ (n, p)^{14}C$. Измерение радиоактивности этого изотопа углерода используется в археологии для определения возраста углеродсодержащих веществ (см разд. 14.1.3).

Фосфор — элемент одиночка (см. табл. 15.3), его единственный стабильный изотоп ($^{31}_{15}P$) имеет тип ядра по массе $4n+3$, что характерно для нечетных элементов верхней части ПС.

Часто используемый в химических, биологических и других исследованиях в качестве меченого атома изотоп ^{32}P получают из стабильного изотопа ^{31}P с помощью ядерных реакций, например, $^{31}_{15}P\ (n,\gamma)\ ^{32}_{15}P$. Изотоп ^{32}P является β^--излучателем (1,708 МэВ) и имеет достаточно удобный для исследований период полураспада ($T_{1/2}$=14,3 сут).

Будучи нечетными, **элементы подгруппы мышьяка**, как и следовало ожидать, имеют малое число стабильных изотопов (см. табл.15.3). В соответствии с основными правилами построения атомных ядер тип ядра по массе главных изотопов Sb и Bi относится к классу $4n+1$, в отличие от более легких ядер P и As, $(4n+3)$.

15.1.4. Краткие исторические сведения

Азот был открыт почти одновременно несколькими исследователями. Англичанин Г. Кавендиш в 1772 г. получил азот из воздуха, пропуская последний через раскаленный уголь, а затем через раствор щелочи для поглощения углекислоты. Кавендиш не дал специального названия новому газу, упоминая о нем как о «мефитическом воздухе» (от латинского «мефитис» — «удушливое» или «вредное испарение земли»). Вскоре английский химик Дж. Пристли установил, что если в воздухе долго горит свеча или находится животное (мышь), то такой воздух становится непригодным для дыхания. В 1775 г. Пристли назвал азот «флогистированным воздухом». Официально открытие азота обычно приписывается ученику шотландского ученого Дж. Блэка — Д Резерфорду, опубликовавшему в 1772 г диссертацию «О фиксируемом воздухе, называемым иначе удушливым», где впервые описаны некоторые химические свойства азота. В эти же годы швед К В. Шееле получил азот из атмосферного воздуха тем же путем, что и Кавендиш. Он назвал новый газ «испорченным воздухом». В 1776—1777 гг. французский химик А. Л. Лавуазье установил, что 4/5 объема атмосферного воздуха состоят из «удушливого газа».

До признания в европейских странах новой химической номенклатуры (1787 г.) употребляли разные названия азота. Назвать элемент, основное свойство которого — непригодность для дыхания и жизни, «азотом» предложили, производя это слово от греческой отрицательной приставки «а» и слова «зоэ» — «жизнь» Однако слово «азот» известно с древности и употреблялось философами и алхимиками средневековья для обозначения «первичной материи (основы) металлов», которую они считали альфой и омегой всего сущего. Неудачность названия «азот» была очевидной для многих современников Лавуазье· ведь алхимики употребляли это слово в другом смысле. В 1790 г. Шапталь предложил изменить название «азот» на слово «нитроген» («рождающий селитру», так как «нитр», «нитрум» — это древние названия селитры). Это название и стало в дальнейшем основой международного названия элемента («нитрогениум»)

Обычно датой открытия **фосфора** считают 1669 г , когда гамбургский алхимик-любитель Х. Бранд, выпаривая около тонны мочи до образования сиропообразной жидкости и повторно ее дистиллируя, получил тяжелое красное «уринное масло», которое после перегонки дало остаток, превращающийся после прокаливания в светящуюся белую пыль — фосфор С древних времен фосфорами (от греческих слов «фос» — «свет» и «феро» — «несу») называли вещества, способные светиться в темноте.

В 1777 г. Шееле установил наличие фосфора в костях и рогах животных в виде фосфорной кислоты, связанной с известью. Некоторые авторы приписывают это открытие другому шведскому химику — Гану. Однако именно Шееле разработал способ получения фосфора из костей Элементарным (простым) веществом фосфор был признан Лавуазье на основе его опытов по сжиганию фосфора в кислороде

Соединения **мышьяка** известны человечеству давно. В III—II тысячелетии до н э. уже умели получать сплавы меди с 4—5% мышьяка Неизвестно, когда именно впервые был получен металлический мышьяк. Обычно это открытие приписывается Альберту Великому (XIII в). Окрашивание меди при добавлении мышьяка в белый серебристый цвет алхимики рассматривали как превращение меди в серебро и приписывали такую «трансмутацию» могущественной силе мышьяка, которому, как и сере, приписывали мужские свойства (алхимики считали, что арсеник — сернистое соединение мышьяка — имеет сернистую природу, а сера почиталась «отцом металлов»). В первые столетия нашей эры и в средние века были обнаружены ядовитые свойства мышьяка

Греческое (и латинское) название мышьяка «арсенихон», относившееся к сульфидам мышьяка, происходит от греческих слов «арсен», или «аррен» — «мужской»; слово «арсенихос» означает принадлежность к мужскому роду. Русское название «мышьяк» известно с давних пор. Вероятно, оно заимствовано у тюркских

народов. На восточных языках мышьяк называли «маргумут» («мар» — «убить», «мут» — «мышь») По-видимому, «мышьяк» — это искаженное «мышь-яд»

Сурьма известна человеку издавна и в виде металла, и в виде некоторых соединений. Предметы из металлической сурьмы, найденные в Грузии, датируются I тысячелетием до н. э. В период древнего Вавилонского царства использовалась сурьмяная бронза, которая содержала медь, олово, свинец и значительное количество сурьмы. В Индии, Средней Азии и других азиатских странах для косметических целей применяли порошок из сульфида сурьмы Sb_2S_3 В древности сурьму, видимо, не считали индивидуальным металлом, ее принимали за свинец

Для косметических средств в разных странах использовались различные названия: «стимит», «сурьма», «стиби» и др., однако все они обозначали главным образом сульфид свинца PbS. Алхимики называли сурьмяный и свинцовый блеск «антимонием»

Происхождение слова «антимоний» объясняют по-разному Вероятнее всего оно происходит от греческого «анти-монос» — «противник уединения», подчеркивающее, что природная сурьма всегда встречается вместе с другими минералами

Несмотря на путаницу в названиях именно в алхимический период в Западной Европе сурьма и ее соединения были разграничены со свинцом и его соединениями.

Русское слово «сурьма» имеет тюркское происхождение, первоначальное значение этого слова — «грим», «мазь», «притирание».

История **висмута** сложна, так как вплоть до XVIII в. этот металл путали со свинцом, оловом и сурьмой. Под различными названиями, как металл и в виде солей, он был известен в Центральной Европе с XV в. В XVI и XVII вв. висмут широко применяли в сплавах, а его соли — в медицине и косметике. Химическая индивидуальность висмута установлена Г. Поттом в 1739 г. Происхождение названия висмута неясно. Наиболее вероятно, что оно произошло от слов «wis» и «mat» (искаженно «weisse masse» и «weisse materia»), т. е. «белая масса», «белая материя»

15.2. Простые вещества

Важнейшие свойства простых веществ, образованных элементами 15-й группы ПС, представлены в табл. 15.4.

Изменение строения и свойств простых веществ в ряду N—Bi хорошо объясняется постепенным нарастанием в этом ряду металлических (основных) свойств на фоне продолжающего существовать ковалентного внутримолекулярного взаимодействия. Как видно из данных табл. 15.4, все простые вещества в подгруппе мышьяка, подобно азоту и фосфору, имеют (в парàх) молекулярное строение.

От азота к мышьяку значения $T_{пл}$ растут, а затем к висмуту падают. Тенденция роста $T_{пл}$ с увеличением радиуса атома характерна для простых веществ, образованными элементами-аналогами со свойствами неметаллов, например, это проявляется в группе галогенов (см. разд. 17.2.2). Напротив, в рядах простых веществ-металлов с ростом радиуса атома значения $T_{пл}$ (и $T_{кип}$) уменьшаются, например, в ряду ЩЭ (см. разд. 1.2.2). Таким образом, в свойствах простых веществ ряда N—Bi проявляется наложение закономерностей, характерных для элементов-неметаллов и элементов-металлов.

Интересно, что несмотря на понижение $T_{пл}$ простых веществ, в подгруппе мышьяка растут значения плотности. И висмут может

Таблица 15.4. **Свойства простых веществ, образованных элементами 15-й группы**

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Плотность, г/см^3	$E^0(Э^{3+}/Э^0)$, В	Состав пара	Внешний вид
N	−210	−195,8	Молекулярная N_2	0,879 (−210 °C)	1,44 (HNO_2/N_2)	N_2	Газ без цвета и запаха
P	44	257	Кубическая (P_4 белый)	1,823	−0,50 (H_3PO_3/P)	P_4	$P_{белый}$ — воскоподобное желтовато-белое вещество
			Ромбическая (P_4 белый)	1,88			
			Полимерный (P красный)	2,0—2,3			Красное нерастворимое вещество
			Полимерный (P черный)	2,7			Черное нерастворимое вещество
As	814 (давл. 3,6 МПа)	615 (субл.)	Гексагональная (серый As)	5,73	0,234 ($HAsO_2/As$)	As_4	Серое кристаллическое вещество с металлическим блеском (α-As)
			Кубическая	1,97			Желтые кристаллы
			Аморфная				Желто-коричневый порошок
Sb	630	1634	Кубическая Гексагональная (давл) Аморфная (желтая, черная и взрывчатая)	6,69	0,20 (Sb^{3+}/Sb) 0,212 (SbO^+/Sb)	Sb_4	Серебристо-белое кристаллическое вещество с металлическим синеватым блеском
Bi	271,4	1564	Ромбоэдрическая (кристаллы)	9,8	0,32 (BiO^+/Bi)	Bi_4	Серебристо-белый мягкий металл с розоватым оттенком

быть отнесен к числу **тяжелых металлов** (условно принимают, что тяжелые металлы имеют плотность выше 8).

15.2.1. Азот

Молекулярный азот характеризуется очень низкими значениями $T_{пл}$ и $T_{кип}$ (см. табл. 15.4). Критическая температура азота равна −147,18 °С, критическое давление 33,49 атм, поэтому простым сжатием при обычной температуре азот нельзя превратить в жидкость. До использование охлаждения для сжижения газов азот был стойким примером «постоянного» газа. В отличие от жидкого кислорода, жидкий азот бесцветен; если его налить в какой-либо сосуд (из сосуда Дьюара), он кипит, пока стенки сосуда не охладятся до температуры жидкого азота.

Молекула азота очень устойчива: энергия тройной связи N≡N равна 945,4 кДж/моль, межъядерное расстояние — 1,098 Å. Интересно, что связь N≡N по энергии эквивалентна шести одинарным связям N—N, тогда как энергия связи C≡C в ацетилене, равная 831,8 кДж/моль, эквивалентна энергии лишь двух с половиной одинарных связей C—C. Кроме того, одинарная связь N—N значительно менее прочна (167 кДж/моль), чем C—C (346 кДж/моль). Такое различие в прочности одинарной гомоатомной связи у элементов, соседних по периоду, объясняют наличием у азота несвязывающих электронов, не участвующих в образовании одинарной связи, но ослабляющих ее, поскольку несвязывающие электроны в линейных гомоатомных цепях усиливают межатомное отталкивание. Именно поэтому линейные цепочки —N—N—N— неустойчивы.

Необыкновенно прочной (~523 кДж/моль) является первая из разрываемых в молекуле N_2 связей. Именно это препятствует разрушению тройной связи N≡N (в случае углерода последовательность изменения прочности одинарной, двойной и тройной связей обратная). Как следует из энергетической диаграммы МО (рис. 15.1), в молекуле N_2 есть три заполненные электронами связывающие орбитали: две π и одна σ. В то же время соответствующие разрыхляющие орбитали электронами не заполнены. Тройная ковалентная связь в молекуле N_2 совершенно уникальна; нет других гомоатомных молекул $Э_2$, где осуществлялась бы связь подобного типа и такая же прочная.

Связывающая 3σ-орбиталь лежит выше по энергии, чем $1\pi^{св}$-орбитали, так как вследствие небольшой разницы в энергии 2*s*- и 2*p*-АО элементов второго периода от лития (1,9 эВ) до азота (6,0 эВ) в образовании $1\sigma^{св}$- и $2\sigma^{*}$-МО участвуют не только 2*s*-, но и 2*p*-АО, а в образование $3\sigma^{св}$- и $4\sigma^{*}$-МО, кроме 2*p*-АО, вносят вклад 2*s*-АО.

С позиций МВС находящиеся в энергетических ячейках 2*p*-подуровня шесть неспаренных электронов двух атомов азота образу-

$$2N^0=2[1s^2 2s^2 2p^3]=N_2[KK\ (1\sigma^{св})^2\ (2\sigma^*)^2\ (1\pi^{св})^4\ (3\sigma^{св})^2]$$ или

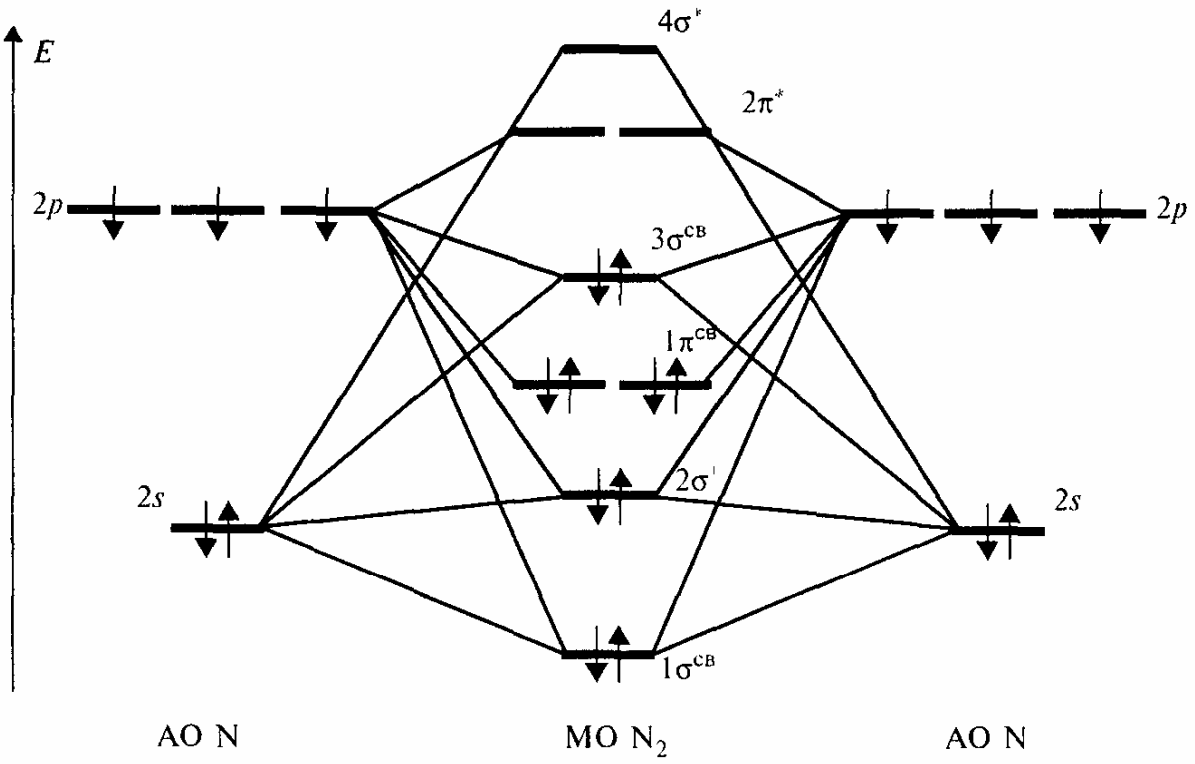
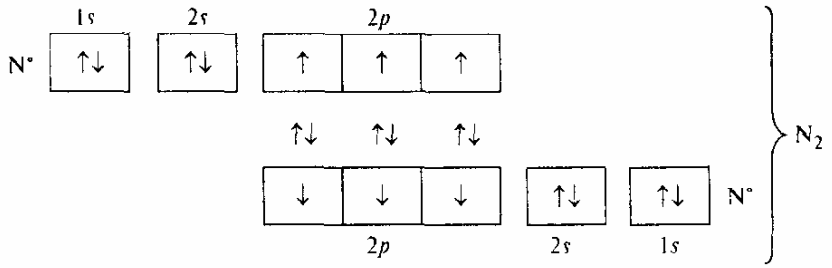


Рис. 15.1. Энергетическая диаграмма МО молекулы азота

ют три электронных дублета, т. е. три одинарные ковалентные связи:



Поскольку связь между атомами азота в молекуле N_2 ковалентная, молекулярный азот неполярен и плохо растворяется в полярных растворителях, например в воде: при нормальных условиях в 100 объемах воды растворяется всего 2,35 объема азота. Прочная внутримолекулярная ковалентная связь в N_2 является естественной причиной очень слабого межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего молекулярный азот имеет очень низкие $T_{пл}$ и $T_{кип}$.

Соседом азота по периоду является углерод, который, напротив, образует очень тугоплавкие простые вещества ($T_{пл}$ алмаза и графита выше 3000 °С). Принципиальная разница в физических свойствах простых веществ этих соседних по периоду элементов объясняется тем, что для углерода не выгодно образование двухатомных молекул C_2, хотя оно вполне возможно (см. разд. 14.2.1). Кристаллическая структура алмаза, как известно, существует за счет связей атомного типа. В узлах структуры алмаза на определенных расстояниях друг от друга размещаются атомы углерода. У атомов азота иное электронное строение — на один электрон

больше, чем у углерода, т. е их достаточно для образования тройной внутримолекулярной ковалентной связи Кроме того, размер атома азота меньше (0,71 Å), чем углерода (0,77 Å), что также способствует образованию у азота прочных кратных ковалентных связей.

Если бы удалось превратить атомный азот в твердое алмазоподобное состояние, минуя объединение атомов азота в молекулы N_2, то такой алмазоподобный азот был бы даже более тугоплавким, чем простое вещество углерод, благодаря меньшему размеру атомов азота. Сейчас ведутся работы по оптимизации условий синтеза алмазоподобного азота. Интересно, что в некоторых нитридах существует атомная структура, состоящая в основе своей из атомов азота Такого рода строение нитридов приводит к тому, что они отличаются тугоплавкостью, большой механической прочностью и твердостью Их применяют как режущие и полирующие материалы.

Химические свойства молекулярного азота подтверждают справедливость данного ему названия — N_2 не поддерживает горения органических веществ (горящая лучина гаснет) и дыхания живых организмов, химически инертен.

Однако, если ввести в реакцию с N_2 реагент, который, образуя с азотом соединение, выделяет достаточно энергии для разрыва связи азот—азот в молекуле N_2, горение в атмосфере азота будет происходить. Так, если зажечь ленту магния на воздухе и внести горящий магний в сосуд с азотом, то магний будет продолжать гореть, хотя цвет пламени магния, горящего на воздухе и в азоте, несколько различается. Образовавшийся на стенках сосуда в результате взаимодействия магния с азотом светлый налет — нитрид магния, в котором азот проявляет степень окисления −3:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

Среди других элементов, способных образовывать нитриды, особенно интересен литий. Он реагирует с азотом при обычной температуре:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N.$$

Азот взаимодействует и с неметаллами, такими как кислород, водород, галогены и др. Однако реакции N_2 с ними протекают, как правило, при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Это объясняется необходимостью активации молекул N_2.

Большое внимание исследователей привлекает **проблема связывания молекулярного азота** различными КС. Часто это экзотические соединения редких элементов, например, комплексы рутения, родия, палладия, иногда железа, титана, кобальта с различными сложными лигандами. В этих исследованиях делается попытка воспроизвести тот постоянно осуществляющийся в природе процесс, в результате которого на некоторых сложного состава белковых катализаторах (фермент нитрогеназа), содержащихся в ряде растений и бактерий, атмосферный молекулярный азот превращается в производные аммиака, гидразина и азотистой

кислоты. Химическое конструирование катализатора, способного инициировать синтез аммиака непосредственно из азота воздуха при обычных температуре и давлении, решило бы проблему удобрения полей, сэкономило громадное количество средств, человеческого труда и т. д. Комплексными соединениями переходных элементов связывают азот в той же форме (N_2), в какой он находится в воздухе. Эти КС называют **комплексами молекулярного азота**, или **комплексами диазота** (нитрогенильные КС). Так, известны комплексы, образованные железом или рутением:

$$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+} + N_2 \rightleftarrows [Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + H_2O,$$

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + NH_3 \rightleftarrows [Fe(CN)_5N_2]^{3-} + H_3O^+.$$

К сожалению, при разрушении таких КС, например, в восстановительных условиях, азот выделяется не в форме аммиака или какого-то другого гетероатомного соединения, а снова в форме N_2.

В 60—70-х годах XX века советским ученым под руководством акад. А. Е. Шилова удалось провести восстановление молекулярного азота с образованием гидразина и аммиака при использовании комплексов Ti^{II}, V^{II}, V^{III}, Mo^{III}, W^{III}. Например, при 20 °С азот воздуха (без отделения от кислорода!) превращается под действием V^{II} в присутствии Mg^{II}в аммиак с выходом 35% ($8 < pH < 12$) и в гидразин с выходом 65% ($pH > 12{,}5$). Комплекс V^{II} с пирокатехином $C_6H_4(OH)_2$ при восстановлении азота образует аммиак и водород.

Молекулярный азот в больших количествах — миллионы тонн — **получают** путем сжижения воздуха (см. разд. 16.2.1.1). Раньше азот в лаборатории получали разложением нитрита аммония: NH_4NO_2, а в промышленности азот выделяли из воздуха, пропуская последний через раскаленный железный крап (лом). Кислород при этом связывался железом и оставался почти чистый азот (плюс аргон и другие благородные газы, а также CO_2). В лабораториях и сейчас азот очищают от примесей кислорода, пропуская его над раскаленной медью.

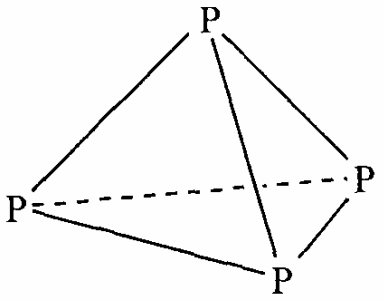
Молекулярный азот используют главным образом для производства аммиака, как химически инертный газ для заполнения баллонов электроламп, в химической технологии. Жидкий азот широко применяют для создания низких температур.

15.2.2. Фосфор

Фосфор — простое вещество — образует несколько аллотропных модификаций.

Белый фосфор, $P_{бел}$, представляет собой прозрачное, мягкое, легкоплавкое, химически очень активное вещество. Белый фосфор растворим в CS_2, эфире, бензоле, PCl_3, $POCl_3$, жидких SO_2 и NH_3,

но мало растворим в воде, поэтому хранят его под слоем воды, защищая тем самым от окисления кислородом воздуха. Известны две кристаллические модификации белого фосфора — кубическая и ромбическая (см. табл. 15.4), несколько различающиеся по плотности. Кубическая модификация переходит в ромбическую при охлаждении до −77,8 °С. Молекулы $P_{бел}$ имеют состав P_4 и содержат четыре атома, расположенные в углах тетраэдра:



Состав молекулы фосфора установлен по данным о давлении пара $P_{бел}$ и результатам эбулиоскопических измерений. Четыре атома фосфора в P_4 связаны одинарными σ-связями, образованными 3*p*-электронами. Белый фосфор уникален по своей химической активности, что можно объяснить неустойчивостью тетраэдрической структуры P_4, в которой углы P—P—P составляют 60° (внутренний угол правильного треугольника), т. е. они существенно меньше, чем углы между *p*-орбиталями атома (90°).

$P_{бел}$ загорается на воздухе уже при незначительном нагревании, например, соприкасаясь с пробиркой, в которую налита горячая вода, а также при ударе или трении о твердые предметы (*зажигательные снаряды, шведские спички, зажигалки*). Мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется на воздухе.

Можно убедиться в этом, пропитав фильтровальную бумагу раствором $P_{бел}$ в CS_2 и затем удалив растворитель высушиванием бумаги на воздухе. Как только растворитель улетучится, белый фосфор, покрывающий тонким слоем бумагу, самовоспламеняется.

Белый фосфор светится в темноте. Химики были «буквально заворожены» свечением $P_{бел}$ и громадное число исследований посвятили расшифровке этого процесса. Однако до сих пор окончательно механизм окисления неясен. По-видимому, свечение фосфора объясняется выделением энергии при его медленном окислении, сопровождающемся образованием смеси низших оксидов (см. разд. 15.3.1.3).

Белый фосфор активно взаимодействует с неметаллами, в первую очередь с кислородом:

$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3, \quad P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Это взаимодействие происходит в мягких условиях: например, $P_{бел}$ загорается даже под водой без поджигания, только под действием струи газообразного кислорода. Так же активно он реагирует

с галогенами, серой и др., при этом образуются PCl_3, PCl_5, P_4S_3, P_2S_5 и т. д. Реагируя с металлами, $P_{бел}$ дает фосфиды, например:

$$6Mg + P_4 = 2Mg_3P_2.$$

$P_{бел}$ реагирует при нагревании с концентрированными растворами щелочей, образуя гипофосфит и фосфин:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3\uparrow.$$

Белый фосфор высокотоксичен, и ожоги расплавленным $P_{бел}$ трудно заживают.

Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция коксом в присутствии SiO_2, который вводят для связывания кальция:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4.$$

Процесс проводят в электропечи при 1400—1500 °С. Предложено *два механизма* реакции, каждый из которых, видимо, возможен.

В соответствии с первым фосфат реагирует с расплавленным диоксидом кремния с образованием силиката кальция и оксида фосфора(V), затем восстанавливающегося коксом:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10},$$

$$P_4O_{10} + 10C = 10CO + P_4.$$

Второй механизм предполагает прямое восстановление фосфата кальция оксидом углерода(II) с последующей реакцией получающегося оксида кальция с диоксидом кремния с образованием силиката:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10CO = 6CaO + 10CO_2 + P_4,$$

$$6CaO + 6SiO_2 = 6CaSiO_3, \quad 10CO_2 + 10C = 20CO.$$

Красный фосфор $P_{кр}$ имеет вид мелких пластинчатых кристаллов красно-фиолетового цвета. Плотность составляет 2—2,3 г/см^3, $T_{возг}$ = 400 °С. Растворители для $P_{кр}$ не найдены.

Причиной нерастворимости $P_{кр}$, а также неспособности плавиться и кипеть (без изменения структуры) является его полимерное строение; $P_{кр}$ построен из групп P_4, соединенных в бесконечные цепи (образованы за счет разрыва одной связи P—P в каждом тетраэдре P_4).

Полимерное строение $P_{кр}$ обусловливает и его химическую инертность. Например, температура воспламенения $P_{кр}$ на воздухе (210 °С) значительно выше, чем для $P_{бел}$ (<50 °С). По отношению к другим окислителям $P_{кр}$ также менее активен. Однако сильные

окислители, такие как бертолетова соль, с $P_{кр}$ взаимодействуют уже при ударе или трении:

$$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl.$$

Смесь этих реагентов используется для изготовления спичек. Головка спички содержит смесь $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, стекла и клея. На спичечную коробку наносят $P_{кр}$ в смеси с Sb_2S_3 и клеем. При трении головки спички о коробок спичка загорается.

Нагревание красного фосфора с конц. HNO_3 приводит к его превращению в ортофосфорную кислоту:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O.$$

Красный фосфор получают из белого:

$$P_{бел} \xrightarrow{250\ ^\circ C} P_{кр}$$ (реакция идет с выделением тепла).

При более высокой температуре идет обратный процесс. Переход $P_{бел} \rightarrow P_{кр}$ ускоряется при действии света и различных катализаторов (I_2, Se и т. д.).

Таким образом, в инертной атмосфере $P_{кр}$ устойчив при низкой температуре (до температуры испарения), а $P_{бел}$ устойчив при повышенной температуре (противодействующей полимеризации) и неустойчив при низкой температуре.

Фосфор фиолетовый $P_{фиол}$ образуется из $P_{бел}$ при нагревании и высоком давлении (500 атм). Считают, что обычный $P_{кр}$ представляет собой смесь $P_{фиол}$ с раствором $P_{бел}$ в $P_{фиол}$. Другие модификации — так называемый **пурпурный, рубиновый, светло-красный фосфор** — образуются также из $P_{бел}$ в результате полимеризации, протекающей в различных растворителях или при действии высокого давления в присутствии разнообразных катализаторов. Эти модификации фосфора различаются по физическим свойствам и обладают неодинаковой устойчивостью к действию окислителей.

Фосфор черный $P_{черн}$ также образуется из $P_{бел}$ (200 °С и давление около 12 000 атм). Его плотность равна 2,7 г/см^3, температура воспламенения на воздухе ~500 °С. $P_{черн}$ — полупроводник. Он имеет слоистую структуру, сходную со структурой мышьяка. Черный фосфор является термодинамически самой устойчивой формой существования элемента.

Все модификации фосфора при плавлении дают одну и ту же жидкость, состоящую из тетраэдрических молекул P_4. Такая же молекулярная форма существует в газовой фазе. Однако при температуре выше 800 °С и низком давлении P_4 распадаются с образованием молекул P_2. При атмосферном давлении 50%-й распад P_4 на 2 P_2 достигается при ~1800 °С, 50%-я диссоциация P_2 на 2 P — при ~2800 °С.

Фосфор — важный продукт промышленного производства. Из него получают наиболее чистую фосфорную кислоту, необходимую для синтеза многочисленных фосфорсодержащих неорганических и органических соединений. Фосфор используют как раскислитель в металлургии, $P_{кр}$ — сырье для изготовления спичек.

15.2.3. Мышьяк

Простое вещество мышьяк даже в своей **серой модификации** внешне мало похож на металл — это серо-черное кристаллическое вещество, напоминающее «плохой» чугун (плотность 5,73 г/см^3). Однако иногда удается получить серый As в форме, которая обладает блеском (например, в пленках, образующихся при термолизе арсина AsH_3). Электропроводность такого «металлического» мышьяка в 25 раз меньше, чем у серебра. Существует и **желтая модификация** мышьяка, внешне не похожая на металл, которую можно получить быстрой конденсацией паров (As_4) мышьяка. Желтый мышьяк растворим в CS_2 , легко переходит в серый As под действием света, т. е. проявляет сходство с фосфором (плотность составляет 1,97 г/см^3). Полиморфизм подчеркивает двоякую природу мышьяка — этот элемент амфотерен во всех химических формах, поэтому его можно отнести и к элементам-металлам, и к элементам-неметаллам.

Мышьяк в инертной атмосфере возгоняется, начиная со 180 °С (P = 760 мм. рт. ст. при 633 °С), $T_{пл}$ = 814 °С (36 атм) (см. табл.15.4).

Мышьяк горит с образованием As_2O_3 на воздухе при нагревании, реагирует с галогенами, другими неметаллами, а также с большинством металлов. Образующиеся при этом арсениды металлов можно рассматривать как производные арсина (см. разд. 15.3.3.3).

Под действием окисляющих кислот мышьяк переходит в мышьяковую кислоту H_3AsO_4, например:

$$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O,$$

а в щелочной среде в присутствии окислителя он превращается в арсенит-ион:

$$As + 4OH^- \rightarrow AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- \ (E^0 = 0{,}675 \text{ В}).$$

Неокисляющие кислоты с мышьяком не реагируют.

В промышленности As **получают** термолизом арсенопирита:

$$FeAsS \xrightarrow{t^\circ} FeS + As\uparrow.$$

Иногда предварительно сульфид обжигают до As_2O_3 и затем проводят восстановление углеродом:

$$As_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2As\uparrow + 3CO\uparrow.$$

Обжиг сульфидов, как правило, проводят не специально, а в ходе переработки сульфидных полиметаллических руд, к которым обычно примесен мышьяк (его сульфиды).

Мышьяк используют для синтеза полупроводниковых материалов, добавляют в некоторые сплавы для изменения их окраски, а также в оружейную дробь (~1%).

15.2.4. Сурьма

Сурьма является тяжелым аналогом мышьяка, поэтому у нее более основные (металлические) свойства, чем у мышьяка. Однако и неметаллические свойства у сурьмы и ее соединений тоже сильно выражены. Поэтому сурьму можно классифицировать как элемент со свойствами элемента металла-неметалла, правда, в отличие от As, акценты здесь еще сильнее смещены в сторону металлических свойств.

Сурьма наиболее известна в своей **металлической модификации,** устойчивой при обычных условиях. Это хрупкий блестящий крупнокристаллический металл светло-серого цвета, относительно легкоплавкий и легкий. Электропроводность слабая (в 27 раз ниже, чем у Ag). Состав пара сурьмы изменяется с температурой: Sb_4 и Sb_3 — до 1500, Sb_2 до 1600, одноатомный пар Sb — выше 2000 °С.

Металлическую сурьму **получают**, первоначально обжигая обогащенную сульфидную руду:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$

и затем восстанавливая полученный оксид Sb_2O_4 водородом или углеродом.

Кроме металлической сурьмы известны **желтая, черная и «взрывчатая» модификации**, по молекулярному строению и свойствам приближающиеся к простым веществам, образованным элементами-неметаллами. Однако эти модификации неустойчивы. Например, желтая сурьма, получаемая быстрой закалкой паров сурьмы, существует только при низкой температуре.

Металлическая сурьма реакционноспособна, с другими металлами она образует **антимониды:** NaSb, Na_3Sb, SbSn и т. д. Их можно рассматривать как соли гидрида сурьмы SbH_3 (стибина), однако они по составу и валентным соотношениям ближе к интерметаллическим соединениям.

Интерметаллиды являются важной составляющей сплавов, содержащих сурьму. Особенностью сплавов сурьмы является их твердость и способность расширяться при застывании. Последнее качество делает сурьму обязательным компонентом типографских и других сплавов, применяемых для изготовления отливок сложной конфигурации:

Состав	Pb, %	Sb, %	Sn, %
Типографские сплавы:			
«Линотип»	83	12	5
«Стереотипный металл»	82	12	6
«Сплав для клише»	32,5	10,5	48
«Гарт»	⩾80	До 20	—

Баббиты (подшипниковые сплавы) . Sn — 50%, Pb — 31%, Sb — 14%, Cu — 5%

С неметаллами сурьма также реагирует активно. Так, при нагревании на воздухе мелкораздробленная сурьма сгорает, образуя Sb_2O_4 и Sb_2O_3, при обычной же температуре сурьма не окисляется. С другими неметаллами, например, с Cl_2, сурьма реагирует при обычной температуре.

Окисляющие концентрированные кислоты активно взаимодействуют с сурьмой. Так, H_2SO_4 превращает сурьму в $Sb_2(SO_4)_3$ с выделением сернистого газа:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O.$$

Концентрированная HNO_3 переводит сурьму в сурьмяную кислоту (условная формула H_3SbO_4):

$$Sb + 5HNO_3 = H_3SbO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O.$$

Неокисляющие кислоты с сурьмой не реагируют.

Кроме использования в качестве компонента упомянутых сплавов, сурьму **применяют** в синтезе полупроводниковых материалов.

15.2.5. Висмут

Висмут, как самый тяжелый и самый «основный» элемент 15-й группы ПС, имеет ряд особенностей, делающих его химию сложной, но интересной. У висмута сильный эффект дополнительной поляризации, что обусловливает неустойчивость его в степени окисления +5. Висмут(III) также не слишком устойчив, и переход $Bi^{III} \rightarrow Bi^0$ осуществляется легко. Сильный гидролиз — также особенность производных висмута. Наконец, металлический висмут образует уникальные по легкоплавкости сплавы. Комплексы висмута многочисленны, но сложны «в обращении» из-за гидролиза и в значительной мере ковалентного характера связи висмут — лиганд.

Металлический висмут (см. табл. 15.4) окрашен в светло-серый цвет с красноватым оттенком. Висмут хрупок, его электропровод-

ность составляет примерно 1/70 от электропроводности металлического серебра. Висмут относится к числу самых легкоплавких металлов, но $T_{кип}$ его высока. Висмут — тяжелый металл, плотность его равна 9,8 г/см^3. Пары висмута при 1600—1700 °С содержат смесь двухатомных молекул Bi_2 и неассоциированных атомов Bi, которые выше 2000 °С становятся единственной составляющей пара.

При обычных температурах висмут на воздухе не изменяется, но при температуре красного каления (>600 °С) окисляется до Bi_2O_3. Порошкообразный висмут легко реагирует с хлором, переходя в $BiCl_3$. Растворяется висмут только в окисляющих кислотах, лучше всего в HNO_3 с образованием $Bi(NO_3)_3$ и в царской водке с образованием $BiCl_3$:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O,$$

$$Bi + HNO_3 + 3HCl = BiCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Положительный и очень небольшой стандартный ОВП висмута (см. табл. 15.4) указывает на предпочтительность нульвалентного состояния висмута (особенно в щелочной среде, где E^0 [$Bi(OH)_3/Bi$] = = −0,46 В).

И действительно, даже слабые восстановители, например, олово(II) в щелочной среде, переводят Bi^{III} в металлическое состояние:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

черный осадок

Вместе с тем в отсутствие восстановителя висмут(III) в обычных условиях вполне стабилен.

В природе изредка встречается самородный висмут (следствие неустойчивости его гетероатомных соединений), однако **получение висмута** основано на переработке полиметаллических (CuS, PbS) сульфидных руд. Источником висмута может быть также анодный шлам — отходы электролитического рафинирования меди, и шлак, получаемый в процедуре «дразнения» меди (см. разд. 11.5.1), после окисления сульфида висмута:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2.$$

Оксид висмута Bi_2O_3 восстанавливают углеродом:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO.$$

К этой же цели приводит обработка сульфида висмута металлическим железом:

$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS.$$

Очистку висмута технической чистоты проводят, растворяя металл в HNO_3 и подвергая затем получившийся при этом $Bi(NO_3)_3$ гидролизу с осаждением основного нитрата $BiO(NO_3)$. Конечная стадия — восстановление Bi^{III} одной из форм углерода до металла.

При получении висмута, как побочного продукта при переработке свинцовых руд, в расплав Pb вводят Mg (с добавлением Ca или K). При этом образуются висмутиды активных металлов, которые сплавляют с NaOH; образующийся при этом сплав Pb/Bi подвергают электролизу в растворе $H_2[SiF_6]$. Черновой Bi очищают хлорированием, иодированием, зонной плавкой.

Металлический висмут, как и Sb, переходя из расплавленного в твердое состояние, расширяется, поэтому висмутсодержащие сплавы **используют** при изготовлении литья сложного профиля. Большую ценность представляют также сплавы, которым висмут придает легкоплавкость:

Состав, %.	Bi	Sn	Pb	Cd
Сплав Вуда ($T_{пл}$ = 75 °C)	50	12,5	25	12,5
Сплав Розе ($T_{пл}$ = 70 °C)	50	22	28	—

Легкоплавкие сплавы незаменимы при изготовлении матриц и форм для литья пластмасс, а также легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации.

Кроме изготовления сплавов, металлический висмут используют как полупроводниковый материал для термоэлектрических генераторов, а также в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

15.3. Сложные соединения элементов 15-й группы

Элементы 15-й группы ПС, благодаря их неметаллическому характеру и высокому значению ПИ и электроотрицательности (см. табл. 15.1), образуют гетероатомные соединения, среди которых преобладают вещества с ковалентной связью и молекулярной структурой. Поскольку электроотрицательность кислорода очень высока (3,5), в кислородных соединениях все элементы этой группы имеют положительные степени окисления. В гидридах же и сульфидах всех элементов группы, за исключением азота, более электроотрицательного, чем водород и сера (электроотрицательность равна 2,1 и 2,6 соответственно), разница в значениях электроотрицателности элементов, образующих бинарные гетероатомные соединения, довольно низка, что обусловливает низкий вклад электростатических сил в образование гидридов и сульфидов и, в частности, малую устойчивость водородных соединений. Отрицательная степень окисления, приписываемая элементам 15-й группы в гидридах, имеет (особенно в случае SbH_3 и BiH_3) только классификационное значение.

Наиболее полно изменение термодинамической стабильности, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств в ряду N—Bi можно проследить на примере их кислородных соединений.

15.3.1. Кислородные соединения

Среди оксидов элементов 15-й группы наиболее характеристичными являются три- и пентаоксиды (табл. 15.5).

Как видно из табл. 15.5, термодинамическая стабильность $Э_2O_3$ растет от азота к фосфору, затем — от мышьяка к сурьме, а потом уменьшается к висмуту. В ряду $Э_2O_5$ примерно такая же зависимость, которая определяется наложением множества факторов: кроме размера атома и поляризационных характеристик, важную роль играет разница в электроотрицательности. При этом возрастание ионного вклада в связь Э—О сильнее влияет на свойства оксидов $Э_2O_3$, чем на $Э_2O_5$, поскольку в пентаоксидах ковалентное взаимодействие наиболее существенно, как и в других кислородных соединениях элементов с высокой степенью окисления. В оксидах $Э_2O_3$, где кислорода меньше, роль $Э^{3+}$ и O^{2-} сопоставима, что делает большей степень ионности связи Э—О.

По-видимому, именно увеличение ионного вклада в химическую связь Э—О является главной причиной роста термодинамической стабильности оксидов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ при переходе от азота к фосфору и от мышьяка к сурьме. В то же время падение устойчивости этих оксидов от P к As и от Sb к Bi определяется прежде всего поляризационными характеристиками, изменяющимися симбатно с электронной структурой атома, причем это выражается не только в понижении термической устойчивости оксидов, но и в резком возрастании окислительной способности соответствующих соединений. Так, кислородные соединения Bi^V — сильнейшие окислители, в отличие от таковых Sb^V. Мышьяк(V), на-

Таблица 15.5. **Свойства оксидов элементов 15-й группы в степенях окисления +5 и +3**

$Э_2O_5$	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	$Э_2O_3$	$T_{пл}$, °C	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль
N_2O_5	41 (давл.) 32,4 (возг)	−43,1 (крист.), 11,3 (газ)	N_2O_3	−101	84
P_2O_5	563 (давл) 35 (возг.)	−1492	P_2O_3	23,8	−820,1
As_2O_5	315 (разл.)	−924,9	As_2O_3	315 (давл.)	−565,8
Sb_2O_5	380 (разл)	−1007,5	Sb_2O_3	652	−698,7
Bi_2O_5	Неустойчив	?	Bi_2O_3	860	−497,3

пример мышьяковая кислота H_3AsO_4, также проявляет окислительные свойства, в отличие от фосфора(V), которому отвечает фосфорная кислота H_3PO_4, окислительными свойствами не обладающая. Таким образом оксиды и гидраты оксидов элементов 15-й группы демонстрируют *нерегулярное изменение свойств однотипных соединений* в ряду N—Bi. С аналогичным явлением — так называемой **вторичной периодичностью** — мы столкнемся и в других группах ПС, включающих постпереходные элементы, в частности, в 16-й и 17-й группах.

15.3.1.1. Оксиды азота

Оксиды азота различны по стехиометрическому составу, что влечет за собой и разнообразие степеней окисления атомов азота в этих соединениях. Существенно различаются и приведенные в табл. 15.6 физические свойства оксидов азота, их устойчивость.

То, что оксиды азота существуют главным образом за счет ковалентных химических связей N—O, обусловливает молекулярный характер соединений и низкие или сравнительно низкие значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ во всех случаях. Другим важным общим свойством кислородных соединений азота является их высокая

Таблица 15.6. **Свойства оксидов азота**

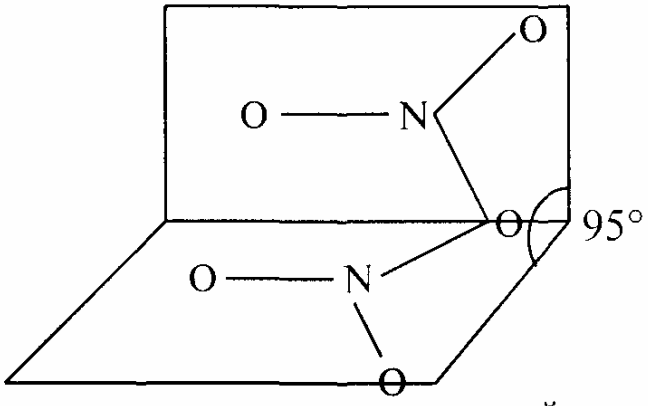
Формула соединения	Степень окисления азота	Цвет, агрегатное состояние (н. у.)	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Растворимость в воде
N_2O	+1	Бесцветный газ	−90,7	−88,7	82,0	1,3 объема в 1 объеме H_2O
NO	+2	Бесцветный газ	−163,7	−151,8	90,2	0,07 объема в 1 объеме H_2O (0 °C)
N_2O_3	+3	Голубая неустойчивая жидкость	−101	3,5 (разл.)	84	Взаимодействует с холодной H_2O с образованием HNO_2
NO_2	+4	Бурая летучая жидкость	Равновесие $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$		34	Взаимодействует с холодной H_2O с образованием HNO_3 и HNO_2, с горячей H_2O — HNO_3 и NO
N_2O_4	+4	Бесцветные кристаллы	21,2		9,2	
			−11 (100% N_2O_4)			
N_2O_5	+5	Бесцветные кристаллы	41 (давл.), 32,4 (возг.)	45 (разл.)	−43,1 (крист.), 11,3 (газ)	Взаимодействует с H_2O с образованием HNO_3

реакционная способность, благодаря чему многие из упомянутых соединений могут считаться неустойчивыми. Во многих случаях высокая реакционная способность оксидов азота связана не столько с их термодинамической нестабильностью (хотя среди них есть и соединения, получаемые по эндотермическим реакциям, например, NO), сколько с очень высокой термодинамической устойчивостью продуктов их превращения. Очень часто одним из таких продуктов является молекулярный азот N_2, об уникальной стабильности которого речь шла выше.

Оксид азота(V)

Оксид азота(V), пентаоксид азота, ангидрид азотной кислоты, N_2O_5 — при н. у. бесцветное очень летучее кристаллическое взрывчатое гигроскопичное вещество.

Твердый N_2O_5 состоит из ионов $NO_2^+NO_3^-$ с ковалентными связями азот—кислород и представляет собой соль — «нитрат нитрония». Катион **нитрония** $\mathbf{NO_2^+}$ имеет линейное строение, анион NO_3^- — треугольник с атомом азота в центре. В газовой фазе и в растворе (в CCl_4, $CHCl_3$) N_2O_5 состоит из молекул, имеющих неплоское строение:



N_2O_5 медленно разлагается при комнатной температуре и при действии света:

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2.$$

С водой он бурно реагирует с образованием азотной кислоты. Оксид азота(V) — сильный окислитель по отношению ко многим металлам, неметаллам и органическим веществам, например:

$$N_2O_5 + Na = NaNO_3 + NO_2, \qquad N_2O_5 + I_2 = I_2O_5 + N_2.$$

В сильных безводных кислотах (азотной, серной, хлорной) N_2O_5 диссоциирует. Поэтому соли нитрония могут быть получены обменной реакцией, например:

$$N_2O_5 + HClO_4 \rightleftarrows \underset{\text{перхлорат нитрония}}{NO_2^+ClO_4^-} + HNO_3.$$

Оксид азота(V) можно **получить** дегидратацией HNO_3 под действием P_2O_5:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3.$$

Синтез N_2O_5 проводят также взаимодействием высушенного оксида азота(IV) и озона, охлажденных до −78 °С:

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2.$$

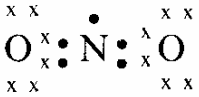
Оксид азота (IV)

Оксид азота(IV), или диоксид азота, NO_2 — бурая легколетучая полярная жидкость, в отличие от N_2 и NO легко растворимая в воде (см. табл. 15.6). Растворение сопровождается химическим взаимодействием NO_2 с H_2O:

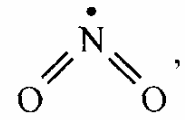
$$2NO_2 + H_2O\ (\text{хол.}) = HNO_2 + HNO_3,$$

$$3NO_2 + H_2O\ (\text{гор.}) = NO\uparrow + 2HNO_3.$$

Согласно МВС, строение NO_2 описывается следующей электронной формулой:



Строение NO_2 имеет вид



если изображать двухэлектронные связи черточками.

Неспаренный электрон локализован на азоте; он легко теряется в процессах окисления, при этом образуется катион нитрония NO_2^+.

Находящийся в парообразном состоянии NO_2 состоит из угловых молекул В образовании 10 молекулярных орбиталей каждой молекулы (рис 15 3) участвуют 2*s*- и три 2*p*-орбитали атома азота, шесть 2*p*-орбиталей двух атомов кислорода 2*s*-, $2p_x$- и $2p_z$-орбитали азота и орбитали $2p_{za}$ и $2p_{zb}$ атомов кислорода образуют две связывающие (σ_y, σ_z), две разрыхляющие (σ_y^*, σ_z^*) и одну несвязывающую (σ_x^0) МО; $2p_y$-орбиталь азота, $2p_{ya}$- и $2p_{yb}$-орбитали двух атомов кислорода образуют связывающую π_y-, разрыхляющую π_y^*- и несвязывающую π_1^0 - МО. Кроме того, оставшиеся $2p_{xa}$- и $2p_{xb}$-орбитали кислорода играют роль двух несвязывающих МО Таким образом, в молекуле NO_2 электроны расположены на двух σ- и одной π-связывающих МО, а также на четырех несвязывающих МО, при этом неспаренный электрон находится на σ_x^0-МО

Расстояние N—O в молекуле NO_2 (1,20 Å) существенно больше, чем в молекуле NO (1,13 Å). Это хорошо согласуется с тем, что порядок связи N—O в NO_2 равен 1,5, а в NO — 2,5.

Диоксид азота — «нечетная» парамагнитная молекула (содержит 17 валентных электронов), легко димеризуется в результате образования электронной пары двумя неспаренными электронами

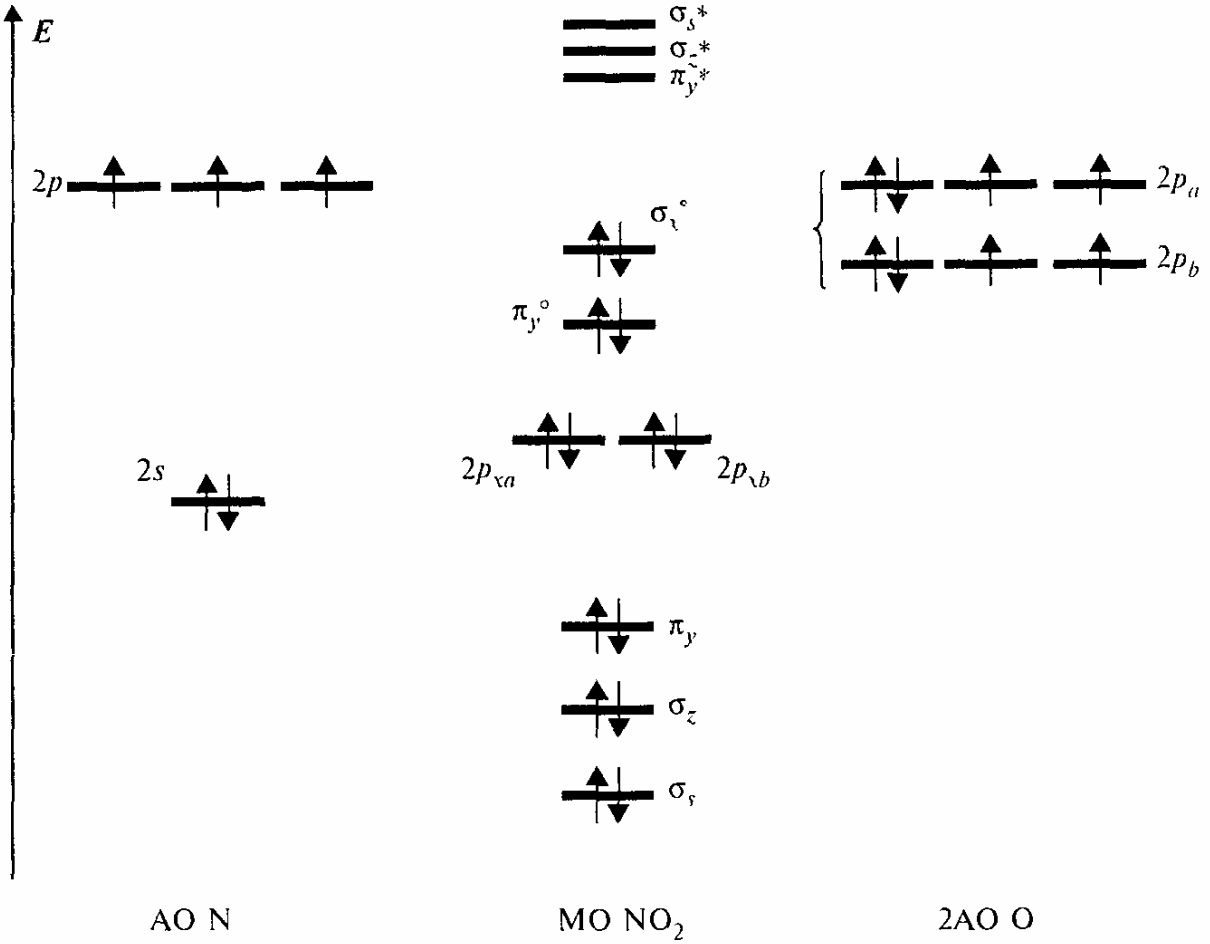


Рис. 15.2. Энергетическая диаграмма МО молекулы NO_2

двух молекул, интенсивно окрашен, очень реакционноспособен, что типично для «нечетных» молекул.

Равновесие между мономером и димером регулируется температурой:

$$2NO_2 \underset{\text{Нагревание}}{\overset{\text{Охлаждение}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4.$$

При −11,2 °С существует только димер — бесцветные кристаллы N_2O_4. При 0 °С это смесь димера и мономера — желтая жидкость, при 21,2 °С — красно-бурая жидкость. В парах диоксида азота при 100 °С содержится уже 89% мономера. При 140 °С наступает полная диссоциация N_2O_4 — черно-бурые пары диоксида азота на 100% состоят из мономера NO_2:

Температура, °С	27	50	100	135
Степень диссоциации $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, %	20	40	89	98,7

Строение N_2O_4 сложное; существует равновесие двух форм:

$$O_2N{-}NO_2 \rightleftarrows O{=}N{-}O{-}NO_2,$$

т. е. димеризация мономерных молекул NO_2 может происходить как через кислород, так и через азот. Длина связи N—N в N_2O_4,

однако, очень велика и составляет 1,75 Å [в гидразине $NH_2—NH_2$ (см. разд. 15.3.3.1) длина одинарной связи только 1,47 Å]. Молекула N_2O_4 диамагнитна, следовательно, в N_2O_4 "нечетные" электроны спарены.

Жидкий N_2O_4 диссоциирует:

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-.$$

Ацетонитрил, этилацетат и другие донорные растворители усиливают его диссоциацию, что используется при получении безводных нитратов металлов, например меди (см. разд. 11.3.1.2).

Диоксид азота обладает окислительными свойствами. В парах NO_2 горят и фосфор, и лучина:

$$4P + 10NO_2 = 2P_2O_5 + 5N_2, \qquad 2C + 2NO_2 = 2CO_2 + N_2.$$

Растворами щелочей NO_2 поглощается с образованием нитратов и нитритов:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O.$$

В лаборатории чистый NO_2 (без примеси других оксидов азота) **получают**, прокаливая нитрат свинца:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

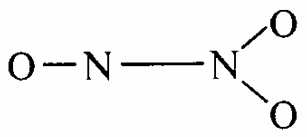
или взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой:

$$Cu + 4HNO_{3\ конц} = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow.$$

Оксид азота(III)

Оксид азота(III), азотистый ангидрид, триоксид азота, N_2O_3 — жидкость голубого цвета, судя по значениям $T_{пл}$ и $T_{кип}$ (см. табл. 15.6), более ковалентное, чем N_2O_5. Температура разложения N_2O_3 составляет −10 °С. Таким образом, N_2O_3 существует только при низкой температуре.

Газообразный N_2O_3 состоит из плоских молекул:



(длинная связь N—N, как в N_2O_4)

Твердый оксид азота(III) — ионное соединение $NO^+NO_2^-$, причем расстояние N—O в катионе равно 1,12, а в анионе — 1,21 Å.

В холодной воде N_2O_3 растворяется с расслаиванием, образующаяся при этом азотистая кислота неустойчива (см. разд. 15.3.1.2). С растворами щелочей оксид азота(III) дает нитриты:

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O.$$

Получить N_2O_3 можно, восстанавливая азотную кислоту, например, по реакции

$$2HNO_3 + As_2O_3 = 2HAsO_3 + NO\uparrow + NO_2\uparrow.$$

Газообразные продукты этой реакции пропускают через охлаждаемую снаружи трубку, и в результате получают жидкий N_2O_3. В качестве восстановителя можно использовать и крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 12nHNO_{3\ (50\%)} = 6nNO + 6nNO_2 + 6nCO_2 + 11nH_2O.$$

Оксид азота (II)

Оксид азота(II), или оксид азота, NO представляет собой бесцветный газ с низкими $T_{кип}$ и $T_{пл}$, плохо растворимый в воде (см. табл. 15.6). В жидком и твердом состоянии также бесцветен (указываемая иногда голубая окраска обусловлена присутствием следов N_2O_3).

Все это характеризует оксид азота(II) как ковалентное соединение с малой полярностью связи: кислород и азот — соседи по периоду, размеры их атомов малы, что способствует образованию устойчивого ковалентного соединения.

Однако свойства NO существенно отличаются от свойств O_2, с одной стороны, и N_2, с другой. В частности, $T_{кип}$ и $T_{пл}$ у NO примерно на 50 °С выше, чем у неполярных O_2 и N_2.

В отличие от молекулярного азота соединение NO эндотермично (см. табл. 15.6), следствием чего является сильно различающаяся термическая устойчивость NO и N_2. Если молекулярный азот при 1000 °С практически еще не диссоциирует, то NO диспропорционирует уже при 30—50 °С (при высоких давлениях):

$$3NO = N_2O + NO_2.$$

Термическая диссоциация NO на N_2 и O_2 также имеет место и протекает тем быстрее, чем выше температура:

Температура, °С	627	1027	1427	1827
Время, необходимое для распада $2NO = N_2 + O_2$ на 50 %	123 ч	44 мин	5 с	0,005 с

Меньшая термическая устойчивость NO по сравнению с N_2 связана прежде всего с тем, что число электронов в молекуле NO на единицу больше, чем в молекуле N_2. С позиций метода МО «лишний» электрон NO размещается на разрыхляющей π-орбитали,

поскольку все связывающие орбитали уже в N_2 заполнены электронами.

Сравним строение N_2 и NO:

$$2N[1s^2 2s^2 2p^3] = N_2[KK(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2\,(1\pi)^4(3\sigma)^2],$$

$$N[1s^2 2s^2 2p^3] + O[1s^2 2s^2 2p^4] = NO[KK(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi^*)^1].$$

Если в молекуле N_2 имеется тройная связь, то для молекулы NO порядок связи равен уже только 2,5. По МВС строение NO можно изобразить следующим образом:

$$:N\overset{\bullet\bullet\bullet}{=}O^{x}_{x}$$

Эта формула показывает, что связь N—O в оксиде NO осуществляется за счет двух двухэлектронных и одной трехэлектронной связей. Поскольку теоретически показано, что трехэлектронная связь по прочности равна примерно половине двухэлектронной, следует принять, что и подход МВС дает для NO кратность связи азот—кислород, равную 2,5.

Следовательно, одной из причин относительной неустойчивости NO является лишний по сравнению с N_2 электрон. Он может быть легко удален: первый потенциал ионизации NO равен 9,5 эВ, что ниже, чем для N_2 (15,6 эВ) и O_2 (12,2 эВ). Образующийся при этом **ион нитрозония, или нитрозила, (NO^+)** более устойчив, чем NO. Длина связи азот—кислород в ионе NO^+ меньше (1,06 Å), чем в NO (1,13 Å), что также указывает на ее стабилизацию в результате удаления «лишнего» электрона из системы N—O.

Предсказанный теорией ион NO^+ действительно существует, он образуется, например, по реакции

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+.$$

Бисульфат нитрозония $NO^+HSO_4^-$ — это хорошо известная **нитрозилсерная кислота** — промышленный полупродукт башенного способа получения H_2SO_4 (см. разд. 16.3.2.1). Твердое состояние нитрозилсерной кислоты при обычных условиях, а также механизм электролиза (к катоду идет NO^+) подтверждают ионный характер связи катион—анион в этом соединении.

Известны и другие соли нитрозония: $NO^+ClO_4^-$, $NO^+BF_4^-$. Все они легко гидролизуются:

$$NO^+ + H_2O = H^+ + HNO_2.$$

NO, являясь «нечетной» молекулой (содержит 11 валентных электронов), мало склонен к полимеризации из-за того, что неспаренный электрон в NO находится на разрыхляющей π-орбитали. Только при низких температурах NO димеризуется, но обычно не

полностью (даже при −163 °С только на 95%), и лишь твердый NO димеризован полностью. Другие свойства NO тоже необычны — это *парамагнитное*, но неокрашенное вещество; по сравнению с другими веществами, построенными из нечетных молекул, он сравнительно термически устойчив и мало реакционноспособен.

Синтез NO из N_2 и O_2 проводят в жестких условиях, обычно в электрическом разряде при высокой температуре.

Выход NO повышается с увеличением температуры дуги·

Температура дуги, °С	1538	1760	1922	2927
Выход NO, % (об.)	0,37	0,64	0,97	5,00

Для реакции образования NO стандартные значения энергии Гиббса и энтальпии положительны. Поэтому увеличение выхода NO с ростом температуры синтеза вполне понятно: растет абсолютная величина энтропийного члена $T\Delta S$, стоящего в выражении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ со знаком минус. Это уменьшает энергию Гиббса реакции, что ведет к росту константы равновесия реакции и увеличению выхода продукта.

Скорость образования NO также возрастает при увеличении температуры, одно и то же количество NO образуется при 1000 °С за 1,25 сут, при 2100 °С — за 5 с, при 2900 °С — за 0,000035 с

«Сжигание» воздуха в искре или дуге (т. е. в условиях, когда N_2 и O_2 находятся в состоянии плазмы) было впервые осуществлено еще в 1903 г. Биркеландом и Эйде. «Сжигание» воздуха является одним из технологически целесообразных способов связывания атмосферного азота, для этого процесса характерен очень большой градиент температуры в рабочем пространстве плазмотрона, необходимый для закалки равновесия эндотермическои реакции

Из химических свойств NO следует отметить склонность к присоединению кислорода ($2NO + O_2 = 2NO_2$) с образованием NO_2 — бурого газа. Эта реакция на воздухе протекает практически мгновенно. Ее можно использовать для обнаружения NO.

Интересно, что в атмосфере NO не горит лучина или свеча, но горит красный фосфор

$$4P + 10NO = 2P_2O_5 + 5N_2$$

Термодинамическое объяснение этому факту аналогично приведенному в разд. 14.3.1.1 для реакции горения магния и фосфора в атмосфере CO_2. Магний и фосфор, в отличие от углеродсодержащих соединении, не горящих в атмосфере углекислого газа, в состоянии «отобрать» кислород от CO_2, поскольку при горении выделяется большое количество тепла и, как следствие этого, развивается высокая температура, вызывающая заметную термическую диссоциацию $CO_2 \rightleftarrows C + O_2$. Равновесие диссоциации смещается вправо из-за того, что Mg и P_4, взаимодействуя с кислородом CO_2, связывают его в более прочные оксиды магния и фосфора

Оксид	NO	CO_2	MgO	P_4O_{10}
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	90,3	−393,5	−601,8	−2984,0
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	86,6	−394,4	−569,6	−2697,8

Судя по приведенным термодинамическим характеристикам, в атмосфере оксида азота(II) должны гореть и магний, и фосфор, и углерод. Неспособность уг-

лерода (в нашем опыте — лучины) отобрать кислород от NO можно объяснить только кинетическими затруднениями по-видимому, механизм реакции в этом случае отличается от механизма горения фосфора в атмосфере NO

Оксид азота(II) способен присоединять галогены, образуя нитрозилгалогениды NOX, где X = F, Cl, Br:

$$2NO + X_2 = 2NOX.$$

Сильные окислители переводят NO в соединения азота более высокой степени окисления:

$$NO + 2HNO_{3\ конц} = 3NO_2 + H_2O,$$

$$2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O,$$

$$10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O.$$

NO может выступать лигандом, например, известен комплекс $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, который рассматривают как производное иона нитрозония: $[Fe^+(NO^+)(H_2O)_5]$.

Современный **промышленный способ получения NO** состоит в сжигании аммиака на платиновом катализаторе (см разд. 15.3.3.1). **В лаборатории NO получают** действием азотной кислоты средней концентрации (~30%) на различные металлы, например медь:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Примесь NO_2 отделяют от NO, пропуская образующиеся газы через водный раствор щелочи, в котором NO, в отличие от NO_2, не растворяется (NO — «несолеобразующий» оксид). В лаборатории можно использовать и другие методы синтеза оксида азота (II), например, медленное добавление 50%-й H_2SO_4 к раствору нитрита и иодида калия:

$$2KNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2NO\uparrow,$$

или реакцию 3*M* раствора серной кислоты и твердого нитрита натрия, проводимую в аппарате Киппа:

$$6NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 2HNO_3 + 2H_2O + 4NO\uparrow.$$

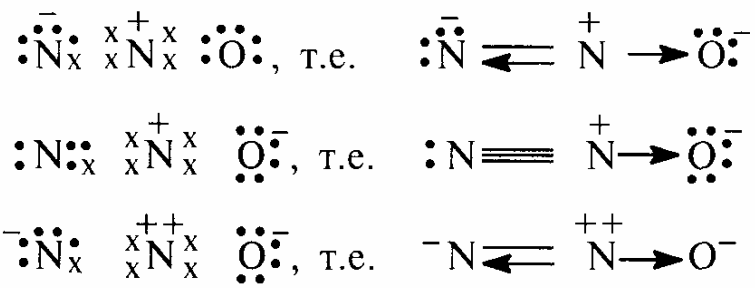
Выделяющийся газ, естественно, необходимо очищать от примесей различными способами, включая вакуумную дистилляцию

Оксид азота (I)

Оксид азота(I), или закись азота, N_2O — бесцветный газ, сладковатый на вкус. Растворимость в воде низкая, но выше, чем у оксида азота(II). Оксид N_2O хорошо растворим в C_2H_5OH. Оксид азота(I) называют также «веселящим газом». Это наркотическое

средство, используемое для анестезии при хирургических операциях. Он не поддерживает дыхания.

Строение N_2O передают представленные здесь (предполагаемые) формулы:



Здесь: $:\ddot{N}:\ {}^{x}_{x}N^{+}_{x}\ :\ddot{O}:$, т.е. $:\ddot{N}^{-}\rightleftharpoons N^{+}\rightarrow\ddot{O}:^{-}$

или $:N::\ {}^{x}_{x}N^{+}_{x}\ \ddot{O}:^{-}$, т.е. $:N\equiv N^{+}\rightarrow\ddot{O}:^{-}$

или $^{-}:\ddot{N}:\ {}^{x}_{x}N^{++}_{x}\ \ddot{O}:^{-}$, т.е. $^{-}N\rightleftharpoons N^{++}\rightarrow O^{-}$

В литературе можно найти и следующее изображение электронного строения N_2O: N≡N=O. Оно не является правильным, поскольку азот не может образовывать более четырех ковалентных связей.

Оксид N_2O неустойчив, разлагается при нагревании с выделением тепла (эндотермическое соединение):

$$2N_2O = 2N_2 + O_2.$$

При повышенной температуре N_2O — сильный окислитель, в его атмосфере горит не только фосфор, но и лучина:

$$5N_2O + 2P = P_2O_5 + 5N_2, \quad 2N_2O + C = CO_2 + 2N_2.$$

Отличить друг от друга два бесцветных газа-окислителя — N_2O и O_2 — можно по реакции с NO: при контакте с N_2O не образуется бурых паров NO_2, в отличие от смеси $NO + O_2$.

Оксид азота(I) **получают** обычно термолизом нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250^\circ C} N_2O + 2H_2O.$$

Образующуюся при этом примесь NO удаляют в виде комплексного соединения, барботируя выделяющиеся газы через раствор $FeSO_4$. Реакцию термолиза NH_4NO_3 следует проводить, очень точно соблюдая температурный режим, так как NH_4NO_3 плавится при 169 °С, при 190—260 °С подвергается термолизу с выделением N_2O, а выше 300 °С — взрывается.

15.3.1.2. Кислородсодержащие кислоты азота и их соли

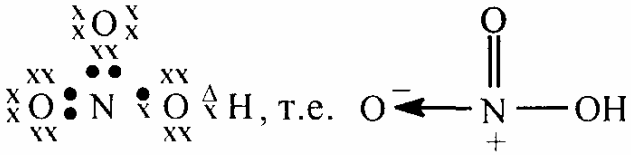
Азотная кислота

Азотная кислота HNO_3 — наиболее практически важное кислородное соединение азота. Это бесцветная полярная жидкость, $T_{кип} = 84$ °С, $T_{пл} = -42$°С, 100%-я HNO_3 имеет плотность 1,52 г/см^3.

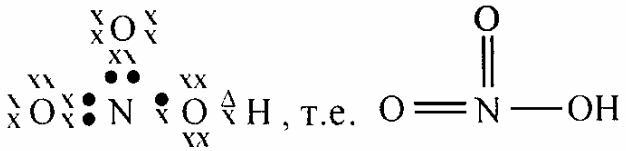
Обычно концентрированная HNO_3 бывает окрашена продуктами разложения в красно-бурый цвет.

В продажу поступает HNO_3 азеотропного состава (68%-й водный раствор, бесцветный или желтоватый, $T_{кип}$ = 120,5 °C, плотность 1,4 г/см^3), называемая «концентрированной». Таким образом, азеотроп кипит при более высокой температуре, чем оба его компонента (H_2O и 100%-я HNO_3), что указывает на сложное взаимодействие HNO_3 с водой.

Строение HNO_3 иногда описывают следующими электронными формулами:



или

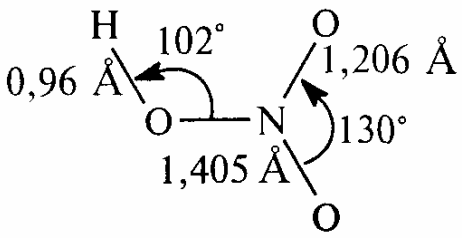


В последней формуле азот пятиковалентен, что, очевидно, невозможно, поскольку, не имея *d*-орбиталей, азот в принципе не может образовывать более четырех ковалентных связей. Сейчас установили, что в действительности в ионе NO_3^- азот связан с кислородом тремя σ-связями и одной π-связью, которая делокализована по всему иону NO_3^-. Таким образом, порядок каждой из связей N—O больше единицы, но ни одна из связей не является в полной мере двойной.

«Свободный» ион NO_3^- представляет собой плоское образование с атомами кислорода в углах правильного треугольника и атомом азота в центре. Все связи N—O в ионе NO_3^- равноценны, расстояние N—O составляет 1,218 Å.

Образование в недиссоциированной HNO_3 связи протона с одним из атомов кислорода искажает правильный треугольник NO_3^- Одна из связей N—O становится одинарной — более длинной, чем две остальные, которые одновременно несколько увеличивают свою кратность.

В газовой фазе молекула HNO_3 плоская и имеет следующую структуру:



Азотная кислота HNO_3 может отщеплять воду под действием сильных водоотнимающих агентов:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Азотная кислота в концентрированных растворах и при нагревании неустойчива и разлагается:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Концентрированная азотная кислота (100%-я) самоионизуется:

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O,$$

в результате чего получается гидрат нитрата **нитрония** $[NO_2^+][NO_3^-] \cdot H_2O$. Известны соли катиона NO_2^+, например, NO_2HSO_4, $NO_2[PF_6]$ и др.

Азотная кислота относится к числу одной из самых сильных минеральных кислот. Кажущаяся степень диссоциации $\alpha_{каж}$ для 0,1 н. HNO_3 при 25 °С составляет 0,93, т. е. диссоциация оказывается почти полной. Она вступает во взаимодействие с оксидами, гидроксидами, карбонатами элементов-металлов, образуя соли — нитраты.

Концентрированная HNO_3 — **сильный окислитель**. Однако при концентрации ниже $2M$ в водных растворах она окислительных свойств практически не проявляет. Поэтому возможно выделение (в начале реакции) водорода при действии активных металлов, например, магния, на очень разбавленные растворы HNO_3. Полагают, что окислительными свойствами обладает не сама HNO_3, а продукты ее разложения, которые обязательно присутствуют в концентрированной, частично дегидратированной HNO_3.

Окислительные свойства дегидратированной HNO_3 настолько сильно выражены, что термодинамически возможно даже прямое окисление азотной кислотой металлического золота и платины. Правда, эти реакции в отсутствие HCl идут очень медленно. Соляная кислота способствует сдвигу равновесия $Pt^0 \rightarrow Pt^{IV}$ или $Au^0 \rightarrow Au^{III}$ благодаря образованию устойчивых хлоридных комплексов Pt^{IV} и Au^{III}.

Сильно выраженные окислительные свойства 100%-й HNO_3 доказывает, в частности, взаимодействие концентрированной HNO_3 с органическими реагентами. Например, если в $HNO_{3,\,конц}$ вводить по каплям скипидар (смесь углеводородов), его пары ослепительно вспыхивают:

$$C_nH_m + (4n + m)HNO_3 = n\,CO_2 + (4n + m)NO_2 + (2n + m)H_2O.$$

В зависимости от условий HNO_3, проявляя окислительные свойства, восстанавливается с образованием различных продуктов: NO_2; N_2O_3; NO; N_2O; N_2; NH_3 (в форме солей аммония).

На ход процесса влияют природа восстановителя, концентрация реагента и температура. Если используется концентрированная HNO_3, окончательным продуктом ее восстановления всегда является NO_2, так как все кислородные соединения азота со степенью окисления, меньшей +4, окисляются концентрированной азотной кислотой до NO_2, например:

$$2HNO_3 + NO = 3NO_2 + H_2O.$$

Металлы, стоящие в ряду напряжений правее водорода, с очень разбавленной HNO_3 (<20%) не реагируют, но восстанавливают водные растворы HNO_3 средней концентрации (~40%) до NO_2, растворы HNO_3 с концентрацией 30—20% — до NO, например:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Металлы, находящиеся левее водорода в ряду напряжений, с HNO_3 средних концентраций образуют N_2O, с разбавленной HNO_3—NH_4NO_3. Например:

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Концентрированная HNO_3 и в этом случае восстанавливается до NO_2:

$$Sn + 4HNO_3 = SnO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4NO_2 + (2 - n)H_2O.$$

Самый «старый» способ **синтеза HNO_3** — взаимодействие природной селитры (чилийская селитра $NaNO_3$) с H_2SO_4:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Этот процесс проводят в вакууме, чтобы HNO_3 скорее улетучивалась и меньше разлагалась; при этом получается 100%-я HNO_3. В лаборатории можно и не использовать вакуум, но нужно брать твердую соль и концентрированную кислоту. Реакция проходит при небольшом нагревании, которое способствует улетучиванию HNO_3 и сдвигу равновесия вправо: HNO_3 более летуча, чем H_2SO_4. Сильное нагревание приводит к разложению получающейся азотной кислоты. В случае разбавленных растворов равновесие сдвинуто влево, поскольку HNO_3 сильнее серной кислоты.

Сейчас HNO_3 синтезируют только растворением NO_2 в горячей воде в присутствии O_2 и последующей дистилляцией HNO_3:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3.$$

Получается 68%-я азеотропная смесь.

Оксид NO, необходимый для получения NO_2, затем превращаемого в HNO_3, получают либо окислением NH_3, либо сжиганием воздуха в электрической дуге.

Азотную кислоту используют для получения удобрений, взрывчатых веществ, красителей; это важнейший реагент в спецоргсинтезе и неорганической технологии (например, экстракции).

Особое значение имеют органические производные HNO_3. В частности, продукт нитрования клетчатки $(C_6H_{10}O_5)_n$ — тринитроцеллюлоза $[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n$ — представляет собой основную часть динамита. Взрыв динамита происходит в результате реакции:

$$2[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n = 3nN_2 + 9nCO + 3nCO_2 + 7nH_2O.$$

Все образующиеся при этом продукты реакции газообразны при температуре взрыва, сильно расширяются под воздействием высокой температуры и вызывают образование взрывной волны разрушительного действия.

Соли азотной кислоты — нитраты

Нитраты различных металлов (селитры), как правило, хорошо растворимы в воде и в разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. Водные растворы нитратов окислительными свойствами не обладают, но их расплавы — сильные окислители.

Например, если в расплав KNO_3 бросить тлеющий уголек, он ярко загорается и «прыгает» над расплавленной KNO_3 под действием реактивной силы газов, выделяющихся при сгорании угля. Примерно то же происходит и с кусочком черенковой серы, брошенной в расплавленную селитру. Вспышка черного пороха обусловлена именно окисляющим действием селитры:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2.$$

При этом 1 г пороха дает 280 $см^3$ газов (н. у.). Кроме того, при вспышке черного пороха выделяется большое количество энергии, главным образом благодаря образованию молекул N_2, отличающихся уникальной прочностью.

Термическое разложение нитратов протекает по-разному, в зависимости от катиона соли:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2, \quad 2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2,$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2, \quad NH_4NO_3 = N_2O + H_2O.$$

Поведение нитратов металлов при нагревании можно объяснить с позиций поляризационной теории: ион свинца обладает более сильным поляризующим действием (18-электронная предвнешняя оболочка, заряд 2+), чем ион натрия (8-электронная оболоч-

ка, заряд 1+, близкий с ионом свинца ионный радиус), т. е. вызывает большее перераспределение электронной плотности в ионе NO_3^-, в результате которого связь азота с одним из атомов кислорода в нитрат-ионе ослабевает, что приводит к разрыву такой связи и образованию новых соединений — PbO и NO_2. Ион $ЩЭ^+$ не может поляризовать ион NO_3^- так же сильно, как ион Pb^{2+}, поэтому при умеренном нагревании нитратов ЩЭ первой стадией распада является образование нитритов, а не оксидов ЩЭ — контакт NO_3^- с ионом $ЩЭ^+$ не ослабляет связи N—O, и она может разорваться при нагревании как раз там, где контакт отсутствует.

Электронная оболочка иона Ag^+ из-за своей рыхлости способна деформироваться (см. разд. 11.1.2). Возникает дополнительный эффект поляризации, ослабляющий связь серебра с кислородом и уменьшающий устойчивость оксида серебра при нагревании (даже по сравнению с оксидом свинца). В результате нагревание нитрата серебра приводит к образованию металла.

Различную термическую устойчивость нитратов можно объяснить и с позиции разной степени ионности связи металл—нитрат: чем более ионное соединение, тем оно более устойчиво, например, связь натрия с нитратом более ионная, чем связь свинца. Возможна и термодинамическая оценка процесса термолиза (см. разд. 16.3.2.1).

При нагревании нитрата аммония вследствие сильных восстановительных свойств аммонийного азота и окислительных свойств нитратного азота происходит реакция сопропорционирования, вызывающая разрушение не только аниона, но и катиона.

Нитраты **получают** взаимодействием азотной кислоты с соответствующими металлами, оксидами, основаниями, карбонатами. Для синтеза безводных нитратов некоторых элементов-металлов, например меди, используют реакцию жидкого диоксида азота с металлами (см. разд. 11.3.1.2).

Нитраты аммония, калия, кальция находят широчайшее **применение** в качестве удобрений. Кроме этого, нитрат аммония входит в состав аммонитов (взрывчатых веществ), нитрат калия — в состав черного пороха. Нитраты калия и натрия используют в производстве стекла, а также в пищевой промышленности как консерванты.

Ортонитраты

Несмотря на то что кислота H_3NO_4, аналогичная ортофосфорной кислоте H_3PO_4, не получена, синтезированы ортонитраты натрия и калия (взаимодействием нитрата и оксида ЩЭ в серебряном тигле при 300 °C в течение 7 дней), например:

$$NaNO_3 + Na_2O = Na_3NO_4.$$

Образующееся белое кристаллическое вещество очень чувствительно к действию влаги воздуха и CO_2:

$$Na_3NO_4 + H_2O + CO_2 = NaNO_3 + NaOH + NaHCO_3$$

Рентгеноструктурный анализ показал, что анион NO_4^{3-} — правильный тетраэдр с расстоянием N—O, более длинным (1,39 Å), чем в ионе NO_3^-.

Азотистая кислота и нитриты

Азотистая кислота HNO_2 — непрочное соединение и известна только в растворе (синего цвета) при низкой температуре. Она распадается даже в водных растворах:

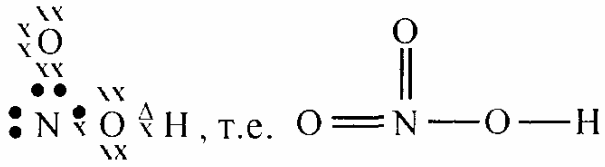
$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO.$$

Меньшую устойчивость HNO_2 по сравнению с HNO_3 можно объяснить менее симметричным строением молекулы азотистой кислоты.

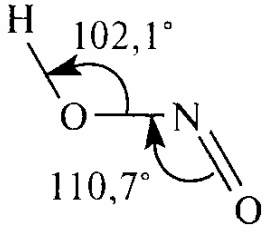
Это слабая кислота (K_a=6,9 · 10^{-4}). Степень электролитической диссоциации α в 0,1 *M* растворе составляет 6,5%. Константа диссоциации по основному типу $HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + OH^-$ $K_b = 10^{-7}$. Известны производные катиона NO^+, например, $NOHSO_4$, $NO[AlCl_4]$ и др.

Одной из причин «слабости» кислотных свойств HNO_2 по сравнению с HNO_3 служит меньший размер аниона NO_2^- и, следовательно, большее кулоновское взаимодействие протона и аниона NO_2^-. Другая причина: в азотной кислоте больше атомов кислорода, оттягивающих электронную плотность от атома азота, который в свою очередь оттягивает электроны от атома кислорода, связанного с атомом водорода, что ослабляет связь последнего с этим атомом кислорода.

Для HNO_2 возможно следующее строение:



В газовой фазе азотистая кислота имеет плоскую *транс*-конфигурацию:



Нитрит-анион NO_2^- имеет угловое строение. Нелинейность NO_2^- связана с наличием на атоме азота неподеленной электронной пары. Предполагается, что азот образует sp^2-гибридные орбитали, одна из которых занята неподеленной парой, а две другие используются для образования σ-связей с атомами кислорода. p_z-Орбитали азота и кислорода образуют π-связь, которая повышает кратность связей N—O в NO_2^-.

Иногда говорят о двух формах строения HNO_2: I — со связью *атома водорода с атомом кислорода*, II — *со связью атома водорода* с атомом азота. В неорганических нитритах преобладает форма I, в органических производных — форма II.

Азотистая кислота проявляет свойства окислителя и восстановителя.

HNO_2 — восстановитель:

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr,$$

$$5HNO_2 + 2HMnO_4 = 2Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + 3H_2O,$$

$$3KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2KHSO_4 + 4H_2O.$$

HNO_2 — окислитель:

$$2HNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + I_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Из бромида калия азотистая кислота бром не выделяет, поскольку бромид — более слабый восстановитель, чем иодид (см разд. 17.1.2).

Несмотря на более низкую степень окисления азота в HNO_2, **азотистая кислота — более сильный окислитель, чем HNO_3,** *если их сравнивать в одинаковых условиях* (например, в разбавленных ~0,1*M* растворах). Разбавленная HNO_3 не окисляет KI, но в тех же условиях HNO_2 действует как окислитель и выделяет иод из раствора иодида калия.

Причина большей окислительной активности HNO_2 кроется прежде всего в ее термической неустойчивости и менее плотном экранировании атома азота кислородом в ионе NO_2^- (по сравнению с ионом NO_3^-): азот в NO_2^- более доступен для действия других реагентов, чем в ионе NO_3^-.

Азотистую кислоту **получают** взаимодействием охлажденного водного раствора нитрита ЩЭ с концентрированной серной кислотой:

$$KNO_2 + H_2SO_4 = HNO_2 + KHSO_4.$$

Если надо удалить посторонние ионы, то используют реакции нитрита бария с серной кислотой или нитрита серебра с соляной кислотой:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow,$$
$$AgNO_2 + HCl = HNO_2 + AgCl\downarrow.$$

Соли азотистой кислоты — нитриты — более термически устойчивы, чем сама HNO_2, и могут быть выделены в индивидуальном состоянии. Большинство их (кроме $AgNO_2$) хорошо растворимо в воде. Нитриты ЩЭ плавятся без разложения.

Нитриты **получают** восстановлением нитратов (используя C, Fe или Pb при повышенной температуре) или пропусканием стехиометрической смеси оксидов азота(II) и (IV) в холодный раствор щелочи или карбоната, например:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO,$$
$$2NaOH + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + H_2O.$$

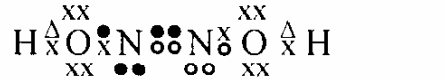
Азотноватистая кислота и гипонитриты

Формально **азотноватистая кислота $H_2N_2O_2$** может рассматриваться как моногидрат оксида азота(I): $N_2O \cdot H_2O$. Таким образом, степень окисления азота в $H_2N_2O_2$ равна +1. В индивидуальном состоянии $H_2N_2O_2$ — бесцветные взрывчатые кристаллы, растворимы в воде, спирте, эфире. При хранении это соединение постепенно разлагается:

$$H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O \text{ (обратная реакция не идет!)}.$$

Кислота $H_2N_2O_2$ — слабая: $K_a^{I} = 9 \cdot 10^{-8}$; $K_a^{II} = 1 \cdot 10^{-11}$.

Предполагаемое электронное строение азотноватистой кислоты:



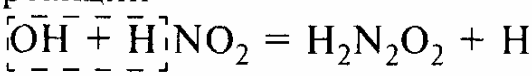
Соли $H_2N_2O_2$ (гипонитриты) получают восстановлением нитритов амальгамой натрия, которая в присутствии H_2O является донором активного восстановителя — атомного водорода:

$$2NaNO_3 + 4[H] = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$$

или по реакции

$$2Na_2O + 4NO = 2NaNO_2 + Na_2N_2O_2.$$

Соль $Ag_2N_2O_2$ — желтого цвета, нерастворима: при действии на нее сухого HCl получают $H_2N_2O_2$. Кислоту $H_2N_2O_2$ можно синтезировать также по реакции



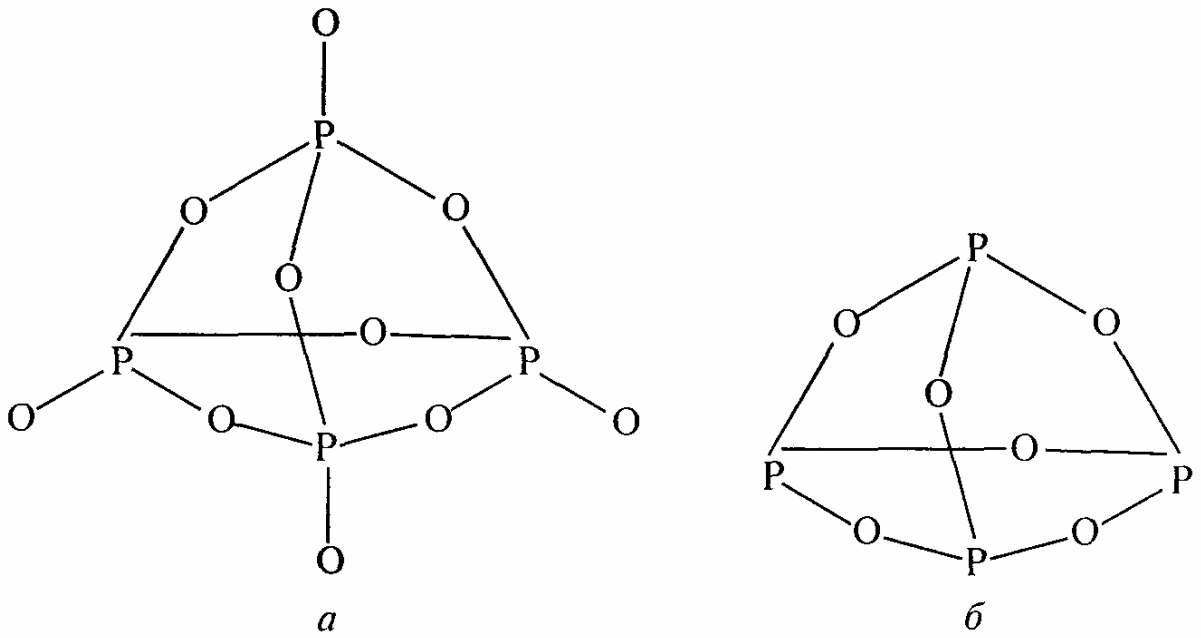
15.3.1.3. Оксиды фосфора

Оксиды фосфора менее разнообразны, чем оксиды азота. Наиболее важными для химии и технологии фосфора являются оксид фосфора(V) P_2O_5 и оксид фосфора(III) P_2O_3. Их свойства в сравнении со свойствами аналогичных оксидов элементов 15-й группы ПС представлены в табл. 15.5. Известны также оксиды фосфора с другими степенями окисления — PO, P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9. Они неустойчивы в обычных условиях, но играют важную роль промежуточных соединений в процессах окисления фосфора — простого вещества и фосфорсодержащих соединений.

Оксид фосфора(V)

Оксид фосфора(V), фосфорный ангидрид, пентаоксид фосфора, P_2O_5 является наиболее стабильным оксидом фосфора. P_2O_5 — лишь стехиометрическая формула, а строение его α-модификации описывается формулой P_4O_{10} — в каждой молекуле четыре атома фосфора располагаются по углам тетраэдра (рис. 15.3, *а*).

Каждый атом фосфора, в свою очередь, окружен четырьмя атомами кислорода, образующими треугольную пирамиду. При этом 12 связей P—O (мост.) имеют длину 1,56—1,65 Å, а четыре расстояния P—O (конц.) значительно короче (1,40—1,49 Å). Отсюда следует, что только 4 из 16 связей P—O двойные, остальные являются одинарными. Поэтому не будет ошибкой сказать, что каждый атом фосфора в молекуле P_4O_{10} образует пять ковалентных связей. С помощью МВС это объясняют образованием π-связей



а *б*

Рис. 15.3. Строение P_2O_5 (*а*) и P_2O_3 (*б*)

между атомами кислорода (*p*-электроны) и атомами фосфора (свободные *d*-орбитали). Такое построение кислородных соединений невозможно для азота, не имеющего *d*-орбиталей.

Однако энергия 3*d*-орбиталей атома фосфора слишком велика по сравнению с энергией 2*p*-орбиталей атома кислорода, чтобы образовать π-связь. С помощью ММО пятиковалентность фосфора объясняют использованием несвязывающих МО, которые имеют меньшую энергию, чем исходные АО фосфора.

P_4O_{10} при обычных условиях — твёрдое белое вещество. При 360 °С P_4O_{10} возгоняется. $T_{пл}$ (под давлением) = 563 °С. Фосфорный ангидрид даже в парах не мономерен и присутствует в форме P_4O_{10}.

Обращает на себя внимание большая разница в термодинамической стабильности P_2O_5 и N_2O_5 (см. табл. 15.5). Стабильность P_2O_5 можно объяснить бóльшим числом связей P—O и большей разницей в электроотрицательности у P и O, чем у N и O.

Известно несколько модификаций пентаоксида фосфора. Легче всего в чистом виде получить гексагональную α-форму, обладающую летучестью и ярко выраженной кристаллической структурой; метастабильная ромбическая β-форма получается при нагревании α-формы до 400 °С и повышенном давлении в течение 2 ч; устойчивая ромбическая γ-модификация образуется при нагревании β-формы при 450 °С в течение 24 ч. также при повышенном давлении. Слоистую структуру β-модификации составляют циклы из 10 тетраэдров P_4, трехмерную структуру γ-формы — циклы из 6 тетраэдров P_4. Известны также стеклообразная форма и модификация высокого давления. β- и γ-Формы имеют бóльшие плотность и $T_{пл}$, чем α-модификация.

P_4O_{10} получают путем взаимодействия фосфора с избытком кислорода:

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}.$$

Оксид фосфора(V) активно взаимодействует с водой, при этом образуются в зависимости от условий различные фосфорные кислоты. Пентаоксид реагирует с оксидами и гидроксидами, давая соли различного состава (см. разд. 15.3.1.4). Благодаря большому сродству к воде P_4O_{10} широко используют как сильно действующее водоотнимающее средство.

Оксид фосфора(III)

Оксид фосфора(III), фосфористый ангидрид, триоксид фосфора) P_2O_3 — белое кристаллическое вещество, $T_{пл}$ = 23,8 °С, $T_{кип}$ = = 175,4 °С, хорошо растворимое в органических растворителях. Структура оксида фосфора(III) в паре, растворах и одной из кристаллических модификаций димерная P_4O_6 и представляет собой

четыре треугольные пирамиды PO_3, связанные общими вершинами с образованием тетраэдра P_4 (рис. 15.3, *б*).

Фосфор в P_4O_6, как видно из структуры, координационно ненасыщен, поэтому это его состояние является неустойчивым (см. табл. 15.5). Так, взаимодействие P_4O_6 с горячей водой приводит к диспропорционированию:

$$P_4O_6 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4.$$

С холодной водой медленно идет образование фосфористой кислоты:

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3.$$

Газообразный HCl разлагает P_4O_6:

$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3.$$

При нагревании в инертной атмосфере выше 210 °С триоксид P_4O_6 также разлагается:

$$4P_4O_6 = 3P_4O_8 + 4P.$$

Фосфористый ангидрид образуется при медленном окислении P_4 кислородом:

$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6.$$

Другие оксиды фосфора

Если нагревать P_4O_6 при 200—400 °С в запаянной вакуумированной ампуле, то в результате диспропорционирования образуются красный фосфор и твердые растворы P_4O_n, например:

$$4P_4O_6 = 3P_4O_8 + 4P_{красн}.$$

α-Фаза имеет состав в пределах $P_4O_{8,1—9,2}$ и состоит из твердого раствора оксидов, в которых удалены из P_4O_{10} один или два концевых атома кислорода (P_4O_9, P_4O_8). β-Фаза является твердым раствором оксидов P_4O_8 и P_4O_7 (пределы состава $P_4O_{8,0—7,7}$). Оксид P_4O_7 представляет собой структурный аналог P_4O_{10}, в котором остался лишь один концевой атом кислорода. Оксид P_4O_8, по-видимому, можно считать смешанным ангидридом фосфорной и фосфористой кислот, так как при взаимодействии с водой он образует эти кислоты:

$$P_4O_8 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 2H_3PO_4.$$

Фосфорные кислоты

При взаимодействии P_2O_5 с водой на холоду образуется **метафосфорная кислота** стехиометрического состава **HPO_3**. Быстрое упаривание дает концентрированную метафосфорную кислоту. Кипячение разбавленного водного раствора HPO_3 вызывает переход метафосфорной кислоты в **ортофосфорную H_3PO_4:**

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Такой переход катализируется ионами водорода (обычно добавляют немного серной кислоты). Ортофосфорную кислоту можно синтезировать действием на красный фосфор водяного пара (при 700 °С, катализатор — Pt, Cu) или концентрированной азотной кислоты:

$$2P + 8H_2O = 5H_2\uparrow + 2H_3PO_4,$$

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O.$$

Кроме этого, ортофосфорную кислоту получают обработкой природных фосфатов (например, фосфорита) серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow.$$

При обезвоживании H_3PO_4 (200—250 °С) образуется **пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$.** Дальнейшая дегидратация (350—400 °С) приводит к получению метафосфорной кислоты:

$$H_4P_2O_7 \overset{t^\circ}{=} H_2O + 2HPO_3.$$

Обезводить HPO_3 нагреванием не удается. При 700 °С HPO_3 «вспучивается» без разложения.

Ортофосфорная кислота в безводном состоянии — бесцветные кристаллы, $T_{пл} = 42$ °С, очень гигроскопична. Продажный препарат представляет собой 90%-й водный раствор H_3PO_4. Она является трехосновной кислотой средней силы: $K_a^{I} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{II} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$, $K_a^{III} = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$. При отщеплении одного, двух и трех протонов ортофосфорная кислота образует соответственно дигидрофосфат-ион $H_2PO_4^-$, гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} и ортофосфат-ион PO_4^{3-}. В нейтральных водных растворах H_3PO_4 преобладают ионы $H_2PO_4^-$.

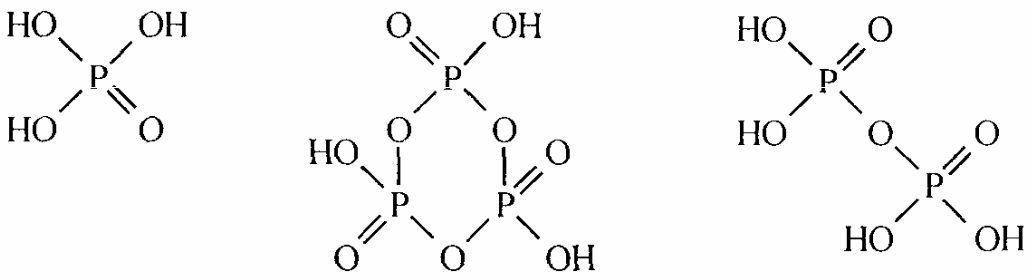
Метафосфорная кислота в безводном состоянии — прозрачная стекловидная масса, растворимая в воде, $T_{пл} = \sim 40$ °С, $T_{кип} = \sim 800$ °С. В водных растворах она полимеризована (степень полимеризации колеблется от трех до шести). Третья константа дис-

социации тримера $(HPO_3)_3$ $K_a^{III} = 9 \cdot 10^{-3}$, четвертая для тетрамера $(HPO_3)_4$ $K_a^{IV} \approx 10^{-3}$. Поскольку первая и вторая константы должны быть еще больше, ясно, что метафосфорная кислота относится к числу довольно сильных кислот.

Пирофосфорная кислота в безводном состоянии представляет собой бесцветное стеклообразное или кристаллическое вещество, $T_{пл} = 61$ °С. При соприкосновении с водой на холоду разрушается очень медленно. Является кислотой более сильной, чем H_3PO_4: $K_a^I = 10^{-1}$, $K_a^{II} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_a^{III} = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$, $K_a^{IV} = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$.

В молекулах всех трех фосфорных кислот фосфор окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными по углам тетраэдра, в центре которого находится атом фосфора:

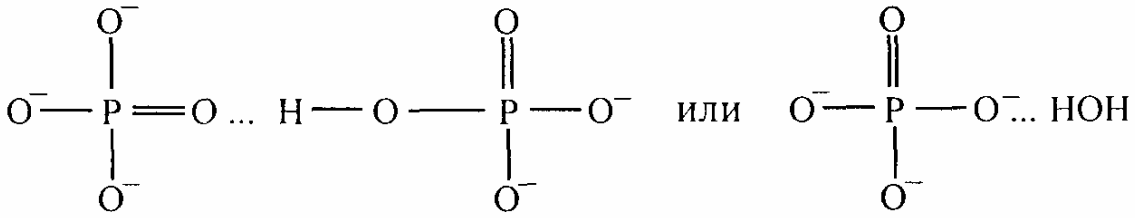
H_3PO_4 $(HPO_3)_3$ $H_4P_2O_7$



Из приведенных формул следует, что в этих кислотах (степень окисления фосфора +5) атом фосфора является пятиковалентным.

Фосфорные кислоты значительно слабее, чем азотная кислота, и не обладают, в отличие от HNO_3, окислительными свойствами. Эту разницу в свойствах фосфорных и азотной кислот можно объяснить следующим образом. Фосфор, как элемент менее электроотрицательный, чем азот, слабее притягивает электроны атомов кислорода в кислородных соединениях: связи P—O более длинные и менее прочные, чем связи N—O. Поэтому ковалентная связь O—H в фосфорных кислотах является более прочной, чем в азотной, и при растворении в полярных растворителях фосфорные кислоты диссоциируют слабее, чем азотная.

Следствием относительной слабости фосфорных кислот является их склонность к образованию водородных связей. Образование фосфорными кислотами кристаллов, а также вязких сиропов связано как раз с этой их способностью:



Если метафосфорную кислоту представить формулой $PO_2(OH)$, пирофосфорную — $PO_{1,5}(OH)_2$ и ортофосфорную — $PO(OH)_3$, то падение силы кислот по ряду $(HPO_3)_n > H_4P_2O_7 > H_3PO_4$ можно объяснить уменьшением числа атомов кислорода **O**, связанных с атомом

фосфора и оттягивающих от него электронную плотность (что в свою очередь упрочняет связь P—OH и ослабляет связь O—H).

Практическое отсутствие окислительных свойств у фосфорных кислот при обычных условиях можно объяснить относительно малой электроотрицательностью фосфора — меньше склонность приобрести «чужие» электроны. Кроме того, сказывается более полное экранирование фосфора (КЧ = 4) во всех его кислородных соединениях, в том числе и в оксидах. Азот в оксидах, которые не являются полимерами, в отличие от фосфорных производных, стерически более доступен для взаимодействия с восстановителем.

Соли фосфорных кислот — фосфаты

Ортофосфаты получаются при нейтрализации H_3PO_4 щелочью. В твердом состоянии легче всего выделить **дигидро-** и **гидрофосфаты** (например, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4). Средние ортофосфаты получаются с трудом, так как в водных растворах сильно гидролизуются в соответствии с реакцией

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + Na_2HPO_4.$$

Константа гидролиза достаточно велика $K_г = K_w/K_a^{III} = 10^{-14}/4{,}2 \cdot 10^{-13} \approx 2{,}4 \cdot 10^{-2}$. поэтому pH разбавленных растворов ортофосфатов ЩЭ превышает 10 (для 1%-го раствора = 12,1). Для смещения равновесия влево необходимо введение в раствор избытка щелочи. В связи с этим выделенный в твердом виде $Na_3PO_4 \cdot nH_2O$ обычно бывает загрязнен NaOH.

Из средних ортофосфатов и гидрофосфатов растворимы в воде только производные ЩЭ и аммония. Дигидрофосфаты любых катионов растворимы.

Растворимые гидрофосфаты подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем средние соли:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaH_2PO_4.$$

Константа гидролиза в этом случае больше константы диссоциации кислоты, образующей соль: $K_г = K_w/K_a^{II} = 10^{-14}/6{,}3 \cdot 10^{-8} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$, поэтому pH разбавленных растворов гидрофосфатов ЩЭ близок к 8 (для 1%-го раствора = 8,9).

Дигидрофосфаты ЩЭ имеют кислую реакцию среды (pH разбавленных растворов меньше 6; для 1%-го раствора = 4,6), так как константа диссоциации H_3PO_4 по второй ступени ($K_a^{II} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$) заметно превышает константу возможного гидролиза дигидрофосфата по реакции

$$NaH_2PO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_3PO_4,$$

$K_г = K_w/K_a^I = 10^{-14}/7{,}1 \cdot 10^{-3} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$. Таким образом, гидролиз дигидрофосфатов ЩЭ практически не идет.

Различную растворимость кальциевых солей H_3PO_4 можно продемонстрировать на таком опыте. В три пробирки наливают раствор хлорида кальция. В первую пробирку добавляют водные растворы аммиака и гидрофосфата натрия, во вторую — только раствор гидрофосфата натрия, а в третью — раствор дигидрофосфата натрия. В первой и второй пробирках выпадают белые осадки ортофосфата и гидрофосфата кальция соответственно:

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O,$$

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl.$$

В третьей пробирке осадок не образуется, поскольку дигидрофосфат кальция растворим. Для получения в первой пробирке $Ca_3(PO_4)_2$ не используют взаимодействие раствора $CaCl_2$ со средним фосфатом Na_3PO_4 из-за возможного образования в сильнощелочной среде, обусловленной гидролизом ортофосфата натрия, основного фосфата кальция («гидроксилапатита») $Ca_5(PO_4)_3OH$. Добавление раствора аммиака к гидрофосфату натрия создает необходимые условия для выделения в осадок среднего фосфата кальция.

Все фосфаты кальция растворимы в кислотах. Под действием сильных кислот (например, соляной) образуется H_3PO_4:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4.$$

При действии уксусной кислоты получается лишь дигидрофосфат кальция, так как

$$K_a^I\ (H_3PO_4) > K_a\ (CH_3COOH) > K_a^{II}\ (H_3PO_4) > K_a^{III}\ (H_3PO_4).$$

При нагревании до умеренно высоких температур средние фосфаты не разлагаются. Дигидрофосфаты и гидрофосфаты отщепляют воду и превращаются соответственно в мета- и пирофосфаты:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O,$$
$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Ортофосфаты широко используются как удобрения. В нашей стране находится более 60% мировых запасов апатитов и фосфоритов. Для переработки минерального сырья в наиболее широко применяемый **простой суперфосфат** (содержит 19% усвояемого P_2O_5) природные фосфаты обрабатывают серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}_{\text{простой суперфосфат}}.$$

Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ получают в две стадии:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4,$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

Он содержит 40% усвояемого растениями P_2O_5.

Для получения **преципитата — моногидрофосфата кальция** — нейтрализуют ортофосфорную кислоту гашеной известью:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Очень важны для сельского хозяйства смешанные комплексные азот-фосфорные и калий-азот-фосфорные удобрения: например **диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$, аммофос** — смесь **$NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$, нитрофоска** — смесь **$(NH_4)_2HPO_4$ и KNO_3**.

Метафосфаты, как и сама метафосфорная кислота, имеют полимерное строение. Из метафосфатов растворимы только соли ЩЭ.

В практике нашел широкое применение как моющее средство **гексаметафосфат $Na_6P_6O_{18}$**. Его получают следующим образом:

$$6NaHPO_4 \xrightarrow[\text{Постепенное нагревание}]{700\ ^\circ C} Na_6P_6O_{18} + 6H_2O$$

или

$$3Na_2H_2P_2O_7 \overset{t^\circ}{=} Na_6P_6O_{18} + 3H_2O.$$

Пирофосфаты могут быть кислыми и средними. В силу достаточной близости значений K_a^{I} и K_a^{II}, а также K_a^{III} и K_a^{IV} пирофосфорной кислоты обычно имеют дело с кислыми пирофосфатами лишь состава $(ЩЭ)_2H_2P_2O_7$, которые хорошо растворяются в воде, давая слабокислую реакцию. Средние пирофосфаты $(ЩЭ)_4P_2O_7$ растворимы только для ЩЭ = Na, K. В водном растворе они дают щелочную реакцию, так как сильно гидролизуются:

$$Na_4P_2O_7 + 2H_2O \rightleftarrows Na_2H_2P_2O_7 + 2NaOH.$$

Гидролизу подвергаются лишь средние соли (pH 1%-го раствора = 10,2), а у кислых (как и у дигидрофосфатов) процесс диссоциации протонированного аниона оказывает преобладающее влияние на pH раствора, так как высокое значение первых констант кислотной диссоциации $H_4P_2O_7$ исключает возможность их гидролиза — pH 1%-го раствора $Na_2H_2P_2O_7$ равен 4,2.

При прокаливании пирофосфаты Mg, ЩЗЭ и Zn разлагаются:

$$3M_2P_2O_7 = 2M_3(PO_4)_2 + P_2O_5\uparrow.$$

Пирофосфаты ядовиты.

Для распознавания орто-, мета- и пирофосфорных кислот, а также их солей используют осаждение соответствующих солей серебра, реакцию свертывания белка и осаждение не растворимого в воде и азотной кислоте фосфоромолибдата аммония.

Соли серебра мета- и пирофосфорных кислот — $AgPO_3$ и $Ag_4P_2O_7$ — белого цвета, в отличие от желтого ортофосфата Ag_3PO_4. Полное осаждение солей серебра возможно только из нейтральных или слабощелочных растворов: в кислой среде они

растворимы, в сильнощелочной — возможно образование осадка Ag_2O коричневого цвета. Поэтому для осаждения, например, ортофосфата серебра, используют моногидрофосфат натрия, получаемый нейтрализацией раствора ортофосфорной кислоты карбонатом натрия до слабощелочной реакции:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaNO_3.$$

Только метафосфорная кислота (или растворы метафосфатов, подкисленные уксусной кислотой) свертывает белок. По-видимому, играет роль ее полимерное строение — образование водородных связей с большими белковыми молекулами приводит к их объединению в большие агрегаты на основе полимерной $(HPO_3)_x$.

Желтый осадок фосфоромолибдата аммония образуется при действии на ортофосфорную кислоту или ее соли «молибденовой жидкости» (смесь молибдата аммония и азотной кислоты):

$$12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 + 7H_3PO_4 = \\ = 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O\downarrow + 51NH_4NO_3 + (36 - 7n)H_2O.$$

Низшие фосфорные кислоты и их соли

Фосфористая кислота H_3PO_3 представляет собой твердое белое вещество с $T_{пл}$ = 73,6 °С, при нагревании (200 °С) быстро разлагается с диспропорционированием:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow.$$

С $AgNO_3$ фосфористая кислота дает белый осадок, который при нагревании разлагается с выделением металлического серебра:

$$Na_2HPO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2HPO_3\downarrow + 2NaNO_3,$$

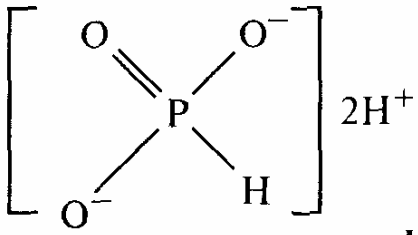
$$Ag_2HPO_3 + H_2O = 2Ag\downarrow + H_3PO_4.$$

Таким образом, фосфористая кислота обладает **восстановительными свойствами.**

Стандартный ОВП $E^0(H_3PO_4/H_3PO_3)$ имеет небольшое и отрицательное значение (−0,28 В), что говорит об отсутствии окислительных свойств у ортофосфорной кислоты и о слабых восстановительных свойствах фосфористой.

Для аналогичной системы в случае азота $HNO_3 \rightarrow HNO_2$ E^0 = = 0,94 В. Это свидетельствует о преобладании окислительных свойств азотной кислоты и значительной разнице в окислительно-восстановительных свойствах этих двух соединений азота.

Вероятно, низкое значение ОВП для пары P^V/P^{III} связано с мало различающейся электронной структурой атома фосфора в H_3PO_4 и H_3PO_3. В самом деле, как и в фосфорных кислотах, в H_3PO_3 фосфор имеет КЧ = 4, а молекула представляет собой искаженный тетраэдр:



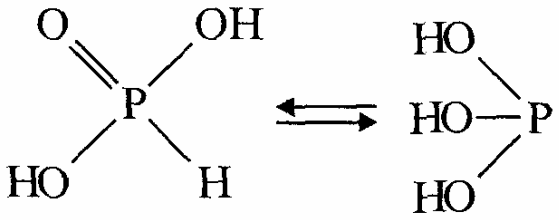
При этом только два из трех протонов в H_3PO_3 связаны с фосфором через кислород и определяют кислотные свойства. Действительно, **H_3PO_3** является максимально **двухосновной кислотой**: $K_a^{I} = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_a^{II} = 2 \cdot 10^{-7}$, и поэтому ее соли — **фосфиты** — бывают одно- или (чаще) двухзамещенными (но не трехзамещенными), например, Ag_2HPO_3, Na_2HPO_3.

Однако известны **органические соединения**, например эфиры состава $P(OR)_3$, которые формально можно считать производными трехосновной H_3PO_3. Примером их получения может быть реакция

$$PCl_3 + 3C_2H_5ONa = P(OC_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Фосфор в таком эфире имеет иную электронную структуру, чем в обычной форме фосфористой кислоты, поскольку прямая реакция этерификации H_3PO_3 спиртом не идет.

Изомеризация



происходит только в присутствии катализаторов (например, CH_3I). Это показали работы академика А. Е. Арбузова по изучению механизма эфирообразования H_3PO_3.

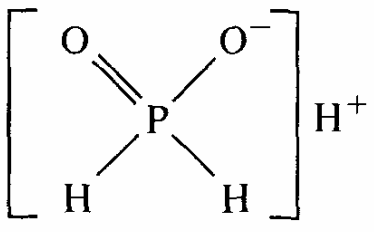
Фосфористая кислота образуется при взаимодействии фосфористого ангидрида с водой:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3,$$

а также при гидролизе тригалогенидов фосфора, например:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 — твердое белое вещество, $T_{пл} = 26{,}5$ °С, при 50 °С она разлагается на PH_3 и H_3PO_3. Это одноосновная кислота: $K_a = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$, вероятное строение следующее:



H_3PO_2 является **сильным восстановителем.** Так, при действии нитрата серебра на NaH_2PO_2 даже без нагревания (в отличие от Na_2HPO_3) выделяется осадок серебра:

$$NaH_2PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag\downarrow + H_3PO_4 + NaNO_3 + 3HNO_3.$$

Соли ее — **гипофосфиты** — получают взаимодействием белого фосфора с концентрированными растворами щелочей:

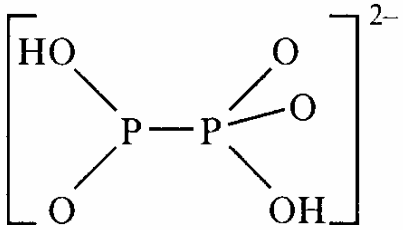
$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3\uparrow.$$

В H_3PO_2 и ее солях фосфор, как обычно, пятиковалентен.

Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ образуется при медленном окислении красного фосфора наряду с P_2O_3 и P_2O_5. Она представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при 73 °С с разложением.

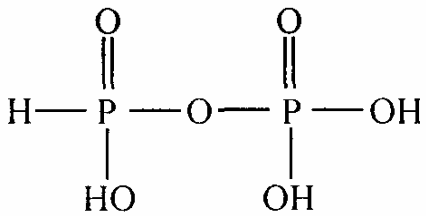
Это кислота средней силы ($K_a^{I} = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{II} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{III} = 5{,}4 \cdot 10^{-8}$, $K_a^{IV} = 9{,}3 \cdot 10^{-11}$); все атомы водорода в ней могут замещаться на металл. В сильнокислой среде она гидролизуется с образованием фосфористой и ортофосфорной кислот.

Соли ее получают наряду с солями других фосфорсодержащих кислородных кислот при взаимодействии $P_{кр}$ со щелочами в присутствии H_2O_2. Все соли (кислые, например $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$, и средние, например $Ba_2P_2O_6$) плохо растворимы. Анион $H_2P_2O_6^{2-}$ состоит из двух тетраэдров, соединенных связью P—P:



Фосфорноватая кислота и ее производные изучены плохо, хотя исследование димерного соединения фосфора представило бы большой интерес.

Известна **изофосфорноватая кислота $H_3(HP_2O_6)$**, в которой нет связи P—P, но есть связи P—H и P—O—P:



Ее можно синтезировать путем осторожного гидролиза PCl_3 стехиометрическим количеством ортофосфорной кислоты и воды при 50 °С:

$$PCl_3 + H_3PO_4 + 2H_2O = H_3(HP_2O_6) + 3HCl.$$

Трехзамещенная натриевая соль изофосфорноватой кислоты получена при осторожной дегидратации эквимолярной смеси гидрофосфата и гидрофосфита натрия при 180 °С:

$$2Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + 2NaH_2PO_3 \cdot 2{,}5H_2O = 2Na_3(HP_2O_6) + 31H_2O.$$

15.3.1.5. Оксиды мышьяка

Оксид мышьяка(III), мышьяковистый ангидрид, триоксид мышьяка As_2O_3 — вещество белого цвета, плохо (~1мг/л) растворимое в воде, хорошо — в органических растворителях. Он сублимируется при ~200 °С, не разлагается до 1800 °С. Пары As_2O_3 имеют состав As_4O_6, который сохраняется до ~800 °С. Известны 4 модификации As_2O_3, одна из которых имеет тетраэдрическую структуру, аналогичную P_4O_6 (см. разд. 15.3.1.3); другие содержат пирамиды As_2O_3, сочлененные в слои различной протяженности.

Оксид As_2O_3 образуется при сгорании на воздухе мышьяка, а также многих его соединений, например, сульфидов.

Триоксид и арсениты используются для борьбы с болезнями растений: фунгициды $Ca(AsO_2)_2$, $NaAsO_2$, $Cu(AsO_2)_2$ — «зелень Шееле»; $Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ — «парижская зелень».

As_2O_3 чрезвычайно ядовит и в прежние времена часто использовался как яд (отравитель подсыпал As_2O_3 в пищу своей жертве). Под ядом, называемым в нехимической литературе «мышьяк», подразумевался именно As_2O_3. Противоядием в случае отравления As_2O_3 или солями мышьяковистой кислоты служат суспензия MgO или $Fe(OH)_3$.

Оксид мышьяка(V), мышьяковый ангидрид, пентаоксид мышьяка As_2O_5 — твердое белое вещество, растворимое в воде. Его получают дегидратацией мышьяковой кислоты H_3AsO_4 при нагревании ее до 200 °С:

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O.$$

При более высокой температуре (>250 °С) происходит потеря кислорода с переходом оксида As^V в оксид As^{III}

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

15.3.1.6. Кислородсодержащие кислоты мышьяка и их соли

Мышьяковистая кислота и арсениты

Суспензия As_2O_3 в воде обнаруживает кислую реакцию в результате перехода в раствор небольших количеств **мышьяковистой кислоты H_3AsO_3**. Вместе с тем основной химической формой мышьяка(III) в системах, содержащих воду, является не H_3AsO_3, а гидратированный оксид состава $As_2O_3 \cdot 3H_2O$ или (более осторожная трактовка) $As_2O_3 \cdot xH_2O$.

Если подействовать на водную суспензию As_2O_3 раствором щелочи или раствором кислоты (HCl), то в обоих случаях происходит растворение, что можно считать доказательством *амфотерности* мышьяковистой кислоты ($K_a^I = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$, $K_b^I = 10^{-14}$).

В щелочных растворах мышьяк(III) присутствует в форме **арсенат(III)-ионов**, или **арсенит-ионов**, различного состава. Так, действием $AgNO_3$ на суспензию $As_2O_3 \cdot xH_2O$, к которой добавлен аммиак или NaOH, можно получить желто-коричневый осадок **ортоарсенита серебра Ag_3AsO_3**:

$$AsO_2^- + 3Ag^+ + H_2O \rightleftarrows Ag_3AsO_3\downarrow + 2H^+.$$

Подщелачивание раствора добавлением $NH_3 \cdot aq$ или NaOH необходимо для нейтрализации протонов, высвобождающихся при осаждении средней соли Ag_3AsO_3; без этого нельзя сместить равновесие реакции вправо.

По-видимому, в щелочном растворе $As_2O_3 \cdot xH_2O$ сосуществуют **орто-** и **метаарсениты ЩЭ,** соответственно **Na_3AsO_3** и **$NaAsO_2$**. По этой причине, а также из-за сильного гидролиза арсенитов — солей слабых мышьяковистых кислот (орто- и мета-), твердые арсениты, выделенные из растворов, не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой смесь арсенитов различного состава, включающую к тому же гидратированный оксид As^{III}. Равновесие, характеризующее амфотерность мышьяковистой кислоты, можно представить следующим образом:

$$3H^+ + AsO_2^- \overset{OH^-}{\leftarrow} [H_3AsO_3] \rightleftarrows [As(OH)_3] \overset{H^+}{\rightarrow} As^{3+} + 3OH^-.$$

До конца (влево и вправо) равновесие можно сместить только в очень кислых или в очень щелочных средах. Особые сомнения вызывает существование собственно мышьяковистой кислоты H_3AsO_3. Выделить в твердом виде индивидуальную мышьяковистую кислоту не удается; сухой остаток от упаривания раствора H_3AsO_3 содержит, как показали физико-химические исследования, только $As_2O_3 \cdot xH_2O$ (наиболее вероятное состояние).

Существует мало доказательств также в пользу присутствия в кислых растворах катионов $As^{3+} \cdot aq$. Однако *возможность осаждения сероводородом сульфида* As_2S_3 ($ПР_{As_2S_3} = [As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = 10^{-29}$) *только в кислых растворах* подтверждает допустимость следующей трактовки диссоциации:

$$H_3AsO_3 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} As^{3+} \cdot aq + 3OH^-.$$

Признаком амфотерности мышьяковистой кислоты считают, кроме того, образование летучего $AsCl_3$ при кипячении водной суспензии $As_2O_3 \cdot xH_2O$ с избытком соляной кислоты:

$$HAsO_2 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3\uparrow + 2H_2O.$$

Мышьяковая кислота и арсенаты

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 — белое кристаллическое вещество, выделяющееся в виде кристаллогидрата $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ при упаривании растворов мышьяковой кислоты. Мышьяковая кислота — более сильная и прочная, чем мышьяковистая. Если кристаллы $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ растворить в воде, подкрашенной нейтральным лакмусом, то раствор приобретет ярко-красную окраску, указывающую на сильнокислую среду.

Константы последовательной кислотной диссоциации **ортомышьяковой кислоты** H_3AsO_4 составляют $K_a^{I} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$, $K_a^{II} = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$, $K_a^{III} = 2{,}95 \cdot 10^{-12}$, что близко к константам диссоциации ортофосфорной кислоты (см. разд. 15.3.1.4). Значение первой константы диссоциации ортомышьяковистой кислоты ($K_a^{I} \approx 5{,}9 \cdot 10^{-10}$) указывает на существенно более слабо выраженные кислотные свойства, нежели у ортомышьяковой кислоты. Разницу в силе H_3AsO_4 и H_3AsO_3 можно объяснить с позиции концепции, рассматривающей влияние числа концевых атомов кислорода в оксоанионе на силу соответствующей кислородсодержащей кислоты (см. разд. 15.3.1.4).

Обезвоживание мышьяковой кислоты достигается в более жестких условиях, чем в случае H_3AsO_3:

$$2H_3AsO_4 \xrightarrow{200\ ^\circ C} As_2O_5 + 3H_2O.$$

Мышьяковая кислота образует соли различной степени замещения, похожие по своим свойствам на соответствующие фосфаты. Раствор **средних арсенатов**, содержащий непротонированный оксоанион AsO_4^{3-}, получают нейтрализацией водного раствора соли Na_2HAsO_4. Выделение в твердом виде индивидуальных трехзамещенных арсенатов $(ЩЭ)_3AsO_4$ затруднено протекающим при этом гидролизом.

Из арсенатов наиболее известны малорастворимые соли, используемые в химическом анализе для обнаружения мышьяка: NH_4MgAsO_4 и Ag_3AsO_4 (цвет «кофе с молоком»). «Конденсированные» арсенаты существуют, но менее стабильны, чем такие же полимерные фосфаты.

Несмотря на то что кислотные свойства H_3AsO_4 выражены сильнее, чем у H_3AsO_3, **мышьяковая кислота** также проявляет *амфотерность*. При этом в щелочной среде стабильной формой яв-

ляются ортоарсенат-анионы, а в сильнокислой — гидратированные катионы $As^{5+} \cdot aq$, как это характерно для всех многозарядных катионов в водных растворах.

Диссоциация H_3AsO_4 протекает ступенчато, но ее состояние в сильнокислых и в сильнощелочных растворах можно выразить следующей упрощенной схемой:

$$3H^+ + AsO_4^{3-} \rightleftarrows H_3AsO_4 \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons} As(OH)_5 \rightleftarrows As^{5+} \cdot aq + 5OH^-.$$

Мышьяковая кислота в *кислой среде* проявляет свойства **окислителя:**

$$H_3AsO_4 + 2HI = I_2 + HAsO_2 + 2H_2O,$$

что подтверждается значением E^0 для полуреакции:

$$H_3AsO_{4,\ р\text{-}р} + 2\ H^+ + 2e^- \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O\ (E^0 = 0{,}56\ В).$$

Напротив, *в щелочной среде,* как это характерно для оксоанионов, образованных элементами в высшей положительной степени окисления, непротонированная форма оксоаниона As^V (т. е. **арсенат-ион**) *не проявляет окислительных свойств*; равновесие смещено в сторону As^V:

$$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows AsO_2^- + 4OH^-(E^0 = -0{,}68\ В),$$

т. е. в этих условиях **арсенит-ион AsO_2^-** является **восстановителем**:

$$I_2 + NaAsO_2 + 4NaOH = 2NaI + Na_3AsO_4 + 2H_2O.$$

Получают H_3AsO_4 при окислении As_2O_3 азотной кислотой или растворением As_2O_5 в воде. Если используют 60—70%-ю HNO_3 (но не более концентрированную, не дымящую), то получают не только H_3AsO_4, но и ценную для реакций нитрования (в органической химии) эквивалентную смесь оксидов азота(II) и (IV), которую можно рассматривать как N_2O_3:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow.$$

15.3.1.7. Оксиды сурьмы

Оксид сурьмы(III), сурьмянистый ангидрид, триоксид сурьмы Sb_2O_3 — белое вещество ($T_{пл}$ = 652 °С), возгоняющееся при температуре ниже $T_{пл}$ (см. табл. 15.5). Пары Sb_2O_3 имеют структуру «клеточного» тетрамера Sb_4O_6 [аналогия с оксидами мышьяка(III) и фосфора(III)].

Оксид сурьмы(III) существует в двух кристаллических модификациях. Ниже 570 °С устойчива кубическая структура (природ-

ный минерал *сенармонтит*), выше 570 °С стабильна ромбическая модификация (природный минерал *валентинит*). Оксид Sb_2O_3 нерастворим в воде, но взаимодействует с соляной, азотной, концентрированной серной кислотами, щелочами, гидротартратом калия, образуя соединения, переходящие в раствор, например:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O,$$

$$Sb_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Sb(OH)_4],$$

$$Sb_2O_3 + 2KHC_4H_4O_6 = 2K[(SbOH)C_4H_3O_6] + H_2O.$$

Особенностью Sb_2O_3 (по сравнению с такими же по стехиометрии соединениями и других элементов подгруппы мышьяка) является превращение в Sb_2O_4. Интересно, что высший оксид сурьмы Sb_2O_5 выше 920 °С также превращается в Sb_2O_4:

$$Sb_2O_3 \xrightarrow[700-900\ ^\circ C]{+O_2} Sb_2O_4 \xleftarrow[>920\ ^\circ C]{-O_2} Sb_2O_5.$$

Оксид Sb_2O_3 получают прямым синтезом, окисляя расплавленную сурьму кислородом:

$$4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3.$$

Альтернативный способ синтеза состоит в дегидратации при нагревании сурьмянистой кислоты H_3SbO_3, или, по другой трактовке, гидроксида $Sb(OH)_3$, а также гидроксокомплексов:

$$H_3[Sb(OH)_6]_{р\text{-}р} = Sb(OH)_3 + 3H_2O = 0{,}5[Sb_2O_3 \cdot 3H_2O] + 3H_2O.$$

Кроме этого, Sb_2O_3 можно получить, добавляя к солянокислому раствору трихлорида сурьмы раствор карбоната натрия до слабощелочной реакции:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow.$$

Оксид Sb_2O_4 (или диоксид SbO_2) отличается от Sb_2O_3 своей нелетучестью и нерастворимостью. Сурьма в этом соединении находится в разных степенях окисления: +3 и +5. Раньше предполагали следующее строение:

$$Sb^{III}[Sb^{V}O_4], \text{ или } Sb^{III}\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ -O- \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Sb^{V}=O.$$

Сейчас доказано, что диоксид SbO_2 состоит из складчатых слоев, образованных октаэдрами $[Sb^{V}O_6]$ путем обобщения всех экваториальных вершин, а атомы Sb^{III} располагаются между слоями и имеют существенно искаженную пирамидальную координацию четырьмя атомами кислорода.

Оксид сурьмы(V), сурьмяный ангидрид, пентаоксид сурьмы, Sb_2O_5 — твердое вещество желтого цвета (см. табл. 15.5) с трехмерной структурой из октаэдров $[SbO_6]$, соединенных вершинами и ребрами. Пентаоксид Sb_2O_5 плохо растворяется в воде, но влажную лакмусовую бумажку окрашивает в красный цвет.

Кислородные соединения сурьмы, в том числе Sb_2O_5, получают, окисляя кислородом в соответствующих условиях металлическую сурьму или соединения Sb^{III}. Например, сурьмяную кислоту H_3SbO_4 можно получить, действуя на Sb_2O_3 концентрированной HNO_3, а также подвергая гидролизу галогениды сурьмы Sb^V:

$$Sb_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3SbO_4\downarrow + 4NO_2\uparrow,$$

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4\downarrow + 5HCl.$$

Сурьмяная кислота малоустойчива и при нагревании отщепляет внутрисферную (конституционную), а не только внешнесферную (адсорбированную, цеолитную) воду:

$$2H_3SbO_4 \cdot nH_2O = (3 + n)H_2O + Sb_2O_5.$$

Одновременно с дегидратацией происходит потеря связанного сурьмой кислорода, в результате Sb_2O_5 оказывается загрязненным оксидами Sb_2O_4 и Sb_2O_3.

Для получения индивидуального Sb_2O_5 рекомендуется металлическую Sb растворить в HCl, затем с помощью HNO_3 выделить оксид $Sb_2O_5 \cdot aq$ и прокалить его при 780 °C в течение 30 мин.

Оксиды Sb_2O_3 и Sb_2O_5 используются в промышленности. Триоксид — промежуточное звено при получении сверхчистой сурьмы, наполнитель термостойких пластмасс, компонент глазурей, эмалей, стекол, пигмент красителей (сурьмяные белила). Пентаоксид применяют при синтезе антимонитов и как пигмент керамических красок.

15.3.1.8. Гидраты оксидов сурьмы и их соли

Сурьмянистая кислота и антимониты

Сурьмянистую кислоту $Sb(OH)_3$, или H_3SbO_3, нельзя синтезировать путем прямой гидратации Sb_2O_3, так как этот оксид не растворяется в H_2O. Поэтому сурьмянистую кислоту получают гидролизом галогенидов сурьмы(III) и других растворимых в воде соединений Sb^{III} или добавлением щелочи к растворам «солей» Sb^{III}. Так, если к подкисленному водному раствору $SbCl_3$ на холоду постепенно добавлять щелочь, то среди выпадающих в осадок продуктов гидролиза будет и сурьмянистая кислота.

В индивидуальном состоянии сурьмянистая кислота H_3SbO_3 [или основание $Sb(OH)_3$?] не выделена. При попытке удалить

«внешнесферную» воду из студенистого осадка $Sb(OH)_3$ происходит дегидратация самой сурьмянистой кислоты с превращением ее в ангидрид Sb_2O_3, удерживающий то или иное количество «остаточной» H_2O ($Sb_2O_3 \cdot n\ H_2O$).

Осадок сурьмянистой кислоты растворяется в избытке щелочи с образованием анионной формы Sb^{III}, называемой **антимонат(III)-, или антимонит-ионом**, и, по-видимому, представляющей собой **гидроксокомплекс**:

$$Sb(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Sb(OH)_6]^{3-} \rightarrow SbO_3^{3-} + 3H_2O.$$

Осадок $Sb(OH)_3$ (и других продуктов гидролиза) растворяется и при добавлении HCl. Поэтому можно сделать вывод, что сурьмянистая кислота $H_3SbO_3 \equiv Sb(OH)_3$ обладает *амфотерными свойствами.*

Антимонаты(III), содержащие сурьму(III) в анионе, легко гидролизуются, так как являются производными слабой (и непрочной) сурьмянистой кислоты. При осторожном добавлении к их щелочным растворам минеральных кислот можно получить сурьмянистую кислоту:

$$NaSbO_2 + HCl + H_2O = Sb(OH)_3\downarrow + NaCl$$

или, если трактовать антимонит как гидроксокомплекс, то по уравнению

$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = Sb(OH)_3\downarrow + NaCl + H_2O.$$

Кроме антимонитов, полученных в растворах действием щелочи на сурьмянистую кислоту и, скорее всего, представляющих собой гидроксокомплексы, описаны также **твердые антимониты**, например, **метаантимонит натрия $NaSbO_2 \cdot 3H_2O$**. Однако такие соединения представляют собой не соли, а сложные оксиды, в которых нет локализованных оксоанионов (аналогия с антимонатами, содержащими Sb^V, см. ниже).

Соли, образующиеся при растворении сурьмянистой кислоты в кислотах, например в HCl, содержат сурьму(III) в катионе. То же относится к продуктам неполного гидролиза галогенидов Sb^{III}.

Поскольку соли, содержащие сурьму(III) в катионе, даже в кислых средах гидролизованы, состав их изображают, привлекая представление об **антимонил-радикале**. В простейшем случае это хлорид антимонила (SbO)Cl, сульфат антимонила $(SbO)_2SO_4$, нитрат антимонила $(SbO)NO_3$ и т. д. В действительности состав и строение оксосолей сурьмы намного сложнее. Состав оксогалогенидов отвечает следующим формулам: $Sb_4O_5Cl_2$, $[Sb_8O_8(OH)_4][(OH)_{2-x}(H_2O)_{1+x}]Cl_{2+x}$, $Sb_8O_{10}(OH)_2Cl_2$. Предполагавшееся в старых работах существование антимонил-радикала Sb=O в роли однозарядного катиона

$[SbO]^+$ не нашло структурных подтверждений. Как и в других случаях (например, титанил $[TiO]^{2+}$, цирконил $[ZrO]^{2+}$-ионы, см. разд. 4.3.3), твердые оксосоли типа SbOCl, $SbONO_3$ вероятнее всего имеют полимерное строение, предполагающее наличие мостиков $-Sb-O-Sb-O-$, а в растворах существуют в виде гидроксосоединений типа $[Sb(OH)_2(OH_2)_6]^+$, в той или иной мере (в зависимости от условий) полимеризованных за счет оловых связей.

Сейчас методом структурного анализа доказано, что в твердых оксохлоридах локальных фрагментов $[SbO]^+$ нет, а существуют протяженные слои $[Sb-O]_x$, где каждый атом сурьмы связан с тремя или четырьмя атомами кислорода. Слои отделены друг от друга слоями атомов хлора (или других галогенов).

Однако все же оксогалогениды и другие оксосоли Sb^{III} — одно из проявлений катионной формы существования сурьмы(III), а наличие таких солей является доказательством существенного нарастания основных свойств по сравнению с мышьяком(III), у которого таких форм нет.

Собственно ион Sb^{3+} (негидролизованный) предполагается лишь в сульфате $Sb_2(SO_4)_3$, полученном при действии концентрированной H_2SO_4 на металлическую сурьму:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Однако очевидно, что негидратированный и негидролизованный ион Sb^{3+} может существовать только в отсутствие воды. Вода неизбежно вызывает гидратацию и затем гидролиз с образованием оксо- и гидроксосульфатов. Поэтому нормальный акваион $[Sb(OH_2)_6]^{3+}$ или $[Sb(OH_2)_4]^{3+}$ превратится (формально) в антимонил-ион $[SbO]^+ \cdot aq$ (или $[Sb(OH)_2]^+ \cdot aq$). Если же в системе будет избыток SO_4^{2-} ионов, получатся сульфатные комплексы типа $[Sb(SO_4)_2]^-$, поскольку у сурьмы(III) сильно выражены комплексообразующие свойства.

Как показывают структурные данные, в **безводном сульфате $Sb_2(SO_4)_3$** отсутствуют оксомостики гидролитического происхождения, но сурьма(III) сильно сшита кислородными атомами, принадлежащими анионам SO_4^{2-} (рис.15.4).

Из рис. 15. 4 видно, что КЧ сурьмы в $Sb_2(SO_4)_3$ равно 3 — это очень низкое значение по сравнению с КЧ других трехзарядных катионов сходного или даже меньшего размера, например, существенно меньший по размерам ион Al^{3+} обычно имеет КЧ = 4 (радиус 0,39 Å) и даже КЧ = 6 (радиус 0,53 Å). Главной причиной низкого КЧ сурьмы(III) в его сульфате при радиусе 0,76 Å может быть только ковалентный характер взаимодействия Sb—O. Поэтому «солью» это соединение Sb^{III} можно назвать только условно.

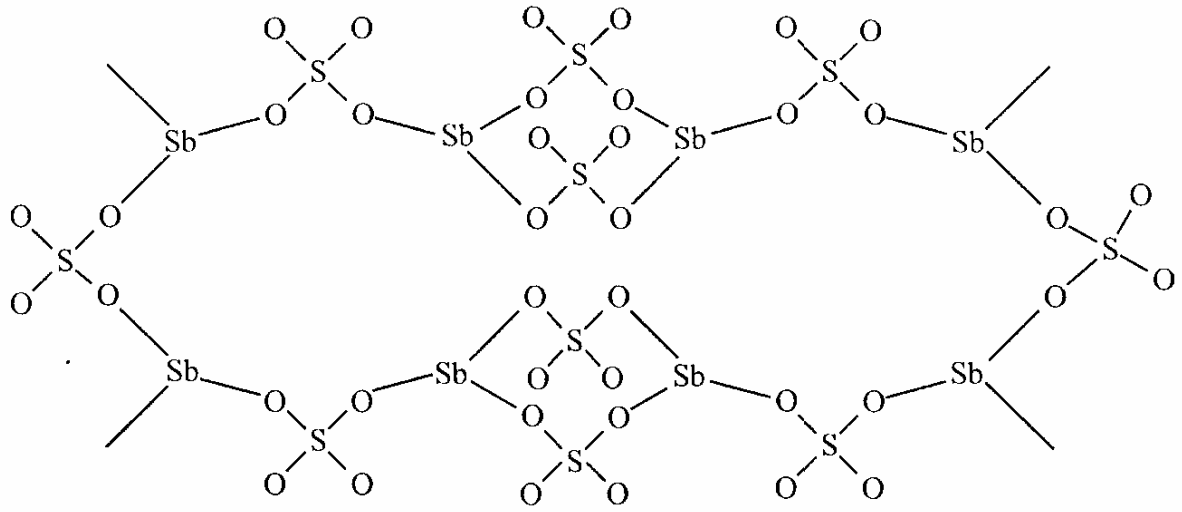


Рис. 15.4. Схема строения безводного сульфата сурьмы(III)

Не только кислотно-основные, но и окислительно-восстановительные свойства Sb^{III} выражены слабо:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Sb + 3H_2O \ (E^0 = 0{,}152 \text{ В}),$$

[сурьма(III) как окислитель]

$$Sb_2O_{5,\ тв} + 6H^+ + 4e^- = 2SbO^+ + 3H_2O \ (E^0 = 0{,}588 \text{ В})$$

[сурьма(III) как восстановитель].

В частности, сурьмянистая кислота и ее соли — антимониты — не проявляют восстановительных свойств, характерных для аналогичной по составу фосфористой кислоты и ее солей.

Сурьмяная кислота и антимонаты

Сурьмяная кислота H_3SbO_4 — белый порошок, плохо растворимый в воде, но водный раствор лакмуса краснеет в присутствии Sb_2O_5, что свидетельствует о переходе H_3SbO_4 в раствор. Формула H_3SbO_4 условна прежде всего в том смысле, что сурьмяная кислота всегда гидратирована, и содержание воды в ней колеблется в зависимости от условий синтеза. Иногда ее состояние описывают равновесием:

$$Sb_2O_5 \cdot nH_2O\downarrow \rightleftarrows H[Sb(OH)_6] \text{ (в растворе)}.$$

Для последней формы константа кислотной диссоциации равна $4{,}0 \cdot 10^{-5}$.

Сурьмяная кислота проще всего получается гидролизом галогенидов сурьмы(V). Другой путь синтеза — окисление Sb_2O_3 концентрированной HNO_3 (см. разд. 15.3.1.7).

Соли сурьмяной кислоты — антимонаты(V), или просто **антимонаты**, получают, растворяя Sb_2O_5 в щелочи:

$$H_3SbO_4 + 3NaOH = Na_3SbO_4 + 3H_2O.$$

В зависимости от условий синтеза (в растворе) и способа выделения в твердом виде можно получить **орто- $(ЩЭ)_3SbO_4$**, **пиро- $(ЩЭ)_2Sb_2O_7$** и **мета- $(ЩЭ)SbO_3$ антимонаты**. Метаантимонаты получают, кроме того, сплавляя металлическую сурьму с KNO_3.

При действии на метаантимонат $KSbO_3$ воды образуется пироантимонат (точнее, **дигидропироантимонат калия)**:

$$2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7.$$

Это соединение (кристаллизуется с $6H_2O$) известно как реактив для аналитического определения Na^+ в водных растворах.

Мы использовали здесь общепринятый способ изображения формул антимонатов, предполагающий сходство их строения (оксоанионы) с фосфатами. Однако структурные исследования показали, что такой аналогии нет. Строение **дигидропироантимоната** состава **$Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$** описывается формулой **гидроксокомплекса $Na[Sb(OH)_6]$.** Это соединение имеет структуру типа NaCl, где позиции Cl^--ионов занимают гексагидроксокомплексы $[Sb(OH)_6]^-$.

Другой пример — гидратированный метаантимонат магния, имеющий эмпирическую формулу $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$. Оказалось, что структура этого соединения, как и многих других гидратов антимонатов, также содержит фрагмент $[Sb(OH)_6]^-$, и состав соли можно записать как $[Mg(OH_2)_6]\ [Sb(OH)_6]_2$.

«Фосфатоподобные» формулы антимонатов типа $NaSbO_3$ можно приписать только антимонатам, синтезированным по «твердофазной» методике, например сплавлением оксидов сурьмы и карбоната другого элемента-металла:

$$Sb_2O_3 + Na_2CO_3 + O_2 = 2NaSbO_3 + CO_2.$$

Для их получения пригоден также способ дегидратации «антимонатов», выделенных из водной среды:

$$Na[Sb(OH)_6] \xrightarrow{t^\circ} NaSbO_3 + 3H_2O\uparrow.$$

Однако структурные исследования показали, что «твердофазные» **безводные антимонаты**, как и твердофазные антимониты, принадлежат к **сложным оксидам**, а не солям. Так, структуру метаантимоната $NaSbO_3$ можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, где атомы ЩЭ и Sb^V занимают треть октаэдрических пустот. Таким образом, сурьма(V) в этих соединениях не выполняет функций элемента, образующего

оксоанион, т. е. сурьма(V), в отличие от азота(V), фосфора(V) и мышьяка(V), ведет себя как элемент-металл, способный к комплексообразованию, но недостаточно электроотрицательный для того, чтобы сформировать соли с оксоанионом — производные от «настоящей» сурьмяной кислоты H_3SbO_4.

15.3.1.9. Кислородные соединения висмута(III)

Для висмута наиболее характерна степень окисления +3 (см. табл. 15.5).

Оксид висмута(III) Bi_2O_3, в отличие от оксидов такого же состава других членов 15-й группы ПС, никто не называет «ангидридом», поскольку он не проявляет ни кислотных, ни даже амфотерных, а только основные свойства.

Оксид Bi_2O_3 — вещество желтого цвета. Его получают прокаливанием нитратов, окислением металлического Bi, термолизом различных органических соединений висмута(III): ацетатов, β-дикетонатов, комплексонатов, а также МОС.

Задача получения Bi_2O_3 приобрела в последнее время особое значение в связи с обнаружением свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) у сложных оксидных материалов, содержащих Bi^{III}, например, у керамики состава $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_x$. Тонкие и толстые пленки, а также компактные образцы сложных оксидов такого типа можно получать путем термолиза выделенных из раствора полиядерных комплексных соединений, в которых полидентатные лиганды статистически связывают атомы различных элементов-металлов. Для той же цели используется газофазный термолиз летучих соединений, например МОС и летучих хелатных комплексов (слабое межмолекулярное взаимодействие). Успешно используются при газофазном термолизе для получения сложных оксидных пленок трифенилвисмут $BiPh_3$ (см. разд. 15.4.2), а также карбоксилаты (например, ацетаты и пивалаты, оказавшиеся летучими при нагревании уже до 200 °С) и β-дикетонаты Bi^{III}. Нагревание паров таких соединений примерно до 300 °С вызывает их превращение в Bi_2O_3. Интересно, что аналогичные соединения Sb^{III} сублимируются при более низкой температуре, но и термолиз соединений сурьмы с превращением в Sb_2O_3 в присутствии O_2 наступает при более низкой температуре (на 50—100 °С), чем у таких же соединений Bi^{III}.

Исследования Bi-содержащей керамики со свойствами ВТСП, проводимые сейчас в различных лабораториях мира, показали, что такая керамика относится к классу сложных оксидов, а не висмутитов, содержащих Bi^{III} в оксоанионе, т. е., как и следовало ожидать, учитывая бóльшие размеры атома Bi, нежели Sb, в таких материалах Bi^{III} амфотерности не проявляет.

С растворами щелочей Bi_2O_3 практически не взаимодействует, а сплавление со щелочью и оксидами других элементов-металлов не сопровождается образованием солей, содержащих висмут в оксоанионе. В кислотах Bi_2O_3 быстро растворяется, образуя соли, содержащие катион Bi^{3+}, например, нитрат $Bi(NO_3)_3$ и хлорид $BiCl_3$.

Гидроксид висмута(III) $Bi(OH)_3$ проявляет только основные свойства. Получить $Bi(OH)_3$ можно, добавляя щелочь к раствору нитрата или хлорида висмута (растворы солей висмута обычно под-

кисляют, чтобы устранить гидролиз и выпадение осадка основных солей):

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3.$$

Выпадает белый, типично «гидроксидный» студенистый осадок $Bi(OH)_3$. Если разделить его на две части и к одной добавить избыток щелочи, к другой — избыток кислоты, то видно, что осадок растворяется только в кислоте:

$$Bi(OH)_3 + 3HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Таким образом, гидроксид Bi^{III} не проявляет амфотерных свойств: оксоанионы типа BiO_3^{3-} (**висмутит-ионы**) или гидроксоанионы типа $[Bi(OH)_4]^-$, $[Bi(OH)_6]^{3-}$ не образуются. Однако в другие реакции комплексообразования, в том числе с переходом в анионные комплексы типа $[BiCl_4]^-$, $[Bi(NO_3)_6]^{3-}$, висмут вступает охотно.

Гидроксид Bi^{III} может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. При действии сильных окислителей, например персульфата калия, висмут повышает свою степень окисления, и образуется висмутат:

$$Bi(OH)_3 + 3KOH + K_2S_2O_8 = KBiO_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Сильные восстановители, например, соединения олова(II), выделяют из гидроксида висмута металл:

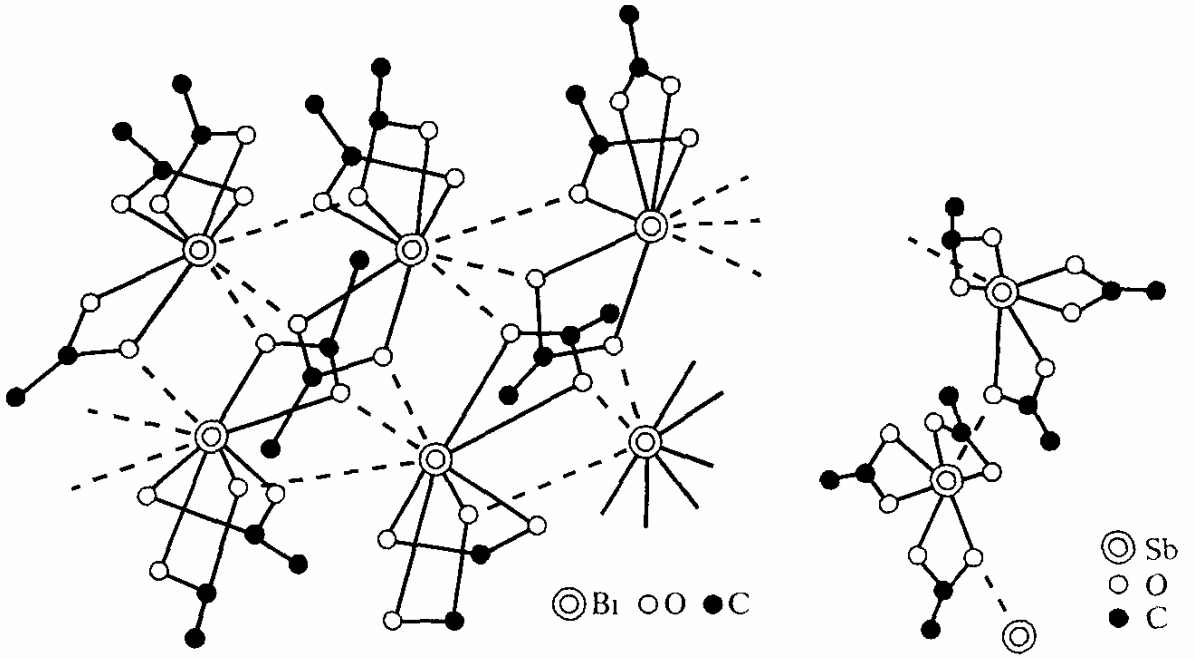
$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Соли висмута(III), как уже упомянуто, содержат Bi^{III} только в катионе. Наиболее распространены соли Bi^{III} — нитрат и хлорид.

Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ кристаллизуется из кислых растворов в виде пентагидрата $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. **Хлорид $BiCl_3$** выпадает в виде белого осадка при действии царской водки на металлический Bi.

Соединения висмута(III) и сурьмы(III) обнаруживают разницу в строении.

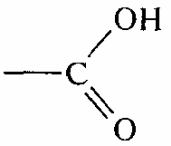
Например, в ацетатах Sb^{III} и Bi^{III}, как видно из рис. 15.5, все ацетогруппы являются прежде всего бидентатно-циклическими, т. е. оба атома кислорода каждой из трех карбоксильных групп в $Bi(CH_3COO)_3$ и в $Sb(CH_3COO)_3$ принадлежат «собственному» атому Bi^{III} или Sb^{III}. Однако одновременно часть карбоксильных групп ацетат-ионов выполняют мостиковую функцию, координируясь соседними атомами Bi^{III} и Sb^{III} и проявляя, таким образом, в сумме три- и даже тетрадентатность. При этом в структуре $Sb(CH_3COO)_3$ только одна ацетогруппа (из трех «формульных») тридентатна, а в структуре $Bi(CH_3COO)_3$ одна ацетогруппа бидентатна, одна — тридентатна и одна — тетрадентатна. В результате КЧ висмута в его ацетате равно 9, а КЧ сурьмы только 7. Длины связей $Bi—O_{ацетат}$ в четырехчленном цикле, образовавшемся в результате координации бидентатной циклической ацетогруппы, меньше различаются по величине, чем в ацетате сурьмы. Так, в ацетате висмута более длинные расстояния составляют 2,65 Å, тогда как более короткие — 2,18—2,35 Å, а в структуре $Sb(CH_3COO)_3$ короткие расстояния равны 2,03—2,06 Å, а длинные — 2,65—2,79 Å.



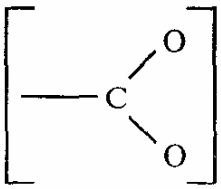
а *б*

Рис. 15.5. Кристаллическая структура ацетатов висмута(III) (*а*) и сурьмы(III) (*б*)

Таким образом, налицо дифференциация длин двух связей, образуемых ацетогруппой с данным атомом Sb^{III}, и, напротив, тенденция к нивелированию этих расстояний в ацетате Bi^{III} Несомненно, это указывает на более ионный характер связи Bi—ацетат, нежели связи Sb—ацетат Неодинаковость расстояний Sb—O в координированной сурьмой ацетогруппе приближает последнюю к состоянию



, характерному для протонированного карбоксила, где две связи C—O существенно различны, в депротонированном карбоксиле, входящем в состав карбоксилата ионной природы, обе эти связи выравнены



Гидролиз солей Bi^{III}, несмотря на очевидный основной характер производных висмута(III), интенсивно протекает даже в сильнокислой среде. Так, если к нейтральному водному раствору лакмуса добавить немного $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, лакмус мгновенно краснеет, обнаруживая кислую реакцию среды, а раствор мутнеет вследствие образования белого осадка основного нитрата висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2NO_3\downarrow + 2HNO_3.$$

Аналогично гидролизуется хлорид $BiCl_3$:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl\downarrow + 2HCl$$

Высушивание осадка основного хлорида висмута вызывает его превращение в оксохлорид состава BiOCl. Кипячение растворов солей Bi^{III} доводит гидролиз «до конца», в результате выпадает белый осадок $Bi(OH)_3$, в той или иной степени гидратированный.

О строении основных солей Bi^{III} можно сказать примерно то же, что о таких же соединениях сурьмы(III) (см. разд. 15.3.1.8). Все они имеют полимерную структуру. Так, в водных нейтральных растворах висмут(III) находится в виде полимерных катионов $[Bi_6O_6]^{6+}$, в гидратированной форме этот гексамер может быть представлен формулой $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$. По-видимому, ближе к истине вторая формула, поскольку трудно предположить полную депротонизацию координированных висмутом молекул H_2O и гидроксильных групп. Состав полимеров, существующих в щелочных растворах, предложено изображать как $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$. Очевидно, новые исследования уточнят картину. Интересно, например, выяснить, зависит ли состав гидроксоолигомеров от концентрации Bi^{III} так, как это показано для ванадия(V) (см. разд. 5.3.1.1), или нет, а также, можно ли квалифицировать оксо- и гидроксополимеры Bi^{III} как изополисоединения, аналогичные таковым у Mo^{VI}, W^{VI} (см. разд 6.3.1.1). Сейчас важно, однако, подчеркнуть, что только в случае висмута — тяжелого аналога элементов подгруппы мышьяка — можно говорить о химии катионов $Э^{3+}$, существующих в водных растворах. Это важнейшее подтверждение основного характера соединений висмута(III).

15.3.1.10. Кислородные соединения висмута(V)

Висмут(V) — неустойчивое валентное состояние (см. табл. 15.5), поэтому для получения соединений висмута(V) используются методы стабилизации высших степеней окисления. Это прежде всего синтез соединений, где Bi(V) контактировал бы с наиболее электроотрицательными элементами — фтором и кислородом, которые, к тому же, образуют с катионами элементов-металлов наиболее прочную (из возможных) кристаллическую структуру. Большое значение имеет также выбор окислителя и среды (она должна быть **щелочной**), если окисление проводят в растворах.

Обычно для получения производных Bi^{V} используют сплавление Bi_2O_3 в смеси с KOH на воздухе, а также действие Cl_2 на суспензию $Bi(OH)_3$ в щелочной среде:

$$Bi_2O_3 + 2KOH + O_2 = 2KBiO_3 + H_2O,$$

$$Bi(OH)_3 + 3KOH + Cl_2 = KBiO_3 + 2KCl + 3H_2O.$$

Иногда считают, что в этих реакциях продуктом является **оксид висмута(V)** Bi_2O_5 (висмутовый ангидрид), хотя пока нет полной уверенности, что чистый Bi_2O_5 уже получен.

В качестве окислителя при получении солей висмутовой кислоты **(висмутатов)** можно использовать пероксид натрия, надпероксид калия, персульфат калия, перманганат калия, например:

$$2Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + O_2 = 4NaBiO_3,$$

$$Bi(OH)_3 + K_2S_2O_8 + 3KOH = KBiO_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O.$$

В конце XX в. нагреванием оксида лития и оксида висмута(III) при 650 °С в течение 24 ч в сухом кислороде удалось синтезировать висмутат Li_5BiO_5 и определить его кристаллическую структуру (типа NaCl). Это важное открытие, так как до этого исследования не удавалось получить достаточно чистые препараты, пригодные для структурного анализа: обычно образцы Bi_2O_5 и висмутатов загрязнены щелочью или содержат H_2O.

Нагреванием надпероксида калия и оксида висмута(III) при 500 °С под давлением кислорода в несколько десятков атмосфер синтезирован висмутат калия $KBiO_3$ с кубической структурой, в которой октаэдры BiO_6 связаны как вершинами, так и ребрами, а ионы калия находятся в пустотах висмуткислородного каркаса. Под давлением 60 тыс. атм получен висмутат калия со структурой перовскита, в которой октаэдры BiO_6 связаны вершинами.

Висмутаты Na_3BiO_4, $KBiO_3$, $NaBiO_3$, $AgBiO_3$ и другие при внесении в H_2O придают раствору красное окрашивание. Предполагают, что при этом образуется очень неустойчивая **висмутовая кислота $HBiO_3$** или **H_3BiO_4**, которая тут же распадается, особенно при нагревании, выделяя красно-бурный осадок (видимо, Bi_2O_5).

Кислородные соединения Bi^V термически неустойчивы, нагревание до 100 °С приводит к отщеплению кислорода:

$$Bi_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} Bi_2O_3 + O_2.$$

Висмутаты ЩЭ и висмутовый ангидрид **используют** в практике неорганического синтеза как сильные окислители, что можно проиллюстрировать реакцией окисления висмутатом калия Mn^{II} до Mn^{VII} в кислой среде:

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O,$$

$$5KBiO_3 + 14HNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 = 5Bi(NO_3)_3 + 2KMnO_4 + 3KNO_3 + 7H_2O.$$

Сплавлением стехиометрических количеств оксидов бария или стронция и висмута(III) синтезированы **смешанно-валентные висмутаты** $BaBiO_3$ и $SrBiO_3$ (МГУ, Е.В. Антипов с сотр.). В их структуре октаэдры $Bi^{III}O_6$ и Bi^VO_6 связаны общими вершинами так,

что каждый атом Bi^{III} окружен шестью атомами Bi^{V}, и наоборот. Разница в расстояниях висмут — кислород в октаэдрах $Bi^{III}O_6$ и $Bi^{V}O_6$ составляет 0,17 Å. Частичным замещением ионов бария ионом калия получен $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ (степень окисления висмута +4,4) со структурой идеального перовскита. Это соединение является сверхпроводником при 30 K. В $SrBiO_3$ также можно заместить часть ионов стронция ионами калия.

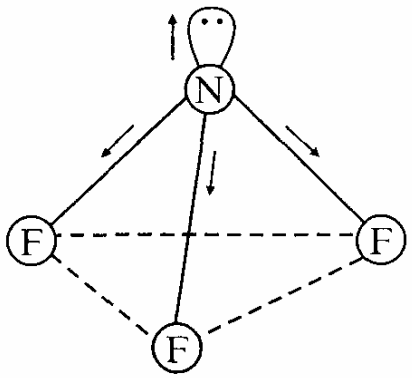
15.3.2. Галогениды

Галогены являются элементами-неметаллами и характеризуются высокой электроотрицательностью, поэтому можно ожидать, что галогениды элементов 15-й группы, проявляющих свойства неметаллов (N, P, As), будут ковалентными соединениями со свойствами галогенангидридов, а галогениды Sb и Bi, у которых превалируют свойства элементов-металлов, будут похожи на соли.

15.3.2.1. Галогениды азота

Галогениды азота имеют состав NX_3, а также XN_3 (**галогеназиды**). Галогениды NX_3, за исключением NF_3, взрывчаты, особенно опасен смешанный галогенид $NXCl_2$.

Трифторид азота NF_3 получают путем электролиза NH_4F в растворе безводной плавиковой кислоты. Это газ ($T_{кип}$ = −129 °C), не взаимодействует с H_2O, не реагирует с большинством реагентов до 300 °C. Молекула NF_3 представляет собой пирамиду (угол FNF = = 102°). Низкий дипольный момент (0,23Д) и практически полное отсутствие донорных свойств у NF_3 в отличие от NH_3 (см. разд. 15.3.3.1) можно, видимо, объяснить тем, что электрические моменты диполей связей N—F и несвязывающей электронной пары азота направлены в противоположные стороны (связывающая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому фтора) и поэтому при векторном сложении частично компенсируются:



Степень окисления азота в этом соединении принимается равной +3, так как электроотрицательность фтора больше, чем азота.

При нагревании и под действием электрической искры идет разложение NF_3 водяным паром:

$$2NF_3 + 3H_2O = 6HF + NO + NO_2.$$

Трихлорид азота NCl_3 — маслообразное желтоватое вещество ($T_{пл} = -27$ °C, $T_{кип} = +71$ °C) с резким запахом, получается при действии Cl_2 на подкисленный раствор NH_4Cl. Взрывается при нагревании и действии примеси органических веществ. Трихлорид NCl_3 эндотермичен ($\Delta_f H°_{298} = 230$ кДж/моль) в отличие от NF_3 ($\Delta_f H°_{298} = -126$ кДж/моль).

Трибромид азота NBr_3 — красное кристаллическое вещество, образуется при действии Br_2 на раствор NH_3. NBr_3 экстрагируется хлороформом, но очень быстро разлагается.

Триодид азота NI_3 образуется при действии I_2 на концентрированный раствор аммиака. Черные кристаллы, образующиеся при этом, имеют состав $NI_3 \cdot nNH_3$, взрываются от удара и детонации.

Степень окисления азота во всех тригалогенидах, кроме NF_3, принимается равной −3, поскольку электроотрицательность азота больше, чем хлора, брома и иода. Точнее, видимо, их надо было бы называть «нитридами галогенов». Подтверждением указанной степени окисления является реакция NCl_3 с водой:

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl.$$

К числу галогенидов азота относятся также **галогенамины H_2NX и HNX_2**. Например, дифторамин NHF_2 представляет собой бесцветную взрывчатую жидкость.

Оксогалогениды азота (нитрозил- и нитрилгалогениды) можно представить как **соли нитрония** и **нитрозония. Нитрозилгалогениды NOX** — газообразные вещества с угловыми молекулами. Их получают взаимодействием галогенов с NO в присутствии катализатора — активированного угля:

$$2NO + X_2 = 2NOX.$$

Можно использовать и другие способы, например обработку NO дифторидом серебра, осторожное нагревание кристаллического нитрита натрия с жидким оксохлоридом фосфора, взаимодействие гидросульфата нитрозония с хлоридом натрия при нагревании:

$$NO + AgF_2 = NOF + AgF,$$

$$3NaNO_2 + POCl_3 = 3NOCl + Na_3PO_4,$$

$$NOHSO_4 + NaCl = NOCl + NaHSO_4.$$

Устойчивость нитрозилгалогенидов уменьшается в ряду NOF > > NOCl > NOBr, что указывает на определяющее влияние на их

свойства ковалентной связи X—NO. Водой они разлагаются, например:

$$NOCl + H_2O = HCl + HNO_2.$$

Нитрилгалогениды* NO_2F и NO_2Cl — бесцветные газы, их молекулы — треугольники (как и изоэлектронный нитрат-ион). Нитрилгалогениды весьма реакционноспособны, например, они реагируют с водой, образуя HNO_3 и HX:

$$NO_2X + H_2O = HNO_3 + HX.$$

Поскольку структура NO_2X — плоский треугольник, предлагается рассматривать NO_2X как продукт замещения в плоском ионе NO_3^- одного атома кислорода на X^-.

NO_2F получают действием фтора или трифторида кобальта (при 300 °C) на NO_2; NO_2Cl нельзя получить прямым синтезом ($^1/_2X_2 + NO_2$), а только косвенными методами, например, взаимодействием хлорсульфоновой и безводной азотной кислот при 0 °C:

$$ClSO_3H + HNO_3 = NO_2Cl + H_2SO_4.$$

15.3.2.2. Галогениды фосфора

По сравнению с галогенидами азота, очень неустойчивыми и взрывчатыми, галогениды фосфора значительно менее реакционноспособны. Например, если NCl_3 — сильнейший детонатор (из-за очень высокой устойчивости молекулы N_2, образующейся при распаде NCl_3, при разложении NCl_3 выделяется большое количество энергии, равное 460 кДж/моль N_2), то PCl_3 вполне устойчив при обычных условиях, детонационной способностью не обладает (молекула P_4 является менее прочной, чем N_2).

Известны следующие галогениды фосфора: восемь тригалогенидов — PF_3, PF_2Cl, $PFCl_2$, PCl_3, PF_2Br, $PFBr_2$, PBr_3, PI_3, девять пентагалогенидов — PF_5, PCl_5, PBr_5, PF_xCl_{5-x}, где x = 1÷4, PF_3Br_2, PI_5 (существование PI_5 подвергается сомнению, возможно, это $PI_3 \cdot I_2$) и три тетрагалогенида — P_2F_4, P_2Cl_4 и P_2I_4.

Типичными для галогенидов фосфора свойствами обладают **хлориды фосфора**. Получаются они обычно взаимодействием $P_{кр}$ и хлора при незначительном нагревании:

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3.$$

Трихлорид фосфора представляет собой при обычных условиях легкоподвижную бесцветную жидкость с $T_{кип} = 76{,}6$ °C. Образующийся при той же температуре, но при большей концентрации Cl_2 **пентахлорид фосфора PCl_5** в обычных условиях — кристалличе-

* В органической химии нитрилами называют сщединения с группой —C≡N

ское бесцветное, легко возгоняющееся (100 °С) вещество. При нагревании PCl_5 диссоциирует:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2.$$

Полный распад происходит при 300 °С.

Разницу в агрегатном состоянии PCl_3 и PCl_5 нельзя объяснить тем, что в PCl_3 связь P—Cl имеет ковалентный характер, а в PCl_5 — ионный. Установлено, что связь P—Cl в обоих галогенидах носит ковалентный характер, однако атомы фосфора и хлора группируются в PCl_5 таким образом, что образуются положительно заряженные катионы PCl_4^+ и отрицательно заряженные анионы PCl_6^-, располагающиеся в узлах ионной кристаллической структуры. Тем же объясняется и твердое состояние PBr_5 при обычных условиях. Однако состав образующих кристаллическую структуру типа CsCl ионов в этом случае иной: PBr_4^+ и Br^- (анионы PBr_6^- не могут существовать из-за больших размеров Br^-). В паре молекулы PX_5 представляют собой тригональную бипирамиду.

Галогениды фосфора обладают свойствами **галогенангидридов**: при взаимодействии с водой они образуют галогеноводородную и одну из кислородсодержащих кислот фосфора. Например:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl,$$

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

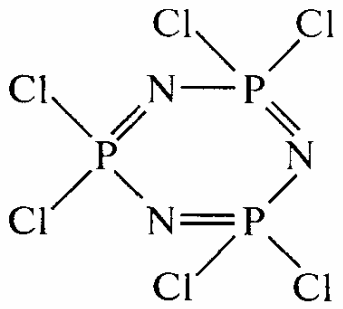
При частичном гидролизе пентагалогенидов фосфора образуются оксогалогениды, например:

$$PCl_5 + H_2O = \underset{\text{оксохлорид}}{POCl_3} + 2HCl.$$

Оксохлорид фосфора можно получить также при слабом нагревании пентахлорида фосфора с избытком оксида фосфора(V):

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3\uparrow.$$

Если PCl_5 взаимодействует не с водой, а с аммиаком, то вместо гидролиза осуществляется **аммонолиз**, сопровождающийся образованием одного из наиболее известных неорганических полимеров — **фосфонитрилхлорида $(PNCl_2)_n$** (где n=3). Строение его может быть описано формулой



Это один из нескольких **«неорганических бензолов».** Здесь электроны фосфора и азота, находящиеся на π-орбиталях, делокализованы по шестичленному кольцу, что придает всем связям частично двойной («ароматический») характер.

Тетраиодид дифосфора P_2I_4 — триклинные красные кристаллы, $T_{пл}$ = 125,5 °С. Рентгеноструктурное исследование показало, что молекулы P_2I_4 имеют центросимметричную *транс*-форму. Он образуется при взаимодействии иода и красного фосфора при 180 °С или иода и белого фосфора в растворе CS_2. Кроме того, его можно получить восстановлением PI_3 красным фосфором или PCl_3 иодом. Большинство реакций P_2I_4 приводит к разрыву связи P—P. При гидролизе P_2I_4 образуются различного состава фосфины и кислородсодержащие кислоты фосфора, в том числе небольшое количество фосфорноватой кислоты $H_4P_2O_6$.

Пентагалогениды, тригалогениды и оксогалогениды фосфора, будучи реакционноспособными и легкорастворимыми соединениями, широко **применяются** в неорганическом и органическом синтезе для получения фосфор- и галогенсодержащих соединений.

15.3.2.3. Галогениды мышьяка

Из пентагалогенидов мышьяка известны только AsF_5 — бесцветный очень гигроскопичный газ, являющийся сильным акцептором атомов фтора, и **$AsCl_5$** — неустойчивое соединение, разлагающееся примерно при −50 °С на хлор и трихлорид. Существование других пентагалогенидов, по-видимому, стерически затруднено. Возможно, что играет роль бóльшая окислительная способность As^V по сравнению с P^V и Sb^V.

Тригалогениды мышьяка AsX_3 известны для всех галогенов, их, как и AsF_5, получают прямым синтезом. По свойствам галогениды мышьяка похожи на аналогичные соединения фосфора — это летучие соединения с молекулярной структурой со свойствами галогенангидридов. Однако они значительно более устойчивы к гидролизу, чем галогениды фосфора; скорость гидролиза максимальна у трифторида.

Трихлорид мышьяка $AsCl_3$ получают в водном растворе, при кипячении водной суспензии $As_2O_3 \cdot aq$ (или $HAsO_2$) с избытком HCl:

$$2HAsO_2 + 6HCl = 2AsCl_3\uparrow + 4H_2O.$$

$AsCl_3$ при этом испаряется без гидролиза (за счет сдвига равновесия в сильнокислой среде в сторону $AsCl_3$). Трихлорид $AsCl_3$ представляет собой легколетучую жидкость, $T_{пл} = -16$ °С, $T_{кип} =$ = 130 °С, со свойствами галогенангидрида, подобную PCl_3.

Интересно, что при электролизе $AsCl_3$ (раствор) на катоде образуется слой As^0 (доказательство присутствия в растворе катио-

нов As^{3+}), что свидетельствует о способности галогенида As(III) диссоциировать на ионы подобно солям элементов-металлов.

15.3.2.4. Галогениды сурьмы

Тригалогениды сурьмы

Известны все четыре тригалогенида сурьмы. По физическим и химическим свойствам они похожи на тригалогениды фосфора, но при обычной температуре, в отличие от PX_3 (жидкости), тригалогениды SbX_3 — твердые вещества.

Трифторид сурьмы SbF_3 используют как «мягкий» фторирующий реагент. Заметная электропроводность, а также твердое состояние SbF_3 и других тригалогенидов сурьмы объясняется аутоионизацией, например: $2SbF_3 = [SbF_2^+][SbF_4^-]$.

Трихлорид сурьмы $SbCl_3$ получают действием Cl_2 на металлическую сурьму (без нагревания или при слабом первоначальном нагревании). Реакция $2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$ является экзотермической и сопровождается самораскаливанием сурьмы.

Трихлорид сурьмы — твердое вещество, $T_{пл}$ = 73,4 °C, $T_{кип}$ = = 233 °C. Судя по значениям температур плавления и кипения, это молекулярное соединение с ковалентной внутримолекулярной связью. Согласно структурным данным в твердых трихлориде и **трибромиде сурьмы** есть локализованные молекулы SbX_3. Однако, кроме трех ближайших атомов галогена (например, в хлориде расстояние Sb—Cl = 2,31 Å), есть еще пять более удаленных атомов галогена, которые завершают двухшапочную тригонально-призматическую координацию (в трихлориде это 2 связи с расстоянием Sb—Cl = 3,46 Å, одна связь длиной 3,61 Å и две связи длиной 3,74 Å). Длинные связи выполняют мостиковую функцию, сшивая молекулы SbX_3 и удерживая их в твердом кристаллическом состоянии до относительно высоких температур. Отсюда следует, что КЧ = 3, которое сурьма(III) имела бы в тригалогенидах молекулярной структуры, слишком мало для обеспечения устойчивого твердого состояния SbX_3, поскольку экранирование атома сурьмы было бы недостаточно полным, в то время как дипольный момент SbX_3 (вследствие разницы в величинах электроотрицательности Sb и галогенов) значительный. Это и приводит к созданию цепочечных структур, стабилизирующих твердые тригалогениды. Однако расстояния между атомами сурьмы(III) и атомами трех «собственных» галогенов существенно короче, чем расстояние Sb^{III} — «чужой» галоген. Поэтому, например, $SbCl_3$ испаряется (с разрывом мостиковых связей) при достаточно низкой температуре (233 °C).

В **триодиде сурьмы** атомы сурьмы занимают октаэдрические пустоты в гексагональной плотнейшей упаковке атомов иода, но располагаются они не в центрах октаэдров I_6, а смещаются в сто-

рону одной из граней октаэдра (три расстояния Sb—I равны 2,87 Å, а три другие — 3,32 Å). Структура трифторида сурьмы относится к этому же типу.

В паре молекулы тригалогенидов сурьмы (так же как мышьяка и висмута) имеют тригонально-пирамидальную форму.

Если галогениды сурьмы(III), например, хлорид, получают в водной среде:

$$Sb_2S_3 + 6HCl_{р\text{-}р} = 2SbCl_{3,\ р\text{-}р} + 3H_2S$$

или если безводный $SbCl_3$ растворяют в H_2O, то одновременно с растворением протекает **гидролиз.** При этом в зависимости от кислотности среды, концентрации раствора и температуры продукты гидролиза имеют различный состав. В том, что гидролиз $SbCl_3$ имеет место, легко убедиться, если растворить $SbCl_3$ в воде подкрашенной «нейтральным» лакмусом — раствор становится ярко-красным при добавлении в воду крупинки $SbCl_3$.

Раствор трихлорида сурьмы в концентрированной HCl прозрачен, но при его разбавлении в осадок выпадают продукты гидролиза SbOCl, $Sb_4O_5Cl_2$ и др. Механизм гидролиза связан с процессами деполимеризации: в твердом $SbCl_3$ под воздействием воды разрываются мостиковые (длинные) связи Sb—Cl—Sb и происходит насыщение координационной сферы Sb^{III} за счет H_2O или Cl^- (если $SbCl_3$ растворяют в водном растворе HCl). В последнем случае образуются хлоридные комплексы, состав которых, вероятнее всего, зависит от концентрации HCl)

$$SbCl_3 + 3HCl = H_3[SbCl_6] \text{ или}$$

$$SbCl_3 + HCl + 2H_2O = H_3[SbCl_4(OH)_2] \text{ и т. д.}$$

Если растворение $SbCl_3$ или других тригалогенидов Sb^{III} происходит в слабокислом растворе или просто в воде, особенно при кипячении раствора, преобладает образование оксогалогенидов, например SbOCl:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Состав продуктов гидролиза существенно зависит не только от мольного соотношения $[SbCl_3] : [H_2O]$, но и от того, что дополнительно введено в раствор — HCl или щелочь. Переход от сильнокислой среды к сильно щелочной можно проиллюстрировать следующей схемой:

$$H_3[SbCl_6] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_5(OH)] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_4(OH)_2] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_3(OH)_3] \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl_2(OH)_4] \underset{HCl}{\overset{H_2O(NaOH)}{\rightleftharpoons}} H_3[SbCl(OH)_5]$$

(или $SbOCl \cdot 4H_2O$) $\underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}}$ $H_3[Sb(OH)_6]$ (или $Sb(OH)_3 \cdot 3H_2O$ = $= {}^1/_2[Sb_2O_3 \cdot 9H_2O]$).

Конечно, эта схема условна: на какой-то стадии замещения в координационной сфере сурьмы Cl^- на OH^- происходит образование цепочечных структур, по-видимому, за счет оловых мостиков, превращающихся со временем в оксомостики. В результате продукт гидролиза теряет способность удерживаться в растворе, выпадает осадок в виде оксогалогенидов, например SbOCl или (в общей форме) $Sb_xO_yCl_z$, а на конечной стадии гидролиза, в частности, при добавлении щелочи или при кипячении раствора, в виде $Sb(OH)_3 \cdot aq$, или $Sb_2O_3 \cdot aq$.

Пентагалогениды сурьмы

Исходным веществом для синтеза многих производных Sb^V (кислород-, серосодержащих, МОС и т. д.) являются **пентагалогениды SbX_5.** Их в свою очередь можно получить, непосредственно действуя на металлическую сурьму молекулярным галогеном, например:

$$2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5.$$

Пентахлорид сурьмы представляет собой бледно-желтую, легкоподвижную, дымящую на влажном воздухе жидкость ($T_{пл}$ = 3 °C). Жидкое состояние при обычной температуре, несомненно, указывает на молекулярную структуру $SbCl_5$. Действительно, согласно данным электронографии, $SbCl_5$ в паре и (по данным рентгенографии) в твердом состоянии имеет островную тригонально-бипирамидальную структуру, где у сурьмы КЧ = 5. Такое строение твердого пентагалогенида представляет собой исключение. Обычно пентагалогениды элементов-металлов EX_5 имеют КЧ = 6, 7 и 8, что возможно, если часть атомов галогенов выполняет мостиковую функцию или если реализуется катион-анионное строение EX_5 вследствие аутоионизации, как, например, в случае PCl_5 или PBr_5.

Таким образом, несмотря на большую молярную массу (по сравнению со $SbCl_3$), $SbCl_5$ — жидкое вещество. По-видимому, тип химической связи Sb—Cl в обоих хлоридах различается не существенно. Однако координационная насыщенность сурьмы в $SbCl_5$ достигается за счет «собственных» атомов хлора (в островной структуре, при слабом межмолекулярном взаимодействии), а в $SbCl_3$ — за счет «сшивки» молекул $SbCl_3$ в полимер мостиковыми атомами хлора. Последнее приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию, что обеспечивает твердое состояние $SbCl_3$ при обычной температуре.

Пентахлорид $SbCl_5$ — соединение непрочное, уже при нагревании до 140 °С начинается его распад:

$$SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2.$$

Поэтому для очистки $SbCl_5$ от примесей применяют перегонку в вакууме, что позволяет перевести $SbCl_5$ в пар при значительно более низкой температуре (и поэтому без разложения), чем при перегонке в условиях атмосферного давления.

Пентахлорид $SbCl_5$ обладает свойствами галогенангидрида и при взаимодействии с водой гидролизуется с образованием сурьмяной и соляной кислот:

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4\downarrow + 5HCl.$$

Однако при 0 °С взаимодействие $SbCl_5$ с водой приводит к образованию кристаллогидратов состава $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 5H_2O$ По-видимому, это комплексные соединения, которым можно приписать формулы $H[SbCl_5(OH)] \cdot 3H_2O$ и $H[SbCl_5(OH)] \cdot 4H_2O$ соответственно. Во всяком случае очевидно, что вода в гидратах $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 5H_2O$ играет роль более существенную, чем вода «внешнесферная». Это нужно иметь в виду, когда мы видим на банках с реактивами, содержащими белое кристаллическое вещество, надпись «пентахлорид сурьмы». Ясно, что этот продукт взаимодействия с водой безводного жидкого $SbCl_5$ (со свойствами галогенангидрида) имеет мало общего с кристаллогидратами солей, образованных непостпереходными элементами-металлами.

15.3.2.5. Галогениды висмута

Тригалогениды висмута BiX_3 получают прямым синтезом или из водных растворов. Например, $BiCl_3$ выпадает в виде белого кристаллического осадка при действии на металлический висмут царской водки.

В паре BiX_3 находятся в форме мономерных молекул, структура которых — тригональная пирамида.

Кристаллический триодид висмута построен аналогично триодиду сурьмы (см. разд. 15.3.2.4), но смещение атома Bi к грани октаэдра меньше, чем атома Sb в структуре SbI_3. Трифторид висмута кристаллизуется в ионной структуре типа YF_3 (трехшапочная тригональная призма).

Строение кристаллических BiX_3 (где X = Cl, Br) отличается от соответствующих SbX_3 еще бо́льшим отклонением от молекулярной структуры — $КЧ_{Bi} = 8$, причем разница в коротких (например, для хлорида висмута 2,50 Å) и длинных (3,24—3,36 Å) расстояниях Bi—X существенно меньше, чем в кристаллах SbX_3, и абсолютные расстояния от атома Э до второй группы из пяти ближайших сосе-

дей в BiX_3 короче, чем в SbX_3, хотя связь Bi—X длиннее, чем Sb—X (см. разд. 15.3.2.4.).

Можно сделать вывод, что хлорид висмута(III) находится «на пути» превращения в ионное соединение с большим КЧ (3+5), где разница между внутри- и межмолекулярными контактами будет нивелирована. Если бы в подгруппе мышьяка был еще более тяжелый аналог, чем Bi, его трихлорид, очевидно, не имел бы молекулярной структуры, а был бы подобен ионным трихлоридам, например UCl_3, где в каркасной структуре имеется девять одинаковых связей U—Cl.

Сурьма в этом отношении ближе к фосфору, трихлорид и трибромид которого характеризуются еще большей разницей коротких и длинных связей, благодаря чему и представляют собой в обычных условиях молекулярные жидкости.

Несмотря на «немолекулярный» характер твердых тригалогенидов висмута и их принадлежность к солям, а не к галогенангидридам, эти соединения сильно гидролизуются (даже в сильнокислой среде), например:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl + 2HCl.$$

Высушивание (на воздухе, при комнатной температуре) основного хлорида $Bi(OH)_2Cl$ приводит к образованию оксохлорида BiOCl, а при кипячении раствора $BiCl_3$ выпадает осадок $Bi(OH)_3$ — гидролиз доходит до конца. Основные соли, в том числе основные галогениды $Bi(OH)_2X$, в водных нейтральных растворах полимеризуются, например, установлено образование гексамера $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$.

Уникальная способность солей висмута(III) к гидролизу обусловлена «мягкостью» электронной оболочки висмута, представляющего собой типичный постпереходный элемент Полезно в этом плане сравнить гидролизуемость одинаковых по стехиометрии галогенидов висмута и РЗЭ Ионные радиусы Bi^{3+} (см табл 15 1) и, например, La^{3+} (см табл 3 1) практически одинаковы, КЧ обоих ионов в твердых соединениях высокие (8 и выше) Вместе с тем трихлорид лантана не гидролизуется даже в нейтральной и слабощелочной среде (pH должен превышать 8, чтобы образовались основные соли лантана), а гидролиз тригалогенидов висмута интенсивно протекает даже в сильнокислых средах По-видимому, «мягкий» Bi^{3+} в отличие от «жесткого» La^{3+} сильно поляризует воду, окружающую его в гидратированном ионе, вступает с ней в ковалентное ввзаимодействие, что делает гидратную воду достаточно сильной кислотой Поэтому для превращения такой «подкисленной» воды в ион гидроксила, входящий в состав основных солей висмута, достаточно той очень низкой концентрации ионов OH^-, которой характеризуются кислые и нейтральные водные растворы В аналогичных условиях ион лантана(III), имеющий жесткую электронную оболочку типа благородного газа, не вступает с гидратной водой в ковалентное взаимодействие, сильно ослабляющее связь кислорода в воде с атомами водорода Поэтому гидратная вода в координационной сфере акваиона лантана, связанная только за счет ион-дипольного взаимодействия, не превращается в сильную кислоту, и гидролитический процесс протекает лишь в щелочных средах (см разд 3 3 1 2)

Из **галогенидов Bi^V** известен только **фторид.** Пентафторид BiF_5 — бесцветное кристаллическое вещество ($T_{пл}$ = 154 °C, $T_{кип}$ = 230 °C),

его структура состоит из октаэдров $[BiF_6]$, соединенных вершинами. Пентафторид висмута проявляет свойства сильного фторирующего агента, поскольку при нагревании может генерировать атомы фтора: $BiF_5 = BiF_3 + 2F$. Получают BiF_5 действием на металлический висмут молекулярного фтора (при 500 °С) или трифторида хлора (при 350 °С).

Известны также анионные формы комплексных фторидов Bi^V, например (ЩЭ)$[BiF_6]$.

15.3.3. Водородные соединения и их производные

Главной формой водородных соединений элементов 15-й группы являются тригидриды $ЭH_3$, представляющие собой газообразные при обычных условиях соединения с молекулярной структурой и слабыми межмолекулярными контактами (последнее возможно только в случае ковалентной внутримолекулярной связи). То обстоятельство, что с ростом размеров атомов ковалентная связь становится менее прочной, отражается на термодинамической устойчивости соединений ряда $NH_3—BiH_3$.

Прочность гидридов (табл. 15.7) в ряду $NH_3—BiH_3$ сильно падает. Поэтому существование BiH_3 (висмутин) подвергается сомнению: доказано образование лишь очень малых количеств BiH_3 — с помощью меченых (радиоактивных) атомов.

Неустойчивость BiH_3 обусловлена непрочностью ковалентной связи, которая должна связывать большой атом висмута и маленький атом водорода. Ионная связь $Bi^{3+}—H^-$ или $Bi^{3-}—H^+$ также невозможна из-за неустойчивости гидрид-иона в присутствии трехзарядного катиона Bi^{3+} или из-за неустойчивости иона Bi^{3-}, предполагаемого в гидриде BiH_3, в присутствии такого сильного поляризатора, как протон H^+. Поэтому вместо ионной структуры $[H^+]_3[Э^{3-}]$ следует ожидать образования гидридов с существенно ковалентным типом связи Э—H, которая у тяжелых аналогов азота и фосфора не может быть прочной.

Таблица 15.7 **Свойства гидридов элементов 15-й группы**

Гидрид	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$T_{разл}$, °С
NH_3	−77,8	−33,4	−46,1	400
PH_3	−133,5	−87,5	−9,6	300
AsH_3	−116,3	−62,4	66,4	230
SbH_3	−88	−18,4	145,1	>20
BiH_3	Неустойчив	16,8 (экстраполяция)	277,8	>−45

Аммиак

Аммиак NH_3 —практически самый важный, хотя и не единственный гидрид азота. И аммиак, и соли аммония известны давно (среди солей аммония наибольшее значение имеют хлорид, нитрат, сульфат, карбонат, фосфат).

Названия «аммиак» и «аммоний» идут из глубокой древности В Древнем Египте был храм бога Аммона, куда на религиозные праздники тысячами стекались богомольцы Они приезжали на верблюдах, ослах и т д Поэтому в окрестностях этого храма почва переполнялась органическими остатками, которые, разлагаясь, давали соли аммония карбонат, хлорид Египетские жрецы первыми выделили из почвы эти белые кристаллические вещества, которые и были названы «солями Аммона» Отсюда пошло название «аммоний» Из солей аммония затем был получен аммиак — его название таким образом произошло от того же корня

Аммиак образуется по реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

в результате возникновения трех ковалентных связей между атомом азота и тремя атомами водорода (МВС) (рис. 15.6).

Устойчивое состояние атома азота в молекуле аммиака достигается путем размещения на sp^3-гибридизованных атомных орбиталях азота трех дополнительных электронов, принадлежащих трем атомам водорода.

Молекула аммиака представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине и тремя атомами водорода в основании. Причиной такого пространственного распределения связей в молекуле аммиака является присутствие на одной из sp^3-гибридизованных орбиталей атома азота электронной пары, которая оказывает отталкивающее действие на связи N—H. Взаимное отталкивание вызывает распределение четырех внешних электронных пар, окружающих атом азота в аммиаке, в соответствии с примерно тетраэдрической симметрией (угол между связями H—N—H составляет ~107°).

Присутствие на одной из sp^3-гибридизованных орбиталей атома азота в аммиаке не участвующего в образовании химической

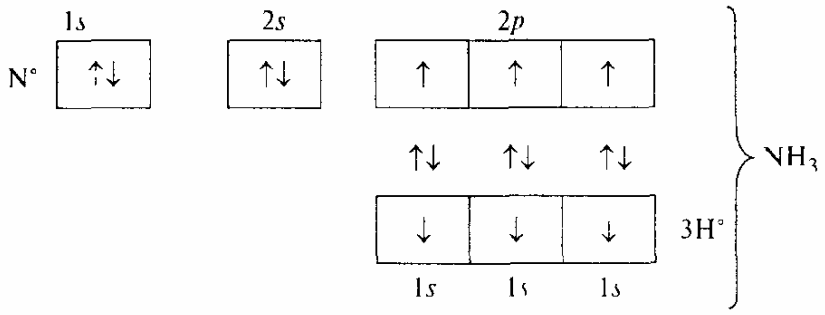
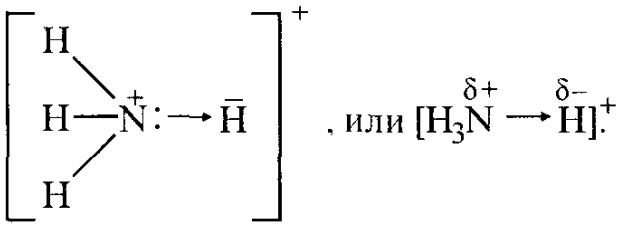


Рис. 15.6. Электронное строение аммиака по МВС

связи электронного дублета приводит к важным последствиям: азот в аммиаке проявляет «нуклеофильные» свойства — стремление присоединять атомы или ионы, испытывающие дефицит электронов (обладающие «электрофильными» свойствами).

Можно объяснить геометрию молекулы аммиака и без понятия гибридизации (как это сделано для молекулы воды в разд. 1.3.1.1). Считают, что связи N—H образованы за счет перекрывания 2*p*-орбиталей азота, расположенных под углом 90°, и 1*s*-орбиталей водорода. Вследствие большой разницы в электроотрицательностях азота и водорода электронная плотность связи N—H смещена к азоту, а на атоме водорода возникает положительный заряд δ+. Отталкивание близко расположенных атомов водорода друг от друга приводит к увеличению угла H—N—H до 107°.

Рассмотрим взаимодействие NH_3 с протонами. Присоединяясь к аммиаку, протоны образуют ион аммония NH_4^+. Связь между атомом азота аммиака и четвертым атомом водорода в ионе аммония является донорно-акцепторной. Поэтому строение иона аммония можно выразить формулой



Однако после образования иона аммония атомы водорода уже неразличимы — ион NH_4^+ представляет собой тетраэдр, длина связей N—H в котором (1,03 Å) чуть больше, чем в NH_3 (1,015 Å).

Электронодонорные свойства аммиака проявляются и в его способности образовывать КС с катионами большинства элементов-металлов. Наибольшей прочностью отличаются **аммиакаты** переходных элементов, которые могут предоставить вакантные *d*-орбитали для заполнения их электронами азота аммиака. К числу таких координационных соединений относятся, например, комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Катионы элементов-металлов, не имеющие *d*-орбиталей, способных принять неподеленные электронные пары азота молекул аммиака, также образуют аммиакаты. Однако они очень неустойчивы и поэтому их синтезируют в условиях, обеспечивающих отсутствие конкуренции со стороны других электронодонорных лигандов (H_2O, спиртов и др.). К числу таких неустойчивых аммиакатов, существующих за счет ион-дипольного взаимодействия, относятся производные солей ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ. Например, выделены индивидуальные аммиакаты $[Na(NH_3)_4I]$, $CaCl_2 \cdot NH_3$, $Ca(NH_3)_6$ и др.

Аммиак — это бесцветный газ, в 1,7 раза легче воздуха (см. табл. 15.7). Критическая температура 132,3 °С, критическое давление 112,2 атм. Поэтому NH_3 можно превратить в жидкое состояние

действием высокого давления (прямым сжатием) без предварительного охлаждения, подвергая компрессии газообразный аммиак при обычной температуре, а также сильным охлаждением при нормальном давлении.

Аммиак по своим физическим и химическим свойствам сильно отличается от молекулярного азота: он легко сжижается, значительно более реакционноспособен. Это объясняется полярностью молекулы аммиака — дипольный момент равен 1,47D (особенно по сравнению с неполярным молекулярным азотом). Кроме того, химическая связь в молекуле NH_3 совсем не такая прочная, как в N_2, что также обеспечивает высокую реакционную способность аммиака. Энтальпия образования (см. табл. 15.7) NH_3 из азота и водорода:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

гораздо выше энтальпии образования N_2 (см. разд. 15.2.1).

Отрицательная энтальпия реакции синтеза аммиака означает, в соответствии с принципом Ле Шателье, что при повышении температуры NH_3 будет разлагаться на N_2 и H_2, а понижение температуры будет сдвигать равновесие в сторону образования аммиака. Из уравнения реакции синтеза NH_3 следует, что повышение давления в системе способствует, тоже в соответствии с принципом Ле Шателье, повышению выхода аммиака; действительно, число молей и соответственно давление продукта реакции (NH_3) меньше, чем числа молей исходных компонентов и создаваемое ими давление. Следовательно, *синтез аммиака нужно проводить при пониженной температуре и повышенном давлении,* чтобы выход NH_3 был достаточно высоким.

В действительности **аммиак получают** (метод Габера) при 400—500 °С и давлении 150—300 атм. Вопреки рекомендациям, следующим из принципа Ле Шателье, *используется повышенная температура, что необходимо для ускорения достижения равновесия.*

Для той же цели применяют катализатор, чаще всего специально приготовленное металлическое железо с очень большой поверхностью, к которому добавляют активирующие добавки оксидов K, Al и др. При очень высоком давлении (>2000 атм) равновесие в системе водород—азот—аммиак устанавливается достаточно быстро и в отсутствие катализатора. В этих условиях использование катализаторов становится излишним.

Будучи соединением с полярной связью, аммиак очень хорошо растворим в воде (при 16°С и давлении 1 атм растворяется около 800 объемов NH_3 в 1 объеме H_2O), в отличие от плохо растворимого неполярного азота. Растворяясь в воде, аммиак с ней взаимодействует, образуя гидраты состава $xNH_3 \cdot yH_2O$. При низкой температуре выделены сольваты $2NH_3 \cdot H_2O$ ($T_{пл} = -78$ °С) и $NH_3 \cdot H_2O$

($T_{пл}$ = −77 °C), содержащие цепи $(H_2O)_n$, сшитые молекулами NH_3 в трехмерную сетку водородными связями, а также $NH_3 \cdot 2H_2O$ ($T_{пл}$ = −97°C), в структуре которого молекулы воды разупорядочены.

Эффектно выглядит опыт по растворению NH_3 в H_2O, поставленный следующим образом Два баллона, помещенные один над другим и соединенные друг с другом трубкой, заполняются нижний — водой, к которой добавлен фенолфталеин, верхний — газообразным NH_3 Если открыть кран, соединяющий баллоны, и «вогнать» в верхний сосуд каплю воды из нижнего баллона, реакция взаимодействия NH_3 и H_2O начинает идти с большой скоростью В верхнем сосуде из-за растворения NH_3 в H_2O образуется разреженное пространство, вода из нижнего сосуда с большой скоростью фонтаном поступает в верхний баллон При этом раствор аммиака в воде окрашивается в малиново-красный цвет (раствор аммиака в воде проявляет основные свойства)

Причиной появления щелочной среды в водном растворе аммиака является образование в воде «гидроксида аммония» за счет возникновения донорно-акцепторной связи атома азота с протоном из воды:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Это обратимая реакция, на холоду она идет слева направо, при нагревании в открытом сосуде — справа налево. Концентрированные водные растворы NH_3 (обычно это 25%-е растворы) используют для получения газообразного аммиака при нагревании.

Другой способ получения газообразного (и в значительной мере осушенного) NH_3 из его раствора заключается в том, что концентрированный водный раствор аммиака по каплям вводят в сосуд с твердой гранулированной щелочью, например KOH. Щелочь, растворяясь в капле раствора NH_3, резко повышает в нем концентрацию ионов OH^-. Это приводит к сдвигу равновесия реакции взаимодействия NH_3 с H_2O влево (в соответствии с законом действующих масс). В результате из раствора высвобождается аммиак, газообразный и осушенный избытком щелочи, которая проявляет свойства осушителя из-за своей гигроскопичности.

Кроме этого, аммиак в лаборатории можно получить при нагревании смеси твердых хлорида аммония и гидроксида кальция:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow.$$

Аммиак проявляет **восстановительные свойства**. На воздухе при обычных условиях газообразный аммиак и его растворы вполне устойчивы. Однако в атмосфере кислорода и при повышенной температуре аммиак горит.

Для демонстрации этого процесса в две концентрические трубки подают ток паров NH_3 (по внутренней трубке) и ток O_2 (по наружной трубке). При поджигании паров аммиака он интенсивно горит в кислороде, превращаясь в воду и молекулярный азот:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O.$$

По всей вероятности, горению аммиака в кислороде предшествует термическая диссоциация:

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2.$$

Образовавшийся при этом водород, соединяясь с кислородом, дает воду, а азот уходит из сферы реакции в форме N_2.

Если окисление аммиака производить в более мягких условиях и в присутствии катализатора, то продукты окисления имеют иной состав. Особенно важной в практическом отношении является реакция «мягкого» окисления NH_3 на платиновом катализаторе.

Нагретая на пламени газовой горелки платиновая проволока, внесенная в колбу, содержащую пары аммиака и воздух, «самораскаливается», а колба постепенно заполняется бурыми парами NO_2. Протекают реакции:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O, \qquad 2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Это — важнейший в промышленном отношении процесс. Его осуществляют обычно таким образом, чтобы реакционная смесь (NH_3+O_2) не соприкасалась слишком долго с платиновой сеткой-катализатором. Для этого продувают смесь реагирующих газов через катализатор. В этих условиях реакция окисления NH_3 протекает не до N_2, а до оксида азота NO, который превращают сначала в NO_2, а затем в азотную кислоту.

На платинированном асбесте (как катализаторе) идет и другая реакция, также практически важная:

$$2NH_3 + 2O_2 = NH_4NO_3 + H_2O.$$

Аммиак окисляется не только под действием кислорода, но и при взаимодействии с рядом других реагентов. Например:

$$3CuO + 2NH_3 \overset{t^\circ}{=} 3Cu + 3H_2O + N_2, \; 2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl,$$

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr.$$

При нагревании с металлами аммиак образует **нитриды,** например:

$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2.$$

Гидроксид аммония

Гидратированный аммиак часто называют гидроксидом аммония. Константа равновесия приведенной выше реакции взаимо-

действия аммиака с водой $K_{равн} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$ для 25 °С составляет $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, что сравнимо с константой диссоциации уксусной кислоты (которую считают слабой кислотой) в водных растворах при тех же условиях ($1{,}7 \cdot 10^{-5}$). С этой точки зрения гидроксид аммония, а точнее, гидратированный аммиак $xNH_3 \cdot yH_2O$, принадлежит к числу **слабых оснований** — водные растворы аммиака содержат относительно низкую концентрацию ионов гидроксила.

Есть и другой подход к этой проблеме. Доказано, что недиссоциированных молекул NH_4OH в водных растворах нет, поскольку NH_4OH полностью, как **сильный электролит**, диссоциирует на ионы. В этом отношении раствор гидроксида аммония аналогичен раствору KOH, т. е. сильного основания. Сходства свойств NH_4OH, с одной стороны, и KOH — с другой, следовало ожидать, так как радиус иона NH_4^+ (1,43 Å) близок к радиусам ионов K^+ (1,38 Å) и Rb^+ (1,52 Å). Причина того, что растворы гидроксида аммония содержат значительно меньшую концентрацию OH^-, чем, например, растворы KOH сходной концентрации, состоит в сильном сдвиге влево приведенного выше равновесия взаимодействия NH_3 с H_2O.

Несмотря на возможность получения концентрированных растворов аммиака в воде, *нельзя достичь в нем высокой концентрации* $[OH^-]$, *так как почти весь аммиак в нем находится в форме* $xNH_3 \cdot yH_2O$, *а не в форме ионов* NH_4^+ *и* OH^- Поэтому, хотя сам по себе гидроксид аммония NH_4OH — основание сильное, концентрация гидроксид-ионов в его водных растворах мала

В последнее время при написании уравнений реакций (в молекулярной форме) с участием водных растворов аммиака избегают написания формулы NH_4OH на том основании, что таких молекул в водных растворах «не существует». Однако при написании уравнений реакций в молекулярной форме используют, например, такие формулы, как NaOH, KCl и т. д. Вместе с тем хорошо известно, что и эти соединения, будучи сильными электролитами, в водных растворах также не существуют в недиссоциированной форме. Следовательно, условность написания в молекулярной форме реакций с участием водных растворов сильных электролитов позволяет использовать формулу NH_4OH.

Связывание ионов OH^- в присутствии ионов NH_4^+, сопровождающееся образованием гидратов аммиака того или иного состава ($xNH_3 \cdot yH_2O$), является «движущей силой» реакций гидролиза, протекающих в водных растворах солей аммония. Например, раствор хлорида аммония в соответствии с реакцией гидролиза

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

имеет кислую реакцию (1%-й раствор NH_4Cl характеризуется значением pH ≈ 4,5).

Производными гидроксида аммония можно считать **четвертичные аммониевые основания — гидроксиды тетраалкиламмония $[R_4N]OH$**, где R — алкил, сопоставимые по силе с гидроксидом цезия.

Жидкий аммиак

Вода и аммиак близки по свойствам. Это гидриды двух элементов-неметаллов — кислорода и азота, характеризующихся высо-

кой электроотрицательностью. В связи с этим молекулы аммиака, как и молекулы воды (см. разд. 1.3.1.1), склонны к ассоциации вследствие их полярности и способности образовывать водородные связи. Однако процесс ассоциации молекул в **жидком аммиаке** протекает в меньшей степени, чем в жидкой воде, коэффициент *n* в формуле ассоциата $(NH_3)_n$, как правило, не превышает 2, т. е. образуются главным образом димеры. Диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака ($\varepsilon = 22$) значительно ниже, чем у воды ($\varepsilon = 81$), что указывает на его меньшую полярность.

Димеры $(NH_3)_2$, существующие в жидком аммиаке, склонны к диссоциации:

$$(NH_3)_2 \rightleftarrows NH_2^- + NH_4^+, \; K_{\text{равн}} = 10^{-33}.$$

При этом образуются однозарядные амидо- и аммонийные группы [сравните с реакцией $(H_2O)_2 \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$]. Присутствие ионов NH_2^- и NH_4^+ в жидком аммиаке обусловливает его электропроводность, хотя благодаря низкой константе равновесия диссоциации $(NH_3)_2$ она невелика, для ее обнаружения необходимы очень чувствительные приборы.

Поскольку жидкий аммиак имеет все свойства полярных жидкостей, он способен растворять многие соли. Соотношение растворимостей различных солей в воде и жидком аммиаке часто бывает обратным. Например, в воде лучше растворяется $CaCl_2$, чем NaCl, а в жидком аммиаке, напротив, лучше растворяется NaCl, чем $CaCl_2$.

В жидком аммиаке растворимы не только соли, но и активные металлы, такие как натрий и другие ЩМ, а также ЩЗМ. Чтобы убедиться в этом экспериментально, нужно приготовить жидкий аммиак, например, пропуская ток газообразного NH_3 через змеевик, охлаждаемый жидким азотом или смесью ацетона с твердым CO_2. Сжижение аммиака происходит легко. *Жидкий аммиак — легкоподвижная бесцветная жидкость.*

Для испытания электропроводности жидкого аммиака (до растворения в нем активного металла) следует опустить в него электроды, соединенные в цепь с лампочкой накаливания и источником тока. Контрольная лампочка при этом не загорается (то же наблюдается и в случае чистой воды, электропроводность которой также очень мала)

Если растворить в жидком аммиаке кусочек металлического натрия, появляется ярко-синяя, с металлическим блеском, окраска раствора, обусловленная частичной диссоциацией металлического натрия с образованием сольватированных ионов Na^+ и сольватированных электронов

$$Na_{\text{тв}} + nNH_3 \rightleftarrows Na^+ \cdot (n - x)NH_3 + e^- \cdot xNH_3$$

При погружении в аммиачный раствор натрия электродов соединенная с ними контрольная лампочка ярко вспыхивает, что доказывает электропроводность полученного раствора

Растворение натрия в жидком NH_3 — один из первых процессов, изучение которого позволило обнаружить «свободные» электроны в растворе. Конечно, это относительная свобода. На самом деле электроны, потерянные натрием при растворении, сольватируются растворителем.

Сейчас в радиационной химии большое внимание уделяется изучению «гидратированных электронов» в связи с радиолизом воды при работе АЭС. Водные растворы, содержащие гидратированные электроны $e^- \cdot H_2O$, как и аммиачный раствор натрия, окрашены в синий цвет.

Соли аммония

Как уже упоминалось, *одно из важнейших свойств аммиака состоит в его способности образовывать соли аммония.* Эти соли обладают всеми свойствами ионных соединений. Как правило, соли аммония и калия изоструктурны, поскольку ионы NH_4^+ и K^+ имеют очень близкие радиусы. Однако в ряде случаев наблюдаются отклонения, связанные, во-первых, со способностью иона аммония участвовать в образовании водородных связей, и, во-вторых, с летучестью аммиака. В частности, способность ионов NH_4^+ давать водородные связи с водой и другими кислородсодержащими реагентами, а также с соединениями, включающими другие электроотрицательные элементы, обусловливает иногда своеобразие получающихся кристаллических структур. Так, в структурах KHF_2 и NH_4HF_2 анионы ориентированы различным образом: в первом случае каждый ион калия окружен на одинаковом расстоянии восемью соседними анионами F^-, во втором — катионы аммония имеют лишь по 4 ближайших соседних иона F^- и еще 4 на более далеких расстояниях. Такое различие приписывают образованию связей $N\cdots H{-}F$.

Отличительной особенностью солей аммония по сравнению с солями ЩЭ является их низкая термическая устойчивость и летучесть ряда солей.

Особенно часто химики сталкиваются с образованием хлорида аммония в газовой фазе Если в химической лаборатории недостаточно хорошо работают вытяжные устройства, часто вся химическая посуда и аппаратура бывает покрыта слоем NH_4Cl Хотя NH_4Cl летуч, не это его свойство объясняет присутствие NH_4Cl в атмосфере химических лабораторий, а взаимодействие паров HCl и NH_3, образующих NH_4Cl, кристаллизующийся на любой твердой поверхности

При повышенной температуре хлорид аммония обратимо диссоциирует:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl,$$

давая летучие продукты NH_3 и HCl, которые, покинув зону высоких температур, вновь взаимодействуют с образованием NH_4Cl. Таким образом, хотя NH_4Cl сублимируется и это легко показать

экспериментально, возгонка NH_4Cl не является собственно возгонкой — это обратимая химическая реакция разложения и синтеза. Так же, как NH_4Cl, ведут себя аммонийные соли других галогеноводородных кислот. Их термическая устойчивость уменьшается от иодида к фториду.

Можно продемонстрировать, как легко хлорид аммония образуется из газовой фазы В одну фарфоровую чашечку наливают раствор NH_3, в другую — $HCl_{конц}$ Помещают чашечки с растворами под стеклянный колпак В другом опыте наполняют один цилиндр газообразным NH_3, другой — газообразным HCl и соединяют их отверстиями. В обоих случаях образуется интенсивный белый «дым» NH_4Cl, а на стенках стеклянного колпака и цилиндров видны сростки кристаллов Цилиндры «прирастают» друг к другу пришлифованными краями, так как в результате взаимодействия

$$NH_{3\ г} + HCl_{\ г} = NH_4Cl_{тв}$$

в реакционном пространстве возникает вакуум

Реакции термического разложения солей аммония протекают по тому или иному пути в зависимости от того, летуча ли кислота, образовавшая соль аммония, и является ли она окислителем, способным перевести азот аммиака в более высокую степень окисления.

Реакция разложения **карбоната аммония**:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

протекает уже при обычных условиях. Поэтому неплотно закрытая банка, в которой хранится $(NH_4)_2CO_3$, уже через несколько суток может оказаться пустой — карбонат аммония «исчезнет» вследствие еще большей летучести продуктов его диссоциации, чем у NH_4Cl, для «исчезновения» которого нужно было нагревание. При незначительном нагревании проходит разложение гидрокарбоната аммония:

$$NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_3 + H_2O + CO_2.$$

Не сопровождается окислительными реакциями и термолиз фосфатов аммония:

$$(NH_4)_2HPO_4 = 2NH_3 + HPO_3 + H_2O,$$
$$NH_4H_2PO_4 = NH_3 + HPO_3 + H_2O.$$

Окислительно-восстановительное взаимодействие характерно для термолиза солей аммония окисляющих кислот, например:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O,$$
$$\left.\begin{array}{l}(NH_4)_2SO_4 = NH_3 + NH_4HSO_4,\\ 3NH_4HSO_4 = N_2 + NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O,\end{array}\right\}$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O, \qquad NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Последние две реакции используют для лабораторного получения N_2O и N_2 соответственно.

Широко применяют в химической практике соли четвертичных аммониевых оснований — **соли тетраалкиламмония R_4NX**. Их используют, например, когда необходимо исключить гидролиз или поддерживать определенную ионную силу раствора, а также ослабить влияние катиона на анион при синтезе малоустойчивых соединений.

Нитриды

Бинарные соединения различных элементов с азотом (нитриды) можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в аммиаке на атомы этих элементов. Продуктами неполного замещения являются амиды, например $NaNH_2$, $Be(NH_2)_2$, и имиды, например Li_2NH. Нитриды классифицируют на следующие группы:

1) ковалентные (соединения элементов-неметаллов, например, C_2N_2, P_3N_5, As_4N_4, S_2N_2 и S_4N_4);

2) солеобразные (с преобладающе ионным характером связи N—M). Их образуют литий, элементы 2-й, 11-й и 12-й групп ПС (Li_3N, Mg_3N_2, Ca_3N_2, Cu_3N, Zn_3N_2 и др.). Водой они гидролизуются с выделением аммиака;

3) ковалентные алмазоподобные (соединения элементов 13-й группы ПС состава ЭN, изоэлектронные графиту, алмазу, карборунду и т. д., а также Si_3N_4 и Ge_3N_4). Они устойчивы к нагреванию и действию кислот;

4) металлоподобные, в которых атомы азота занимают пустоты в кристаллических структурах металлов (TiN, CrN, Cr_2N, Fe_4N и др.). Они тугоплавки, очень тверды и химически инертны.

Нитриды получают, в основном, действием на металлы азота или аммиака (часто при высокой температуре) и термолизом амидов металлов:

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2,\ 3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{900\ ^\circ C} Mg_3N_2 + 3H_2,$$

$$3Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4NH_3.$$

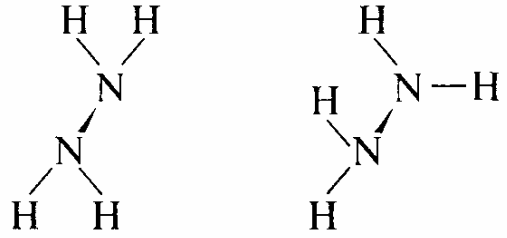
Нитриды являются ценными веществами для изготовления полупроводниковых материалов, катализаторов, тиглей и др.

Гидразин. Гидроксиламин

К числу водородных соединений **(гидридов) азота** относятся такие важные для неорганической и органической химии соединения, как гидразин и гидроксиламин.

Гидразин NH_2NH_2 (или N_2H_4) формально можно рассматривать как продукт замещения одного из атомов водорода молекулы аммиака на амидогруппу NH_2. Таким образом, хотя степень окисления азота в гидразине равна −2, состояние азота в гидразине и в аммиаке сходно — в обоих случаях атомы азота образуют три ковалентные одинарные связи.

По строению гидразин сходен с пероксидом водорода (так называемая ***гош*-форма**, угол поворота относительно «заслоненной формы» 90—95°):



транс-форма *гош*-форма

Более симметрично построенная ***транс*-форма** считается маловероятной, поскольку гидразин имеет дипольный момент (1,85Д), который не может проявляться у симметрично построенной *транс*-формы гидразина.

Безводный гидразин представляет собой бесцветную дымящую жидкость ($T_{пл} = 2$ °C, $T_{кип} = 114$ °C). Высокая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_0^{25\,°C} = 52$) делает гидразин сильно ионизирующим растворителем

Гидразин термодинамически неустойчив: $\Delta_f H°_{298} = 50{,}6$ кДж/моль. В связи с этим N_2H_4. а также его алкильные производные представляют собой эффективное ракетное топливо:

$$N_{2}H_{4,\,ж} + O_{2,\,г} = N_{2,\,г} + 2H_2O_{\,ж}\,,\ \Delta_r H°_{298} = -621{,}5\ \text{кДж}.$$

При нагревании гидразин разлагается:

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2.$$

Благодаря наличию неподеленных пар электронов у атома азота гидразин проявляет **слабые основные свойства**:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^- \qquad K_b^{I} = 8{,}5 \cdot 10^{-7};$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad K_b^{II} = 8{,}9 \cdot 10^{-16}.$$

Гидразин слабее как основание, чем аммиак, поскольку в молекуле NH_3 три атома водорода смещают свою электронную плотность к атому азота, а в молекуле N_2H_4 таких атомов только два. Как и аммиак, гидразин может быть лигандом в КС.

В ионе $N_2H_6^{2+}$ электростатическое отталкивание двух протонов очень велико, и это является главной причиной резкого раз-

личия в значениях первой и второй последовательных констант протонирования гидразина.

В образующихся при протонировании гидразина катионах $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{2+}$ содержатся один или два атома азота с КЧ = 4 соответственно, что делает состояние азота аналогичным его состоянию в ионе NH_4^+ и его производных — четвертичных аммониевых основаниях.

Обычными **солями гидразиния** являются хлорид и сульфат гидразина [$(N_2H_5^+)Cl$, $(N_2H_6^{2+})Cl_2$, $(N_2H_5^+)_2SO_4$, $(N_2H_6^{2+})SO_4$, $(N_2H_6^{2+})(HSO_4)_2$]. Сульфат гидразина плохо растворяется в холодной воде (~3 г в 100 г H_2O при 22 °С), но хорошо в горячей, диссоциируя при этом на ионы. Соли гидразиния, содержащие анионы кислот-окислителей, таких как HNO_3, $HClO_4$ и др., чрезвычайно неустойчивы из-за протекающей внутримолекулярной реакции самоокисления-самовосстановления. При этом азот, как правило, переходит в состояние N_2.

Примером реакций, в которые гидразин вступает как **восстановитель**, может быть реакция горения N_2H_4 в кислороде, приведенная выше, а также его взаимодействие с иодом в щелочной среде (в форме иодата) и гидроксидом меди(II):

$$3N_2H_4 + 2KIO_3 = 3N_2\uparrow + 2KI + 6H_2O,$$

$$4Cu(OH)_2 + N_2H_4 = N_2\uparrow + 2Cu_2O\downarrow + 6H_2O.$$

Восстановительные свойства по отношению к галогенам гидразин проявляет не только в щелочных, но и в кислых водных растворах, например:

$$N_2H_4 + 2I_2 = 4HI + N_2.$$

По отношению к сильным восстановителям гидразин способен проявлять и **окислительные свойства**. Так, при добавлении хлорида гидразина к водному раствору хлорида титана(III) фиолетового цвета наблюдается обесцвечивание раствора из-за окисления титана(III) до неокрашенного соединения титана(IV):

$$2Ti^{3+} + N_2H_6^{2+} + 2H^+ + 12Cl^- = 2NH_4^+ + 2[TiCl_6]^{2-}$$

Гидразин **получают** обычно действием на водный раствор аммиака гипохлорита натрия:

$$NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O.$$

Источником аммиака может быть мочевина (карбамид):

$$(NH_2)_2CO + 2NaOH = Na_2CO_3 + 2NH_3\uparrow.$$

Для увеличения выхода гидразина (до ~70% от теоретического) в реакционную смесь рекомендуется добавлять желатин или какое-либо другое клееподобное вещество, способное связывать примесные катионы металлов M^{n+}, катализирующих разложение гидразина. Безводный гидразин получают перегонкой полученного водного раствора над щелочью.

Другой способ состоит в осаждении из полученного раствора осадка кристаллического сульфата гидразина по реакции

$$N_2H_4 + H_2SO_4 = (N_2H_6)SO_4$$

с последующим разрушением сульфата гидразина жидким аммиаком (или твердым гидроксидом калия). При этом образуется кристаллический сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, а высвободившийся гидразин и избыток аммиака разделяют перегонкой (в случае KOH образуется сульфат калия, а N_2H_4 отгоняют в токе азота).

Гидразин как сильный восстановитель незаменим в технологии и в исследовательских работах химиков-синтетиков. На химическую активность гидразина, в том числе как восстановителя, большое влияние оказывают его нуклеофильные свойства.

Гидроксиламин NH_2OH по аналогии с гидразином можно представить в качестве производного аммиака. В данном случае один атом водорода NH_3 замещается на группу $-OH$. Степень окисления азота в гидроксиламине составляет -1.

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество, $T_{пл}$ = = 33 °C, легко разлагающееся (особенно в щелочной среде) в результате реакции самоокисления-самовосстановления:

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O.$$

Поэтому гидроксиламин хранят во льду. Продукты взаимодействия NH_2OH с минеральными кислотами сходны с солями аммония: $(NH_3OH^+)Cl$; $(NH_3OH^+)_2SO_4$ и др. Такие соли вполне устойчивы, хорошо кристаллизуются из водных растворов.

Как и в гидразине, азот гидроксиламина способен за счет неподеленной электронной пары проявлять **свойства основания** (присоединять протоны в кислых средах) и **свойства донора электронов** (т. е. быть лигандом) по отношению к ионам элементов-металлов со свойствами акцепторов электронов (кислоты Льюиса). Однако эти свойства гидроксиламина выражены слабее, чем у аммиака и гидразина:

$$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^-,\ K_b = 6{,}6 \cdot 10^{-9}.$$

Это объясняется существенно большей (по сравнению с атомом H в аммиаке) электроотрицательностью группы $-OH$, замещающей в гидроксиламине один из атомов водорода аммиака.

Как и гидразин, гидроксиламин может быть и окислителем, и восстановителем. Например, гидроксиламин **восстанавливает** иод по реакции

$$2NH_2OH + I_2 = N_2 + 2H_2O + 2HI.$$

С сильными восстановителями гидроксиламин взаимодействует как **окислитель**, например, он окисляет соли Ti^{III} и Fe^{II}:

$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Гидроксиламин **получают** восстановлением нитратов, нитритов, NO_2 или HNO_3 сернистым газом или электрохимически:

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e^- = NH_2OH + 2H_2O.$$

(электрохимическое восстановление)

Один из способов синтеза хлорида гидроксиламина включает следующие стадии:

1) добавление раствора гидросульфита натрия к охлажденному раствору нитрита натрия с последующим разбавлением смеси водой и нагреванием до кипения

$$2NaHSO_3 + NaNO_2 = HON(SO_3Na)_2 + NaOH,$$

$$HON(SO_3Na)_2 + 2H_2O = (NH_3OH)HSO_4 + Na_2SO_4;$$

2) осаждение сульфат-ионов хлоридом бария и отделение сульфата бария фильтрованием

$$(NH_3OH)HSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + (NH_3OH)Cl + HCl;$$

3) выпаривание раствора досуха и экстракция хлорида гидроксиламина этанолом

Азотистоводородная кислота и азиды

Азотистоводородная кислота HN_3 может быть отнесена к числу водородных соединений азота, хотя она ни формально, ни по существу не является производной от аммиака (в отличие от гидразина и гидроксиламина).

В водных растворах HN_3 проявляет свойства слабой кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), по силе сравнимой с уксусной.

HN_3 является сильным окислителем, похожим на HNO_3. Реагирует с металлами, образуя **соли — азиды**:

$$Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3.$$

Смесь HN_3 и HCl действует подобно «царской водке», растворяет платину:

$$Pt + 6HCl + 2HN_3 = 2N_2 + (NH_4)_2[PtCl_6].$$

Азиды переходных и постпереходных элементов-металлов взрывчаты, азиды ЩЭ и ЩЗЭ при нагревании выше 300 °С разлагаются без взрыва:

$$2NaN_{3(тв)} = 2Na_{(ж)} + 3N_{2(г)}.$$

Азиды по свойствам сходны с галогенидами (так называемые псевдогалогениды), хотя сам «псевдогалоген» $(N_3)_2$ не получен.

Согласно МВС строение азид-иона передает резонанс трех структур:

В линейном азид-ионе оба расстояния N—N одинаковы (1,16 Å), тогда как в структуре кислоты HN_3 расстояние между протонированным и серединным азотом длиннее (1,24 Å), чем между концевым и серединным (1,13 Å). Молекула HN_3 имеет угловую форму (угол HNN = 109°).

Водные растворы HN_3 **получают,** окисляя соли гидразиния азотистой кислотой:

$$N_2H_5^+ + HNO_2 = HN_3 + H^+ + H_2O.$$

Натриевую соль азотистоводородной кислоты — **азид натрия** получают, окисляя амид натрия (в твердой фазе или расплаве) нитратом натрия или N_2O:

$$3NaNH_2 + NaNO_3 \xrightarrow{175\ °C} NaN_3 + 3NaOH + NH_3,$$

$$2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{190\ °C} NaN_3 + NaOH + NH_3$$

Азиды ЩЭ и органические производные (RN_3) используют в органическом синтезе. Азид свинца применяют как детонатор.

15.3.3.2. Водородные соединения фосфора и их производные

Существует большое число водородных соединений фосфора. Наиболее изучены PH_3 (фосфин), а также «жидкий» P_2H_4 и «твердый» P_4H_2 фосфороводород. Гидриды фосфора по свойствам и строению сильно отличаются от водородных соединений азота.

Фосфин

Фосфин PH_3 представляет собой (см. табл. 15.7) бесцветный газ с неприятным запахом. Это сильный яд, что служит серьезным препятствием для его практического использования.

Фосфин значительно более легкоплавок и летуч, чем его стехиометрический аналог аммиак. Растворимость PH_3 в полярных растворителях (0,3 объема PH_3 на 1 объем H_2O) также значительно отличается от растворимости NH_3 (800 объемов NH_3 на 1 объем H_2O). Растворы PH_3 в воде *не обнаруживают щелочной реакции*, в отличие от растворов NH_3. Эти принципиальные различия в свойствах PH_3 и NH_3 обусловлены их неодинаковым строением.

Атом фосфора крупнее, чем атом азота (см. табл.15.1), поэтому прочность ковалентной связи P—H меньше, чем N—H, а длина связи P—H (1,42 Å) соответственно значительно больше, чем длина связи N—H (1,014 Å). В то же время полярность молекулы NH_3 (дипольный момент 1,47Д) существенно превышает полярность фосфина (дипольный момент 0,55Д). Это объясняется отсутствием в PH_3 sp^3-гибридизации, характерной для NH_3.

В фосфине углы H—P—H равны 93,5°, т. е. близки к 90°, что говорит об использовании только *p*-орбиталей атома фосфора при образовании связей P—H, т. е. об отсутствии sp^3-гибридизации. Следовательно, неподеленная пара электронов ($3s^2$) у фосфора в PH_3 располагается на «чистой» *s*-орбитали, имеет сферическую симметрию. Такое строение фосфина чрезвычайно затрудняет образование донорно-акцепторных связей с участием PH_3 как донора электронов. Именно затрудненная sp^3-гибридизация орбиталей атома фосфора, таким образом, обусловливает малое значение дипольного момента, слабость донорных свойств фосфина и, соответственно, его слабо выраженные основные свойства.

Аномальное соотношение величин температур плавления и кипения PH_3 и NH_3 (см. табл.15.7) связано с разной структурой этих молекул и проистекающей отсюда неодинаковой способностью PH_3 и NH_3 полимеризоваться за счет водородных связей: протоны одной молекулы аммиака взаимодействуют с неподеленной парой электронов азота другой молекулы аммиака, образуя димер $(NH_3)_2$. Фосфин не обладает способностью образовывать водородные связи, главным образом из-за того, что неподеленная пара электронов находится на сферической *s*-орбитали. Другой причиной отсутствия полимеризации является практически неполярный характер связей P—H (из-за близости электроотрицательности фосфора и водорода).

Фосфин — более **сильный восстановитель**, чем аммиак: например, он горит в кислороде уже при обычной температуре (без поджигания):

$$PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O.$$

Фосфин **образуется** при взаимодействии $P_{бел}$ со щелочью при нагревании:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2.$$

При этом наряду с PH_3 получается соль фосфорноватистой кислоты (гипофосфит). Соприкасаясь с воздухом, фосфин, не успевший остыть, самовоспламеняется, что вызвано примесью низших гидридов фосфора.

Иногда PH_3 получают из фосфидов активных элементов-металлов:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 2PH_3 + 3CaCl_2$$

Фосфин **применяют** при получении фосфорорганических соединений (см. разд. 15.4.2) и для синтеза фосфора высокой чистоты.

Соли фосфония

PH_3 взаимодействует с кислотами только в отсутствие воды. При этом образуются соли фосфония, стехиометрически аналогичные солям аммония:

$$PH_3 + HI = PH_4I.$$

Соли фосфония значительно менее устойчивы, чем соли аммония, так как способность фосфора к образованию донорно-акцепторной связи выражена слабо. Самые стабильные из них PH_4I и PH_4ClO_4, т. е. соли очень сильных кислот. В этих соединениях связь PH_4^+—анион кислоты наименее прочна, поскольку анионы сильной кислоты I^- и ClO_4^- слабо притягивают к себе четвертый протон катиона PH_4^+, поэтому катион фосфония PH_4^+ в этих солях наиболее устойчив.

Однако и иодид фосфония PH_4I распадается вследствие термолиза уже при 30 °С, а соль PH_4Cl устойчива только до 14 °С даже при давлении PH_3 18 атм.

Присутствие воды мгновенно прекращает существование солей фосфония:

$$PH_4^+ + H_2O = PH_3 + H_3O^+$$

(катион гидроксония термодинамически более стабилен, чем катион фосфония).

Значительно более устойчивы, чем соли фосфония $PH_4^+X^-$ (где $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, OR^-$), продукты замещения водорода в катионе PH_4^+ на органические радикалы. Особенно устойчивы **четвертичные соединения фосфония**, содержащие 4 радикала R, например соединения $[R_4P]^+OH^-$ являются сильными основаниями При нагревании они образуют производные фосфиноксида, например, **трифенилфосфиноксид $(C_6H_5)_3P{=}O$**, используемый в качестве лиганда в координационной химии и в экстракционных методах.

Фосфиды

Бинарные соединения различных элементов с фосфором (фосфиды) можно рассматривать как продукты замещения водорода в гидридах фосфора на атомы другого элемента.

Однако чаще всего фосфиды получают не из фосфина, а взаимодействием фосфора с соответствующим простым веществом Фосфиды классифицируют на следующие группы:

1) летучие ковалентные (фосфиды элементов-неметаллов — селена, теллура и др.);

2) ионные (с преобладающе ионным характером связи Р—М) Их образуют ЩЭ, ЩЗЭ, РЗЭ (Na_3P, Ca_3P_2, и др.) Эти соединения, реагируя с водой, гидролизуются с образованием фосфина;

3) ковалентные полимерные, например ВР, нерастворимый в кислотах и щелочах;

4) металлоподобные, имеющие очень сложное строение, например Fe_2P. Фосфиды такого типа нерастворимы в воде, имеют электронную проводимость.

Многие фосфиды являются ценнейшими веществами для изготовления полупроводниковых материалов (фосфид галлия и др.)

Другие гидриды фосфора

Так называемый **жидкий гидрид фосфора P_2H_4** представляет собой бесцветную жидкость с $T_{кип} = 60$ °С, самовозгорающуюся на воздухе На свету происходит самопроизвольный распад P_2H_4:

$$3P_2H_4 = 2PH_3 + P_4H_2 + 2H_2.$$

В отличие от гидразина N_2H_4 (стехиометрического аналога P_2H_4), жидкий гидрид фосфора P_2H_4 не обладает основными свойствами из-за слабых донорных возможностей фосфора. Считают, что примесь P_2H_4 к фосфину является причиной самовозгорания последнего на воздухе при обычных условиях.

Твердый гидрид фосфора P_4H_2 (или $P_{12}H_6$) — желтое твердое вещество, загорающееся на воздухе выше 160 °С. При синтезе гидридов фосфора (различными способами) обычно получают смесь соединений; их пары фракционируют, пропуская через охладительную смесь.

15.3.3.3 Водородные соединения мышьяка, арсениды

Гидрид мышьяка AsH_3 (арсин) — летучее ковалентное вещество с молекулярной структурой (см. табл. 15.7), одно из наиболее ядовитых соединений мышьяка (имеет запах чеснока).

Летучесть арсина, его термическая и термодинамическая стабильность ниже, чем у фосфина, что объясняется дальнеишим уменьшением прочности ковалентной связи Э—Н в ряду N—P—As. Арсин синтезируют, действуя неокисляющими кислотами на ар-

сениды электроположительных элементов-металлов, а также восстанавливая любое соединение мышьяка в кислом растворе (H_2SO_4). Например:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

Арсин термически неустойчив и выше 500 °С разлагается; эту его способность используют для химического анализа на мышьяк (**метод Марша**): вещество, в котором предполагается примесь мышьяка (в любой химической форме, что важно для криминалистики), обрабатывают цинком в кислой среде (реакция приведена выше) и пары образующегося арсина пропускают через стеклянную трубку, нагреваемую пламенем газовой горелки. Если анализируемое вещество содержало мышьяк, трубка в нагретом месте покрывается блестящим налетом «металлического» мышьяка:

$$4AsH_3 = As_4\uparrow + 6H_2\uparrow.$$

Следует его отличать от налета Sb. Так, мышьяк, в отличие от сурьмы, растворяется в NaOCl:

$$2As + 5NaOCl + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O.$$

Летучесть арсина и его способность легко разлагаться с образованием металлического мышьяка используют также в технологии полупроводниковых материалов для получения мышьяка высокой и сверхвысокой чистоты (синтез GaAs). Превращая мышьяк, содержащий примеси, в летучий арсин и подвергая затем его термическому разложению, можно освободить мышьяк от большинства примесей, в частности тех, которые в условиях проведения очистки не образуют летучих гидридов или, наоборот, гидриды которых более летучи, чем арсин.

Способность образовывать катионы $ЭH_4^+$ *у арсина выражена еще слабее, чем у фосфина.*

Арсениды $Э_xAs_y$ по аналогии с нитридами (см. разд. 15.3.3.1) и фосфидами (см. разд. 15.3.3.2) можно классифицировать на следующие группы:

1) летучие, с молекулярной структурой, например, арсин AsH_3;

2) ионные, тугоплавкие (соединения As с ЩЭ и ЩЗЭ — Mg_3As_2, Ca_3As_2 и др.);

3) ковалентные нелетучие полимеры (AlAs, GaAs и др.);

4) металлоподобные арсениды (TiAs, NiAs и др.).

Очевидно, что тип химической связи в арсенидах и их свойства определяются разницей в электроотрицательности мышьяка и элемента, образующего арсенид.

Среди арсенидов наиболее известен **арсенид галлия GaAs** , являющийся одним из основных продуктов промышленности полупроводниковых материалов. Его можно получить сплавлением Ga

и As. Арсенид галлия имеет алмазоподобную структуру — это объясняется тем, что дефицит валентных электронов у Ga по сравнению с углеродом, кремнием, германием восполняется избытком таковых у мышьяка, таким образом соединение GaAs изоэлектронно с C, Si, Ge (по валентным электронам).

15.3.3.4. Гидрид сурьмы, антимониды

Гидрид сурьмы SbH_3 (стибин) получается в тех же условиях, что и арсин, но он менее термически и термодинамически устойчив (см. табл. 15.7). Прочность ковалентной связи Э—H уменьшается с ростом размеров атома элемента, образующего гидрид.

Если по методу Марша (см. разд. 15.3.3.3) обрабатывать цинком (в кислой среде) одновременно соединения мышьяка и сурьмы, то в нагреваемой реакционной трубке образуется и мышьяковое, и сурьмяное «металлическое» зеркало. Однако налет Sb и As можно различить (с целью химического анализа или в криминалистике), подействовав на него сильным окислителем (HNO_3, NaClO и т. д.). Мышьяк перейдет при этом в раствор, а сурьма даст белый осадок сурьмяной кислоты (см. разд. 15.2.4).

Стибин — ядовитый газ с неприятным запахом, обладает свойствами **сильного восстановителя**:

$$Sb + 3H^+ + 3e^- = SbH_{3,\,г}\ (E^0 = -0{,}510\ В).$$

По-видимому, из-за очень малого дипольного момента SbH_3 с водой не реагирует (как и AsH_3), а также не образует катионов SbH_4^+ (типа NH_4^+, PH_4^+).

Антимониды (или **стибиды**) — соединения сурьмы с менее электроотрицательными элементами-металлами могут рассматриваться как продукты замещения водорода в SbH_3 на соответствующие катионы. Антимониды получают прямым синтезом, сплавляя Sb с другими металлами в вакууме или инертной атмосфере. Антимониды ЩЭ разлагаются водой, ЩЗЭ — разбавленными кислотами, остальных элементов-металлов (AlSb, Zn_3Sb_2, Cd_3Sb_2, InSb и др.) — концентрированными кислотами и царской водкой. Многие антимониды проявляют ценные полупроводниковые свойства.

15.3.3.5. Гидрид висмута

Гидрид висмута BiH_3 (висмутин) чрезвычайно неустойчив. Его удается получить лишь в следовых количествах. Идентифицируют его по слабому налету металлического Bi, получившегося при разложении предполагаемого висмутина. Поэтому строение и свойства BiH_3 изучить не удалось.

Неустойчивость BiH_3 не является неожиданностью. Такой прогноз следует, в частности, из данных табл. 15.7 о термической и тер-

модинамической устойчивости гидридов элементов 15-й группы, а также из уменьшения значений энергии связи Э—Н по группе:

Гидрид $ЭH_3$	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Энергия связи Э—Н, кДж/моль	389	322	272	247	?

15.3.4. Серосодержащие соединения

15.3.4.1. Серосодержащие соединения азота

Соединения азота с серой — **нитриды серы** — многообразны. Важнейший из них — **азотистая сера S_4N_4**, образующаяся при взаимодействии серы с жидким аммиаком:

$$16NH_3 + 10S = 6(NH_4)_2S + S_4N_4$$

или при пропускании газообразного аммиака в теплый раствор S_2Cl_2 (или SCl_2) в CCl_4 (или бензоле):

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + 8S + 12NH_4Cl,$$

$$6SCl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + 2S + 12NH_4Cl.$$

Восьмичленная циклическая молекула $(—S—N=S=N—)_2$ содержит атомы серы в разных степенях окисления.

Азотистая сера — оранжевые кристаллы ($T_{пл}$ = 179 °С), нерастворимые в воде. При нагревании выше $T_{пл}$ и при ударе S_4N_4 взрывается: $S_4N_4 = 4S + 2N_2$.

Азотистая сера в растворах щелочей гидролизуется: в разбавленных растворах образуются тиосульфат, тритионат и аммиак, в более концентрированных вместо тритионата получается сульфит:

$$2S_4N_4 + 6OH^- + 9H_2O = S_2O_3^{2-} + 2S_3O_6^{2-} + 8NH_3,$$

$$S_4N_4 + 6OH^- + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 4NH_3.$$

Известны также Se_4N_4 и Te_4N_4, они еще более взрывчаты.

Нагреванием паров S_4N_4 до 300 °С в вакууме можно получить нитрид **S_2N_2** — бесцветный, летучий, крайне взрывчатый (достаточно простого растирания, чтобы произошел его распад).

Получен также нитрид **S_4N_2**, более устойчивый, чем S_4N_4 и S_2N_2.

Многочисленные **имиды серы** также содержат связь N—S, их можно рассматривать как продукты замещения атомов серы в S_8 на имидогруппу =NH. Так, синтезированы S_7NH (гептасульфуримид), $S_6(NH)_2$ (гексасульфурдиимид), $S_4(NH)_4$ (тетрасульфуртетраимид). Диимид $S(NH)_2$ в свободном состоянии не выделен, но известна его соль HgN_2S.

Синтезировано большое число **соединений, содержащих одновременно азот, серу, кислород и водород**. Примером может быть **сульфамид $SO_2(NH_2)_2$**, который в щелочной среде превращается в соль **сульфаминовой** (или **амидосульфоновой**) кислоты **NH_2SO_2OH**:

$$NH_2SO_2NH_2 + KOH = NH_3 + NH_2SO_2OK.$$

Известны также имидосульфоновая $NH(SO_2OH)_2$ и нитрилотрисульфоновая $N(SO_2OH)_3$ кислоты и их соли. Тионилимид OSNH ($T_{пл}$ = −85 °C) образует соли типа NaOSN. Получены также соли сульфимида $HNSO_2$

Существуют оксонитриды серы S_3N_2O (бесцветные кристаллы, летучие при нагревании), галогенонитриды серы, например, S_4N_2Cl и $S(NFS)_2$, а также хлорид сульфанура $(NSOCl)_3$.

Серосодержащие производные гидразина и гидроксиламина так же многочисленны, как и производные аммиака Например, гидразинсульфоновые кислоты образуют соли типа $(KSO_3)_2N—N(SO_3K)_2$ — гидразинтетрасульфонат калия Гидроксиламинсульфоновые кислоты известны главным образом в виде солей, например, гидроксиламиндисульфонат калия $HON(SO_3K)_2$.

Приведенные здесь краткие сведения о серосодержащих соединениях азота показывают, что ковалентная связь N—S достаточно прочна и серосодержащие соединения азота не менее многообразны, чем кислородные соединения. Вместе с тем из-за специфических свойств соединений серы (часто это неприятно пахнущие, взрывчатые и токсичные вещества) нитриды серы и их производные менее изучены и не используются в таких масштабах, как кислородсодержащие соединения азота.

15.3.4.2. Сульфиды фосфора

Соединения фосфора с серой в отличие от аналогичных соединений азота (нитридов серы) называют сульфидами фосфора, а не фосфидами серы, подчеркивая тем самым, что электроотрицательность серы превышает электроотрицательность фосфора (в отличие от нитридов серы, где азот имеет более высокую электроотрицательность, чем сера).

Из **сульфидов фосфора** лучше всего изучены **P_4S_3, P_4S_7** и **P_4S_{10}**, которые получаются прямым синтезом в расплаве компонентов или в растворе CS_2. Это кристаллические вещества желтого цвета, $T_{пл}$ которых равны соответственно 174, 310 и 290 °C. Строение сульфидов и оксидов фосфора сходно: P_4S_{10} и P_4O_{10} изоструктурны (см. разд. 15.3.1.3.). Это довольно устойчивые вещества, кипят без разложения (в отсутствие кислорода), на влажном воздухе лишь медленно гидролизуются с выделением H_2S.

Рассматривая свойства сульфидов фосфора, важно обратить внимание на то, что эти соединения существуют за счет ковалентной связи P—S и имеют молекулярную структуру.

Кроме упомянутых здесь сульфидов фосфора, существуют **оксосульфиды** (например, **$P_4O_6S_4$**), **соли тиофосфорной (H_3PS_4)** и **тиофосфористой (H_3PS_3) кислот, соли дитиондифосфорной кислоты**

($H_4P_2S_2O_6$), а также многочисленные **тиогалогениды ($PSCl_3$, PSF_3, PSFClBr)** и **оксотиогалогениды типа $P_2O_2SCl_4$ и $P_4O_5S_2Cl_6$**. Это вещества, построенные за счет ковалентного взаимодействия и поэтому сохраняющие свой состав вследствие инертности внутримолекулярных связей. Получен также ряд селенидов и теллуридов фосфора, аналогичных сульфидам и их производным.

15.3.4.3. Сульфиды мышьяка

Сульфиды мышьяка, подобно фосфору P_4 и его сульфидам, имеют «клеточное» строение. Как видно из рис. 15.7, в сульфиде со стехиометрической формулой **As_2S_3** (точнее, As_4S_6) все атомы серы мостиковые, молекулярный состав этого соединения («клетка») соответствует формуле **As_4S_6**. Сходное клеточное строение имеет и природный сульфид мышьяка — минерал реальгар **As_4S_4**, но часть связей As—S—As в нем заменена на связь As—As.

Таким образом, число связей (одинарных), образуемых мышьяком в реальгаре As_4S_4, то же что и в As_2S_3, и можно принять, что степень окисления +3 и число связей мышьяка в реальгаре также равны трем. Интересно, что при действии щелочей реальгар разлагается с выделением мышьяка:

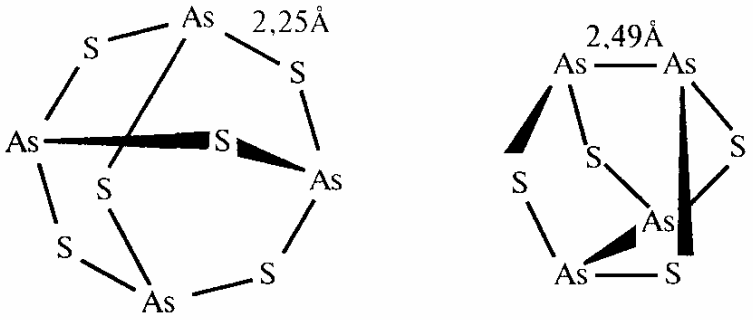
$$3As_4S_4 = 4As_2S_3 + 4As.$$

При пропускании сильного тока газообразного сероводорода через охлажденный раствор арсената в концентрированной соляной кислоте образуется желтый осадок **сульфида мышьяка(V) As_2S_5**:

$$2NaH_2AsO_4 + 5H_2S + 2HCl = As_2S_5\downarrow + 2NaCl + 8H_2O.$$

При нагревании он разлагается на As_2S_3 и серу.

Сульфиды мышьяка, имея молекулярное строение, способны возгоняться (>300 °C). Это используется в технологии переработки сульфидных полиметаллических руд, как правило, содержащих



As_4S_6
Аурипигмент

As_4S_4
Реальгар

Рис. 15.7. Строение As_4S_6 и As_4S_4.

мышьяк. На первом этапе, нагревая руду до 300—400 °С в инертной атмосфере (N_2, Ar), отгоняют мышьяк в виде сульфидов (конденсация в ловушках-холодильниках) и только после этого проводят окислительный обжиг сульфидов элементов-металлов. Если предварительно не удалять мышьяк, окислительный обжиг сульфидов, например халькопирита $FeCuS_2$, будет сопровождаться выделением «злого дыма» — As_2O_3, что недопустимо с позиций техники безопасности и охраны окружающей среды.

Благодаря сходству поляризационных характеристик мышьяка и серы («мягкое» — «мягкое»), сродство As к сере очень велико, и это проявляется, с одной стороны, в летучести сульфидов мышьяка, а с другой — в ярко выраженной способности As к образованию тиосолей.

Действительно, реакция растворения As_2S_3 и As_2S_5 в щелочных растворах, содержащих S^{2-}, протекает очень быстро. При этом образуется окрашенный в оранжевый цвет (признак переноса заряда) раствор тиосолей (сульфосолей) того или иного состава:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3,$$

сульфоарсенит

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4.$$

сульфоарсенат

Образование сульфосолей можно рассматривать как процесс комплексообразования мышьяка(III) и (V), а также как следствие амфотерности сульфидов мышьяка, поскольку последние можно считать тиоангидридами. Заметим, что противоречия между этими двумя способами трактовки нет, как и при аналогичном рассмотрении проблемы амфотерности кислородных соединений тех или иных элементов. В обоих случаях эффект комплексообразования (или амфотерности) достигается, если центральный ион обладает достаточно сильно выраженным поляризующим действием, что присуще As^{III} и особенно As^{V}.

В кислой среде тиосоли мышьяка разлагаются с выделением осадка соответствующего сульфида и H_2S:

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl \rightleftarrows As_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl,$$

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl \rightleftarrows As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl.$$

«Движущей силой» обеих реакций, смещающей равновесие вправо в кислой среде, является слабость кислотных свойств и летучесть H_2S, а также малая растворимость сульфидов. В щелочной среде равновесие смещается влево благодаря комплексообразованию из-за возросшей концентрации сульфидной серы (нет протонизации S^{2-}).

Сульфиды мышьяка растворимы в растворах полисульфидов, при этом As^{III} окисляется до As^{V}:

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = NH_4AsS_3 + (NH_4)_3AsS_4 \text{ или}$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = S + 2(NH_4)_3AsS_4,$$

$$As_2S_5 + (NH_4)_2S_2 = 2NH_4AsS_3 + S \text{ или}$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 3S + 2(NH_4)_3AsS_4.$$

В щелочах As_2S_3 и As_2S_5 растворяются с образованием тиооксоарсенитов и тиооксоарсенатов соответственно, например:

$$As_2S_5 + 6KOH = K_3AsO_2S_2 + K_3AsOS_3 + 3H_2O.$$

Сульфиды мышьяка можно окислить азотной кислотой:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O.$$

Устойчивость сульфидов мышьяка в водных средах и их амфотерность (в отличие от аналогичных соединений азота и фосфора) свидетельствуют о нарастании у мышьяка основных свойств, присущих элементам-металлам.

15.3.4.4. Сульфиды сурьмы

Пропускание H_2S через водные растворы, содержащие Sb^{III} и Sb^{V}, приводит к получению оранжево-красного **трисульфида Sb_2S_3** и оранжевого **пентасульфида Sb_2S_5**:

$$2Sb^{3+} + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6H^+,$$

$$2Sb^{5+} + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 10H^+.$$

Трисульфид Sb_2S_3 (оранжевая форма) при нагревании переходит в модификацию серого цвета ($T_{пл}$ = 550 °C). В концентрированной HCl (в отличие от сульфидов мышьяка) Sb_2S_3 растворяется, по-видимому, вследствие комплексообразования ($H_3[SbCl_6]$) и не слишком низкой растворимости Sb_2S_3.

Само по себе осаждение сульфидов Sb^{III} и Sb^{V} по приведенным здесь реакциям происходит в среде значительно менее кислой, чем это необходимо для осаждения сульфидов As^{III} и As^{V}, что свидетельствует о сильном сдвиге равновесий:

$$Sb^{3+} \cdot aq + 3OH^- \rightleftarrows H_3SbO_3 \rightleftarrows 3H^+ + SbO_3^{3-},$$

$$Sb^{5+} \cdot aq + 5OH^- \rightleftarrows H_3SbO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows 3H^+ + SbO_4^{3-} + H_2O$$

в сторону катионной формы Sb^{III} и Sb^{V}, т. е. *о большей амфотерности сурьмянистой и сурьмяной кислот по сравнению с мышьяковистой и мышьяковой кислотами.*

Однако, несмотря на достаточно ярко выраженную основную функцию Sb^{III} и Sb^{V}, соответствующие сульфиды проявляют свойства тиоангидридов (как и сульфиды мышьяка). Это выражается в их способности растворяться в растворах сульфидов и полисульфидов ЩЭ (или аммония) с образованием тиосолей (сульфосолей):

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3SbS_3, \text{ р-р},$$

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3SbS_4, \text{ р-р}.$$

Понятно, что увеличение кислотности среды приводит к смещению равновесия влево, вновь в осадок выпадают сульфиды Sb^{III} и Sb^{V}. Некоторые из сульфосолей находят практическое применение: так, Na_3SbS_4 («соль Шлиппе») используют при вулканизации каучука.

15.3.4.5. Сульфиды висмута

Висмут, как и его более легкие аналоги (Sb и As), весьма склонен образовывать связь с серой, что подтверждает и сульфидная форма нахождения его в природе (см. табл. 15.3). Наиболее характерен для висмута **трисульфид Bi_2S_3.** Он окрашен в черный цвет (в отличие от желтых As_2S_3 и As_2S_5 и оранжевых Sb_2S_3 и Sb_2S_5). Углубление окраски сульфидов в ряду As—Sb—Bi не исключение. Аналогичное изменение окраски мы наблюдали у сульфидов в ряду Zn—Cd—Hg (см. разд. 12.3.3) и Ge—Sn—Pb (см. разд. 14.3.5.3). Несомненно, что это следствие усиления взаимных поляризационных эффектов сульфидной серы и атома элемента, образующего сульфид.

Bi_2S_3, в отличие от As_2S_3 и Sb_2S_3, не растворяется в растворах ЩЭ и аммония. Таким образом, Bi^{III} не амфотерен не только в своих кислородных, но и в серосодержащих соединениях — у него превалируют основные свойства.

Сульфид Bi_2S_5 получить не удается, так как Bi^{V} окисляет сульфидную серу.

Из халькогенидов висмута(III), кроме трисульфида, интерес представляет **теллурид Bi_2Te_3,** перспективный для использования в качестве полупроводника.

15.4. Комплексные и элементоорганические соединения элементов 15-й группы

15.4.1. Комплексные соединения

Элементы-неметаллы (азот, фосфор и мышьяк) участвуют в процессах комплексообразования, главным образом, входя в состав лигандов. Так, большое значение в координационной химии элементов-металлов имеют КС, содержащие лиганды, представ-

ляющие собой соединения **азота,** — комплексные аммиакаты, нитраты, нитриты, производные гидразина, а также КС с полидентатными лигандами типа аминокислот или комплексонов, содержащими азотдонорные атомы, наряду с кислороддонорными. Наиболее важные из КС с такими азотсодержащими лигандами рассмотрены в разделах, посвященных комплексообразованию элементов-металлов. **Фосфор** также образует большое число соединений со свойствами лигандов. В частности, практическое значение имеют КС, содержащие в качестве лигандов эфиры фосфорных кислот, а также производные фосфина и фосфиноксида; например, комплексы с трибутилфосфатом используются в экстракции (см. разд. 3.8.4.).

Мышьяксодержащие КС изучены и используются меньше, по-видимому, из-за их токсичности. Комплексы **сурьмы** и **висмута** обладают свойствами, присущими элементам-металлам, проявляющим сильное поляризующее действие из-за «мягкости» электронных оболочек. В частности, проявление амфотерности кислородными и серосодержащими соединениями сурьмы обусловлено процессами комплексообразования (см. выше). Легкая гидролизуемость соединений сурьмы и висмута также объясняется ковалентным характером связей в образуемых ими акваионах, представляющих собой КС, где в роли лигандов выступает вода.

Сопоставление однотипных соединений сурьмы и висмута (ацетатов), которые можно отнести к числу КС, показывает (см. разд. 15.3.1.9), что при переходе от сурьмы к висмуту нарастают основные свойства. Это проявляется в увеличении КЧ висмута в его соединениях. Из-за роста радиуса Bi^{III}, по сравнению с радиусом Sb^{III} комплексообразующие свойства висмута должны бы быть слабее, чем у сурьмы в аналогичных условиях. Однако в соединениях висмута сильнее проявляется дополнительный эффект поляризации, что повышает его способность образовывать ковалентные связи с донорными атомами лигандов. Поэтому из-за наложения противоположно действующих эффектов соотношение комплексообразующих свойств сурьмы и висмута не прогнозируется сколько-нибудь просто. Очень многое зависит от соотношения поляризационных характеристик центральных ионов и лигандов.

15.4.2. Элементоорганические соединения

Азот, фосфор и мышьяк образуют с углеродом прочные ковалентные связи. Такие соединения азота, как амины (R_3N), аминокислоты, белки, производные порфирина, криптанды и др., относятся к числу ЭОС и нами упоминаются только в связи с их использованием в неорганической химии например, в качестве лигандов. Однако дициан $(CN)_2$, синильная кислота, цианиды,

также содержащие связь C—N и традиционно относящиеся к неорганической химии, мы достаточно подробно рассматривали (см. разд. 14.3.4.1).

Химия **фосфорорганических соединений**, также содержащих связь Э—С, представляет собой обширный раздел химической науки. Сюда относятся органические фосфиты и фосфаты, алкил- и арилпроизводные фосфина и фосфиноксида. Синтез этих соединений проводят, как правило, с использованием галогенидов фосфора и различных МОС, например:

$$PCl_3 + 3RMgCl = PR_3 + 3MgCl_2.$$

Многие ЭОС фосфора токсичны, некоторые представляют собой отравляющие вещества (ОВ). К числу фосфорорганических соединений относят многие природные вещества — нуклеиновые кислоты, фосфолипиды. Однако в таких соединениях нет связи Р—С, поскольку фосфор в них связан с органической частью молекулы через кислород фосфатных или фосфитных группировок. То же относится к фосфорсодержащим комплексонам, где вместо кислотных остатков карбоновых кислот, что обычно для общеизвестных комплексонов типа H_4(ЭДТА), с азотом полиамина связаны фосфоновые группировки. Например, нитрилотрифосфоновая кислота имеет следующий состав: $N[P{=}O(OH)_2]_3$. Эти комплексоны тоже не являются «настоящими» ЭОС, но представляют большой интерес для химической технологии, так как способны связывать в плохо растворимые соединения большинство катионов элементов-металлов.

Металлоорганические соединения мышьяка, сурьмы и висмута можно рассматривать как производные гидридов EH_3. Так, МОС мышьяка имеют состав $RAsH_2$, R_2AsH, R_3As. В отличие от аналогичных по составу производных азота эти соединения не проявляют основных свойств, поскольку не содержат доступной для образования координационной связи неподеленной электронной пары. Соответственно они не образуют солей, подобных алкильным производным солей аммония. Алкильные производные арсина легко окисляются, образуя кислоты типа $RAs(O)(OH)_2$. Металлоорганические соединения мышьяка обладают высокой физиологической активностью, многие из них являются ОВ: **люизит** $\mathbf{ClCH{=}CHAsCl_2}$ — жидкость бурого цвета ($T_{пл}$ = −2,4 °С, $T_{кип}$ = = +196 °С). Получают люизит взаимодействием ацетилена с $AsCl_3$ в присутствии катализатора $HgCl_2$. Люизит является ОВ кожно-нарывного действия. Другое давно известное мышьяксодержащее ОВ — **адамсит** — представляет собой 5-хлор-5,10-дигидрофенарсазин. Это желтое кристаллическое вещество ($T_{пл}$ = 195 °С, $T_{кип}$ = 410 °С), плохо растворимое в воде и органических растворителях, химически стойкое, получается из дифениламина

$(C_6H_5)_2NH$ и $AsCl_3$. Адамсит принадлежит к числу ОВ, раздражающих дыхательные пути.

Металлорганические соединения сурьмы и висмута сходны по составу и свойствам. Наиболее изучены $R_3Э$, $R_2ЭX$ и $RЭX_2$, где X — галоген или кислотный остаток органической или минеральной кислоты; R — алкильный или арильный радикал. Алкильные производные представляют собой бесцветные жидкости, окисляющиеся на воздухе. Арильные производные устойчивы на воздухе. Это твердые, но летучие вещества. Например, трифенилвисмут используется в микроэлектронике в качестве предшественника (прекурсора) для нанесения оксида висмута на горячую подложку с целью получения пленок сложных оксидов, в том числе, со свойствами ВТСП.

15.5. Биологическая роль элементов 15-й группы

Распространенность элементов 15-й группы в природе уменьшается по мере увеличения атомной массы N > P > As > Sb > Bi. Азота в растениях (0,3%) и животных (3,1%) значительно бо ше, чем в почвах. Содержание фосфора в растениях (0,07%) и животных (0,96%) несколько меньше, по сравнению с азотом Мышьяк содержится в растениях ($3 \cdot 10^{-5}$%) и животных ($10^{-6} \cdot 10^{-5}$%) в виде примесей Сурьмы и висмута в растениях и животных еще меньше

Азот. По содержанию в человеческом организме (3,1%) азот относится к макроэлементам. Он входит в состав большинства биоактивных веществ и играет важную роль в регулировании биопроцессов В таких биоактивных соединениях, как амиды, аминокислоты и амины, азот находится в степени окисления −3

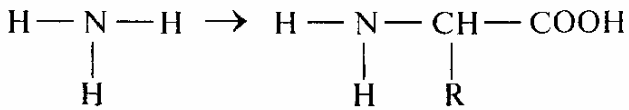
Растения извлекают азот в основном из почвы. Поэтому почва истощается и становится менее плодородной, так как азот является необходимым элементом для роста растений Вследствие постоянного истощения почвы необходимо вносить в нее азотные удобрения Поэтому существует многотоннажное производство азотных удобрений Поскольку азота в атмосфере значительно больше, чем в земной коре, с начала XX века предпринимались шаги по получению азотных соединений с использованием атмосферного воздуха. Существуют различные способы фиксации азота из атмосферного воздуха (см. разд. 15.2.1).

Биологически важным свойством азота является его высокая растворимость в воде При резком падении давления растворимость азота в крови уменьшается по закону Генри. Такое резкое падение давления наблюдается, например, при быстром подъеме водолазов (декомпрессия). В результате падения растворимости азота из крови выходят пузырьки молекулярного азота, которые закупоривают мелкие сосуды. Это может привести к параличу и смерти. Избыток азота в крови вызывает так называемую кессонную болезнь

В биосфере происходит круговорот азота по следующей схеме:

Атмосферный азот N_2 → Азотфиксирующие бактерии → NH_3 → Нитрифицирующие бактерии → Нитраты → Растения → Аминокислоты → Животные и человек → NH_3

Аминокислоты, являющиеся основными строительными блоками белков, можно представить как производные аммиака, где один из атомов водорода замещен остатком карбоновой кислоты:



Организмы животных и человека не способны синтезировать все необходимые аминокислоты из более простых предшественников Поэтому животные должны получать хотя бы часть необходимого им азота в виде аминокислот. Растения могут использовать растворимые нитраты в качестве источника азота. Молекулярный газообразный азот могут усваивать лишь немногие низшие организмы, например, бактерии.

Аммиак при вдыхании оказывает возбуждающее влияние на дыхательный центр, а в больших дозах вызывает удушье. Нейтральные молекулы аммиака легко проходят через клеточные мембраны и могут воздействовать на мозг, тогда как ионы аммония, содержащиеся в крови в больших количествах, не могут проникать через мембраны При pH = 7,4 аммиак в крови почти полностью находится в виде ионов аммония.

В медицинской практике для первой помощи используется нашатырный спирт (10%-й раствор аммиака), который дают нюхать больным для выведения их из обморочного состояния.

Хлорид аммония NH_4Cl используется в медицинской практике в качестве мочегонного средства. Медицинское действие этого препарата обусловлено реакциями

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+,$$

$$2NH_4^+ + CO_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + 2H_3O^+.$$

Образовавшийся избыток ионов H_3O^+ выводится из организма почками с мочой. Хлорид аммония используют также при коррекции алкалоза (перещелачивание крови). В данном случае образовавшиеся ионы H_3O^+ при введении NH_4Cl нейтрализуют избыточные ионы OH^-.

Кислородные соединения азота также обладают биологической активностью. Оксид азота N_2O (веселящий газ) используется для наркоза. Среди лекарственных азотсодержаших средств хорошо известны нитроглицерин и нитрит натрия. Последний, однако, в последнее время практически не применяется в лечебной практике из-за токсичности. Дело в том, что под воздействием нитритов гемоглобин превращается в метагемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород. Нитриты хорошо известны также как консерванты, и их до последнего времени добавляли в колбасные изделия Токсичность нитритов, как и азотной кислоты, заключается в их способности выступать в роли дезаминирующих агентов. Они способствуют окислению аминогрупп нуклеиновых оснований. В результате происходит повреждение участков ДНК.

В очень незначительных количествах некоторые неорганические нитриты (RON=O) и органические нитраты ($RONO_2$) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и для снятия приступов стенокардии.

Фосфор. Фосфор также относится к макроэлементам· его содержание в организме человека достигает 0,95% Фосфор играет исключительно важную роль в обмене веществ и является органогеном. Он входит в состав белков (0,5—0,6 %), нуклеиновых кислот и нуклеотидов

Много фосфора в мозге человека, скелет человека содержит до 2 кг $Ca_3(PO_4)_2$ (в костях человека ~26% фосфата кальция, остальное — органические соединения). В моче фосфор находится в виде $NaNH_4HPO_4$. В зубной эмали, мускульной, нервной и мозговой ткани фосфор присутствует главным образом в форме лецитина (соединение жиров с фосфорноглицериновыми эфирами).

Животные и человек получают фосфор через растительную пищу. В 100 кг зерна содержится 1 кг фосфорной кислоты. Выращивание и уборка сельскохозяйственных культур обедняют почву фосфором Чтобы его содержание осталось в норме, необходимо на 100 кг почвы вносить с удобрениями 0,1—0,2 кг фосфорной кислоты.

Круговорот фосфора в природе включает несколько этапов: почва — растения — животные (человек), и поэтому равновесие наступает медленно. Это делает необходимым использование в сельском хозяйстве фосфорсодержащих удобрений.

Одной из основных буферных систем крови является фосфатная, с помощью которой осуществляются многие реакции биосинтеза с переносом фосфатных групп от высокоэнергетического акцептора к низкоэнергетическому Такие вещества, как сахара и жирные кислоты, без предварительного фосфорилирования не могут быть использованы в качестве источников энергии Поэтому без фосфора живые организмы не могут обходиться.

Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Фосфор поступает в организм вместе с пищевыми продуктами. Однако его усвоение из пищевых продуктов зависит от многих факторов. Так, при увеличении содержания кальция уменьшается количество неорганического фосфора в крови (антагонизм) Поэтому на всасываемость фосфора влияет соотношение концентраций кальция и фосфора в пище. Кроме того, на усвояемость фосфора влияет наличие в пище жирных кислот, в первую очередь витамина D, и pH.

Однако многие соединения фосфора отличаются высокой токсичностью. Так, белый фосфор очень токсичен, что обусловлено его хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать через мембраны клеток. Для взрослого человека приблизительно 0,1 г фосфора считается смертельной дозой Красный фосфор вследствие его нерастворимости нетоксичен

Фосфорорганические соединения со связью P—C являются сильными нервно-паралитическими ядами и входят в состав боевых отравляющих веществ (зарин, зоман и др). Высокой токсичностью обладает и фосфин.

Для медицины и биологии наибольший интерес представляют кислородные соединения фосфора. С биологической точки зрения чрезвычайно важную роль играют аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), которые образованы аденозином и соответственно дифосфорной ($H_4P_2O_7$) и трифосфорной ($H_5P_3O_{10}$) кислотами.

Эти два нуклеотида участвуют в энергетическом обмене во всех живых организмах АТФ выполняет роль универсального аккумулятора и переносчика энергии: под действием специальных ферментов концевые фосфатные группы отщепляются с освобождением энергии, идущей на биосинтез, мышечное сокращение, нервный импульс и другие процессы жизнедеятельности. Кроме того, АТФ-субстрат в биосинтезе рибонуклеиновых кислот.

Во внутриклеточной жидкости АТФ и АДФ присутствуют в виде комплексов магния. Наиболее активной формой АТФ как донора фосфорной группы является комплекс $MgАТФ^-$

Мышьяк. Мышьяк относится к микроэлементам. Его содержание в организме человека незначительно ($1 \cdot 10^{-6}$%), он концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Больше всего мышьяка накапливается в волосах и костях. При этом в течение нескольких лет мышьяк не выводится из них полностью, что используется в судебной экспертизе при выяснении вопроса, имело ли место отравление соединениями мышьяка

Несмотря на хорошо известные токсические свойства соединений мышьяка, есть достоверные данные, согласно которым недостаток мышьяка приводит к понижению рождаемости и угнетению роста (доказано на подопытных крысах, свиньях, козах) Добавление в пищу арсенита натрия приводит к увеличению скорости роста. Препараты мышьяка — новоарсенол, осарсол и др. применяются при лечении тяжелых инфекционных заболеваний. Однако в больших дозах соединения мышьяка очень ядовиты.

Токсическое действие соединений мышьяка обусловлено блокированием сульфгидрильных групп ферментов и других биологически активных веществ

Сурьма и висмут. В организме человека сурьмы и висмута меньше даже по сравнению с мышьяком (10^{-7}%) Но все же, хотя сурьма и висмут относятся к примесным микроэлементам, они постоянно присутствуют в живых организмах

Ионы мышьяка, сурьмы и висмута в степени окисления +3 являются синергистами. Например, при избытке мышьяка в организмах увеличивается содержание сурьмы. При этом как мышьяк, так и сурьма накапливаются в щитовидной железе, угнетают ее функцию и вызывают эндемический зоб Сурьма по аналогии с мышьяком проявляет склонность к образованию соединений с серосодержащими лигандами. В отличие от них висмут легче образует соединения с аминами. Поэтому попадание растворимых соединений висмута в организм приводит к угнетению ферментов амино- и карбоксиполипептидазы.

В отличие от мышьяка большинство соединений сурьмы и висмута неядовиты При попадании в пищеварительный тракт большинство соединений сурьмы и висмута практически не оказывают отравляющего действия, они подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются через стенки желудочно-кишечного тракта. На этом основано применение лекарственных препаратов сурьмы и висмута, например основного нитрата висмута (смесь BiOOH, $Bi(OH)_2NO_3$ и $BiONO_3$).

Хотя большинство соединений сурьмы и висмута неядовиты, стибин оказывает токсический эффект, подобно соединениям мышьяка. Токсичны и аналогичные соединения висмута при инъекции Например, для собак смертельная доза составляет 6 мг на 1 кг массы.

Таким образом, среди элементов 15-й группы азот и фосфор являются макроэлементами, незаменимыми для всех живых организмов Мышьяк является микроэлементом, но возможно, что он также «незаменим», в то время как необходимость сурьмы и висмута для живых организмов пока не доказана. Возможно, что сурьма и висмут в той или иной мере полезны живым организмам.

16-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — КИСЛОРОД И ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СЕРЫ (ХАЛЬКОГЕНЫ)

16.1. Общая характеристика

16.1.1. Положение в Периодической системе

В 16-ю группу ПС входят кислород $_{8}$O, сера $_{16}$S, селен $_{34}$Se, теллур $_{52}$Te и полоний $_{84}$Po. Кроме полония все члены этой группы принадлежат к числу элементов-неметаллов. Важнейшие характеристики элементов 16-й группы представлены в табл. 16.1.

16.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Как видно из табл. 16.1, валентные электроны элементов 16-й группы ПС находятся на *ns*- и *np*-оболочках. Поскольку *np*-оболочка недостроена, все члены 16-й группы относят к *p*-элементам. У селена и теллура под валентными электронами находятся 18-электронные оболочки, а у полония — 32-электронная оболочка, поэтому эти элементы, в отличие от серы и кислорода, являются постпереходными элементами.

Как и в других группах ПС, часть членов которых относится к постпереходным элементам, основной тенденцией в изменении устойчивости соединений с положительной степенью окисления является ее понижение при переходе от легких аналогов к тяжелым. Так, если для серы степень окисления +6, например, в сульфатах, вполне устойчива, то для селена и особенно для теллура и полония более характерна степень окисления +4.

Для родоначальника 16-й группы — кислорода — положительная степень окисления фиксируется лишь во фторсодержащих соединениях, очень неустойчивых. В то же время отрицательная степень окисления −2 для кислорода наиболее характерна: в многочисленных кислородных соединениях, известных для всех без исключения элементов ПС, кислород находится именно в этом валентном состоянии. Правда, природа химической связи, образуемой кислородом с различными элементами, может изменяться от «чисто» ионной до «чисто» ковалентной; в широких пределах изменяются и значения КЧ кислорода, но все же в большинстве из них степень окисления кислорода может быть принята равной −2.

Таблица 16 1 **Важнейшие характеристики элементов 16-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома**	Радиус, Å				Потенциалы ионизации, ЭВ						Электроотрицательность	Степень окисления**
			$Э^0$	$Э^{2-}$ (КЧ=6)	$Э^{4+}$ (КЧ=6)	$Э^{6+}$ (КЧ=6)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$	$ПИ_6$		
$_8O$	15,9994	$1s^2 2s^2 2p^4$	0,73	1,40, 1,35 (КЧ=2), 1,36 (КЧ=3), 1,38 (КЧ=4), 1,42 (КЧ=8)	—	—	13,62	35,12	54,93	77,41	113,9	138,1	3,50	−2, (−1), 0, (+1)
$_{16}S$	32,066	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	0,9	1,84	0,37	0,29, 0,12 (КЧ=4)	10,36	23,33	34,83	47,30	72,68	88,05	2,60	−2, 0, +4, +6
$_{34}Se$	78,96	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	1,2	1,98	0,50	0,42, 0,28 (КЧ=4)	9,75	21,19	30,82	42,94	68,3	81,7	2,48	−2, 0, +4, +6
$_{52}Te$	127,60	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$	1,33	2,21	0,97, 0,52 (КЧ=3), 0,66 (КЧ=4)	0,56, 0,43 (КЧ=4)	9,01	18,55	27,96	37,41	58,75	70,7	2,01	−2, 0, +4, +6
$_{84}Po$	208,982*	$4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$	1,64	—	0,94, 1,08 (КЧ=8)	0,67	8,42	19,4	27,3				1,76	0, +2, +4, (+6)

* Атомная масса наиболее стабильного нуклида ($T_{1/2}$=103 г)

** См примечание к табл 11 1

В ряду O—Po стабильность соединений, содержащих ион $Э^{2-}$, монотонно уменьшается, так как убывает сродство этих элементов к электрону. Правильность такого толкования подтверждают приведенные в табл. 16.1 значения ПИ и электроотрицательности — они закономерно уменьшаются при переходе от легких аналогов к тяжелым. Значения атомных и ионных радиусов в том же ряду существенно растут, что является одной из причин понижения сверху вниз по группе устойчивости соединений со степенью окисления −2. Ковалентный радиус (эффективный атомный радиус) у кислорода, серы и селена типичный для элементов-неметаллов — меньше или равен 1 Å. Начиная с теллура, размер атома элементов подгруппы серы уже настолько велик, что, несмотря на большое число электронов во внешнем электронном уровне, простые вещества теллур и полоний проявляют металлические свойства (металлический блеск, электропроводность и др.). Некоторые сложные соединения (оксиды, галогениды и др.) также похожи на соединения элементов-металлов.

Меньшую устойчивость соединений, содержащих полоний в высших степенях окисления, связывают с проявлением **релятивистского эффекта**, характерного для постпереходных элементов шестого периода. Вследствие высокого заряда ядра атома происходит увеличение скорости движения и соответственно массы электронов, что приводит к упрочению связи $6s^2$-электронов с остовом атома и делает менее вероятным их участие в образовании химических связей.

При характеристике валентных состояний элементов 16-й группы важно отметить ярко выраженную способность кислорода к образованию кратных ковалентных связей как в простых (O_2, O_3), так и в сложных веществах (HNO_3, SO_3 и др.). У тяжелых аналогов кислорода эта способность не проявляется, поскольку увеличивается (по сравнению с кислородом) прочность одинарных связей Э—Э. Так, энергия двойной связи O=O (493,6 кДж/моль) выше, чем энергия связи S=S (421,3 кДж/моль), а прочность одинарной связи у серы существенно выше (265 кДж/моль), чем у кислорода (146 кДж/моль).Это делает более выгодным у серы образование двух одинарных связей (530 кДж/моль) вместо одной двойной связи, тогда как у кислорода соотношение обратное (одинарные связи O—O менее прочны из-за очень высокого межэлектронного отталкивания).

Основные типы химических соединений элементов 16-й группы представлены в табл. 16.2.

Таблица 16 2. **Типичные соединения элементов 16-й группы**

Класс соединения	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества	$Э_2$, $Э_3$ $Э_8$ $Э_2$	O S, Se Te, Po	Преобладают неметалические свойства, но в ряду O— Po нарастают металлические свойства
Гидриды	$H_2Э$	O—Po	Ковалентные молекулярные соединения, в ряду O—Po уменьшается устойчивость и усиливаются кислотные свойства
Продукты замещения водорода в $H_2Э$ на катионы элементов-металлов	$M^{n+}(H^+Э^{2-})_n$ (гидроксиды) (гидрохалькогениды) $M_2^{n+}(Э^{2-})_n$ Оксиды Халькогениды	O S, Se, Te O S, Se, Te	Широкий спектр изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов в зависимости от природы катиона M^{n+} Широкий спектр изменения структуры и свойств
Оксиды	$ЭO_2$, $ЭO_3$	S—Po	Ослабление кислотных свойств в ряду S — Po
Гидраты оксидов	$H_2ЭO_3$ $H_2ЭO_4$ $H_6ЭO_6$	S—Po S—Po Te	Усиление кислотных и окислительных свойств от S к Se и ослабление от Se к Te и Po
Соли, производные от гидратов оксидов	$M_2^{n+}(ЭO_3)_n$ $M_2^{n+}(ЭO_4)_n$	S—Po S—Po	Строение, растворимость, гидролизуемость, окислительно-восстановительная и термическая устойчивость зависят от природы элементов, образующих катион M^{n+} и анионы $ЭO_3^{2-}$ и $ЭO_4^{2-}$
Галогениды, оксогалогениды	$ЭX_2$, $Э_2X_2$ $ЭOX_2$, $ЭO_2X_2$	S—Po S—Po	Преобладают свойства галогенангидридов

16.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Распространенность элементов 16-й группы ПС изменяется в широком интервале. Полоний — один из самых редких элементов (табл. 16.3), а кислород наиболее распространен в земной коре и находится на втором месте (после железа), если рассматривать распространенность элементов по земному шару в целом.

Кислород составляет 49,13% от общей массы земной коры, а в земном шаре в целом находится 28,56% кислорода, т. е. более четверти от всей его массы — это кислород. Масса кислорода равна

Таблица 16.3 **Распространенность, изотопный состав и важнейшие природные соединения элементов 16-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности в земной коре	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в природной плеяде изотопов)	
$_{8}O$	49,13	1	3	^{16}O, тип $4n$ (99,762%)	O_2 воздуха, вода морей, океанов, рек, ледников, атмосферы Кислородные соединения литосферы, биосферы
$_{16}S$	0,1	14	4	^{32}S, тип $4n$ (95,02%)	S_8 – самородная сера, FeS_2 (пирит), ZnS (сфалерит, вюрцит), PbS (галенит), $CaSO_4$ (ангидрит), $CaSO_4\,2H_2O$ (гипс), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит), $MgSO_4$, $CaSO_4$ в воде морей и океанов
$_{34}Se$	$8 \cdot 10^{-5}$	62	6	^{80}Se, тип $4n$ (49,61%)	Селениды $Э_xSe_y$ (сопутствуют сульфидам)
$_{52}Te$	$1 \cdot 10^{-6}$	79	8	^{130}Te, тип $4n+2$ (33,80%)	Теллуриды $Э_xTe_y$ (сопутствуют сульфидам)
$_{84}Po$	$\sim 10^{-14}$	?	—	Наиболее долгоживущий природный изотоп ^{210}Po, тип $4n+2$, $T_{1/2}$=138,3 сут	В продуктах распада урана

23,1% от общей массы воздуха (20,9% по объему). Однако в атмосфере кислорода содержится всего 0,03% от массы кислорода в земной коре. Несмотря на такую малую долю кислорода в атмосфере, его присутствие в ней играет очень важную роль. Без кислорода невозможны фотосинтез, дыхание животных и растений, многие важные процессы в почвах и т. д. Считают, что присутствие кислорода в атмосфере Земли — результат фотосинтеза, а не геологической или ядерной деятельности на земном шаре.

В земной коре кислород находится в виде разнообразных соединений. Это различные соли, главным образом карбонаты и силикаты наиболее распространенных металлов — кальция, железа, алюминия. Можно упомянуть также сульфаты, например, натрия (очень распространенный минерал $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль, образуется при испарении воды озер). Сюда же относятся алюмосиликаты (каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и его производные). В общей сложности всех минералов, содержащих кислород, около 1500, что значительно больше, чем у других элементов. Кислород содержится в важнейших органических соединениях — белки, нуклеиновые кислоты, углеводы (различные сахара), спирты, образующиеся при брожении углеводов, и т. д.

Сера также относится к числу наиболее распространенных элементов, но ее распространенность меньше, чем у кислорода, а от S к Se содержание в природе падает очень резко, что соответствует правилу Менделеева (см. разд. 2.1.3) и связано со свойствами атомных ядер тяжелых аналогов кислорода. Сера имеет двойственную геохимию — она встречается в самородном состоянии, в виде сульфидов и сульфатов (сульфаты присутствуют в морской и речной воде).

Селен и **теллур** находятся в природе только в виде селенидов и теллуридов (степень окисления −2), сопутствуя обычно сульфидам элементов-металлов, имеющих 18-электронную предвнешнюю оболочку. Здесь действует известное правило: легко поляризуемый анион (S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}) легче и прочнее соединяется с сильно поляризующим катионом. Поэтому, например, ионы меди и свинца охотно образуют соединения не только с серой, но и с селеном и теллуром. Очень прочной является химическая связь, в частности, в теллуриде золота (минерал халлолин). Когда в месторождениях золота обнаруживается примесь теллура, возникают большие сложности при переработке такого сырья, поскольку извлечь золото из его теллурида — очень трудная задача.

Для селена и теллура, несмотря на то, что они — рассеянные и редкие элементы, все же известны «собственные» минералы: селениды — Cu_2Se (берцелианит), Ag_2Se (науманит), PbSe (клаусталит), селенит $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ (халькоменит), селенат $PbSeO_4 \cdot 2H_2O$ (керстенит), Bi_2Te_3 (теллуровисмутит), Bi_2Te_2S (тетрадиамит), PbTe (алтаит).

Изотопный состав элементов 16-й группы в полной мере соответствует правилам Менделеева, Оддо и Гаркинса (см. разд. 2.1.3). Будучи четными, элементы 16-й группы имеют много стабильных изотопов, причем наиболее распространенные изотопы легких элементов характеризуются типом ядра по массе $4n$, а тяжелых — $4n+2$. Определение содержания изотопов в их естественной смеси масс-спектрометрическим методом показало, что главного изотопа кислорода ^{16}O в плеяде изотопов содержится 99,76%, изотопа ^{17}O — только 0,04, а изотопа ^{18}O — 0,20%.

Изотоп ^{19}O радиоактивен и получается только искусственно Это β-излучатель, период полураспада которого составляет всего 30 с Изотоп ^{19}O образуется в результате радиолиза воды, охлаждающей первый контур на атомных электростанциях, и на атомных заводах, производящих "делящиеся" материалы, в результате ядерной реакции

$$^{18}_{8}O + ^{1}_{0}n = ^{19}_{8}O.$$

Вода, пройдя через атомный реактор, становится радиоактивной, ее нужно изолировать, чтобы она не представляла вреда для биосферы В то же время изотоп $^{19}_{8}O$ можно использовать в практике научных исследований — для обнаружения малых количеств кислорода Если, например, нужно оценить примесь кислорода к какому-либо металлу, образец металла в течение короткого времени облучают в ядерном реакторе, где имеется мощный поток неитронов С помощью специальной пневматической «почты» образец пролетает сквозь канал в центре ядерного реактора и там облучается Затем образец автоматически подается в измерительный прибор, где оценивается его радиоактивность, возникшая за счет образования $^{19}_{8}O$, и рассчитывается количество кислорода

Физико-химические свойства изотопов одного элемента обычно очень сходны, но все же несколько различаются Например, молекулярный кислород, содержащий только изотоп $^{16}_{8}O$, имеет $T_{кип} = -182{,}81$ °С, а O_2, состоящий из атомов ^{19}O, — на 0,1° выше −182,705 °С Эта маленькая разница в мире низких температур много значит Она используется при разделении изотопов кислорода в специальных устройствах для фракционной перегонки жидкого кислорода при низких температурах Соединения, образуемые различными изотопами кислорода с другими элементами, также различаются по своиствам Например, оксид углерода(II), образованный изотопами ^{12}C и ^{16}O, имеет $T_{пл}$, равную −205 °С, а оксид углерода с изотопом ^{19}O плавится на 0,5° выше (−204,5 °С) Таким образом, расхождения в свойствах очень невелики, но их можно использовать, чтобы разделить изотопы С этой целью применяются не только различные варианты перегонки жидкого кислорода, но и другие методы, основанные на *изотопном обмене*

Сера образует четыре стабильных изотопа, но изотопа ^{32}S (тип $4n$) в плеяде серы содержится «подавляющее» количество. Четный изотоп ^{34}S (тип $4n+2$) еще относительно распространен благодаря четному массовому числу, а стабильные изотопы с нечетным массовым числом имеют намного меньшую распространенность. Из радиоактивных изотопов серы наиболее важен изотоп ^{35}S (β-излучатель). У селена известно шесть стабильных изотопов (главный имеет массу ^{80}Se, тип $4n$), а у теллура — восемь стабильных и девять радиоактивных изотопов. Главный стабильный изотоп теллура ^{130}Te (тип $4n+2$), в плеяде его содержится 34%; следующий по распространенности (32%) — ^{128}Te (тип $4n$).

16.1.4. Краткие исторические сведения

Открытие кислорода ознаменовало начало современного периода развития химии С глубокой древности было известно, что для горения необходим воздух, однако многие века процесс горения оставался нерасшифрованным Лишь в XVII веке была высказана мысль, что в воздухе содержится некоторая субстанция, которая поддерживает горение, но это вполне рациональная гипотеза не получила тогда развития, поскольку представление о горении, как о процессе соединения горящего тела с составной частью воздуха, казалось в то время противоречащим гипотезе, согласно которой при горении происходит разложение горящего тела на составные части Именно на основе этой гипотезы на рубеже XVIII века возникла теория флогистона — при горении флогистон выделялся Со второй половины XVIII века горение и дыхание вновь привлекли к себе внимание ученых Открытие различных газов и установление их роли в химических процессах явилось одним из главных стимулов для систематических исследований процессов горения веществ, предпринятых французским ученым А Л Лавуазье

Кислород был открыт в начале семидесятых годов XVIII века Первое сообщение было сделано в 1774 г английским ученым Дж Пристли, который, нагревая оксид ртути большим зажигательным стеклом, получил газ, в котором свеча горела более ярко, чем в обычном воздухе, а тлеющая лучина вспыхивала Пристли определил некоторые свойства нового газа и назвал его "дефлогистированным воздухом" В 1772 г шведский ученый К В Шееле тоже получал кислород разложением оксида ртути, нитратов калия, натрия и других веществ, но сообщение о своем открытии смог сделать лишь в 1777 г Он назвал этот газ «огненным воздухом» В 1775 г Лавуазье рассказал членам Парижской академии наук о выделении "наиболее чистой части воздуха, который нас окружает" и свойствах этой части воздуха Вначале Лавуазье называл этот воздух "эмпирейным", "жизненным", "основанием жизненного воздуха" Почти одновременное открытие кислорода некоторыми учеными в разных странах вызвало споры о приоритете, которые не закончились до сих пор

Подробное изучение свойств кислорода и его роли в процессах горения и образования оксидов привело Лавуазье к неправильному выводу о том, что этот газ представляет собой кислотообразующее начало В 1779 г Лавуазье в соответствии с этим выводом ввел для кислорода новое название — «кислотообразующий принцип» Входящее в это название слово oxygine позже было заменено на oxygene (от греческих слов «оксис» — «кислота» и «геннао» — «рождаю») Название это (как и «кислород») неудачно по существу, но легло в основу латинского названия элемента

Сера в самородном состоянии, а также в виде соединений известна с древних времен С запахом горящей серы, удушающим действием сернистого газа и отвратительным запахом сероводорода человек познакомился еще в доисторические времена. Издавна серу использовали при религиозных обрядах, в составе горючих смесей для военных целей, в том числе пороха

Горючесть серы, легкость ее взаимодействия с металлами объясняет то, что ее считали «принципом горючести» и обязательной составной частью металлических руд В период арабской алхимии возникла ртутно-серная теория состава металлов, согласно которой сера считалась обязательной составной частью (отцом) всех металлов В дальнейшем она стала одним из трех принципов алхимиков, а позднее "принцип горючести" явился основой теории флогистона Элементарную природу серы установил Лавуазье в своих опытах по сжиганию серы

Происхождение слова «sulfur» неясно Полагают, что оно заимствовано от греков Древнерусское название «сера» употребляется очень давно Под ним подразумевались разные горючие и дурно пахнущие вещества, смолы, физиологические выделения Видимо, это название происходит от санскритского «сира» — «светло-желтый» С ним связано слово «серый», т е неопределенного цвета, что, в частности, относится к смолам Второе название серы — «жупел» («сера горючая»)

тоже содержит в себе понятие не только горючести, но и дурного запаха. Приставка «тио», часто используемая при обозначении соединений серы, происходит от греческого названия серы «тейон» — «небесный», «божественный»: сера издавна была символом горючести, огонь же считался достоянием богов, пока Прометей не принес его людям.

Селен был открыт в 1817 г. шведом Й. Я. Берцелиусом в осадке, образовавшимся при получении серной кислоты путем сжигания серы. Неизвестное вещество было очень похоже по свойствам на теллур. Поэтому Берцелиус назвал новый элемент «селеном» от греческого «селене» — «Луна», поскольку теллур назван по имени «Теллус» — «Земля» (планета). Таким образом, название селена как бы подчеркивает, что этот элемент — спутник теллура, подобно тому как Луна — спутник Земли.

Ко второй половине XVIII века в Трансильвании была найдена первая золотосодержащая руда. В 1782 г. венгерский горный инспектор Ф. Й Мюллер (впоследствии барон фон Рейхенштейн) исследовал эту руду и выделил из нее, как он полагал, новый металл. Чтобы удостовериться в своем открытии, Мюллер направил пробу «металла» шведскому химику-аналитику Бергману, который установил, что новое вещество отличается по химическим свойствам от сурьмы. Смерть Бергмана прервала исследования; они возобновились лишь через 16 лет. В 1786 г. в Пеште профессор университета Китаибель выделил из минерала верлита, содержащего теллуриды серебра, железа и висмута, какой-то металл, который он счел до тех пор неизвестным. Китаибель составил описание нового металла, но не опубликовал его, а разослал некоторым ученым. Через венского минералога Эстнера оно попало к немецкому ученому М. Г. Клапроту, который продолжил исследования Китаибеля, а в 1798 г. выступил с сообщением об открытии им в трансильванском минерале особого металла, который получен «от матери Земли» и назван поэтому **теллуром**.

В 1832 г. Берцелиус обратил внимание на сходство свойств теллура с селеном и серой, после чего теллур причислили к металлоидам (по номенклатуре Берцелиуса)

В 1898 г. работающая во Франции М. Склодовская-Кюри (полька по происхождению), изучая вместе со своим мужем французским ученым П Кюри урановую смолку из Богемии, выделила две фракции, имеющие более высокую радиоактивность, чем чистые препараты урана. Из фракции, содержащей соли висмута, был выделен продукт, активность которого в 400 раз превышала активность урана Ученые пришли к выводу, что такая высокая активность обусловлена присутствием солей неизвестного металла, который они назвали в честь родины Склодовской-Кюри «**полонием**» (от латинского «Полония» — «Польша»).

Несколько лет существование полония считалось спорным. В 1902 г Марквальд обнаружил в висмутовой фракции урановой смолки новый элемент и назвал его «радиотеллуром», так как, будучи радиоактивным, по химическим свойствам металл был похож на теллур. Атомная масса и плотность соответствовали свойствам предсказанного Менделеевым элемента «двителлура». Выводы Марквальда были подтверждены несколькими учеными.

Однако вскоре Э. Резерфорд установил, что радиотеллур является одним из продуктов радиоактивного распада ряда урана, и назвал элемент «радий-F» (Ra—F). Только через несколько лет стало очевидно, что полоний, радиотеллур и радий-F представляют собой один и тот же элемент, обладающий α– и γ– радиоактивностью с $T_{1/2}$ около 140 дней. В результате этого было признано, что приоритет открытия нового элемента принадлежит супругам Кюри, и оставлено название, предложенное ими.

16.2. Простые вещества

Простые вещества, образуемые легкими элементами 16-й группы ПС, проявляют свойства неметаллов. Благодаря большому числу

Таблица 16 4. **Свойства простых веществ, образованных элементами 16-й группы**

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Структура	Плотность, г/см^3
O	−219 (O_2)	−183 (O_2)	Двухатомная молекула O_2	1,141 (жидкий)
	−192,7 (O_3)	−111,9 (O_3)	Угловая молекула O_3	1,354 (жидкий)
S	112,8 (ромб.) 119 (монокл.)	444,6	S_8, кольцо	2,07 (ромбическая), 1,96 (моноклинная)
Se	220 (гексагон.)	685	Серый селен — гексагональный, красный селен — аморфный	4,807
Te	450 (гексагон.)	990	Гексагональный теллур	6,24
Po	254	962	α-Форма — кубическая, β-форма — ромбоэдрическая	9,4

валентных электронов и малому размеру атомов (см. табл. 16.1), эти элементы устойчивы в гомоатомных соединениях, поскольку формируют заполненные 8-электронные оболочки за счет образования ковалентных связей между однородными атомами.

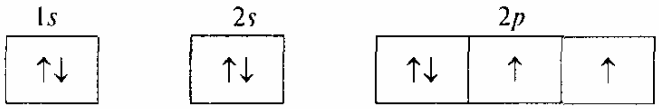
Для кислорода, имеющего самый маленький размер атома во 2-м периоде ПС и в 16-й группе, как и для его соседа по периоду азота, энергетически очень выгодно состояние двухатомной молекулы с кратной ковалентной связью (см. разд. 16.1.2). У серы и селена, благодаря их большому радиусу, прочность кратных связей в гомоатомных веществах понижается, но зато возрастает прочность одинарных связей. Это приводит к увеличению числа атомов в молекулах: наиболее стабильное состояние — S_8 и Se_8. Образование цепочек $—S_n—$ называется **катенацией.** У теллура и особенно у полония устойчивее более короткие цепочки — $Э_2$, так как уменьшается прочность одинарных ковалентных связей Э—Э. Наряду с этим появляются признаки металлического состояния: простые вещества Te и Po имеют металлический блеск и электропроводны. Естественно, что переход от молекулярной структуры (O, S, Se) к металлической (Te, Po) сопровождается повышением $T_{пл}$ и $T_{кип}$ простых веществ (табл. 16.4).

16.2.1. Кислород и озон

Кислород как простое вещество представлен двумя аллотропными модификациями: в форме обычных двухатомных молекул O_2 (собственно кислород) и в форме O_3 — **озона** (см. разд. 14.2.1).

16.2.1.1. Двухатомная молекула O_2

Электронная оболочка изолированного атома кислорода с позиций МВС имеет следующее строение:



В соответствии с правилом Гунда только два электрона изолированного атома кислорода находятся в неспаренном состоянии, а два других электрона образуют на $2p$-подуровне дублет с антипараллельным спином.

С позиций метода МО два атома кислорода сближаются, образуя молекулярные орбитали, причем в этом процессе принимают участие только электроны $2s$- и $2p$-подуровней, а электроны $1s$-уровня в связи не участвуют. Взаимное расположение $3\sigma^{св}$- и $1\pi^{св}$-МО (рис. 16.1) отличается от расположения аналогичных МО молекулы азота (см. разд. 15.2.1).

$$2\ O^0 = 2\ [1s^2 2s^2 2p^4] = O_2\ [KK\ (1\sigma^{св})^2\ (2\sigma^*)^2\ (3\sigma^{св})^2\ (1\pi^{св})^4\ (2\pi^*)^2]\ \text{или}$$

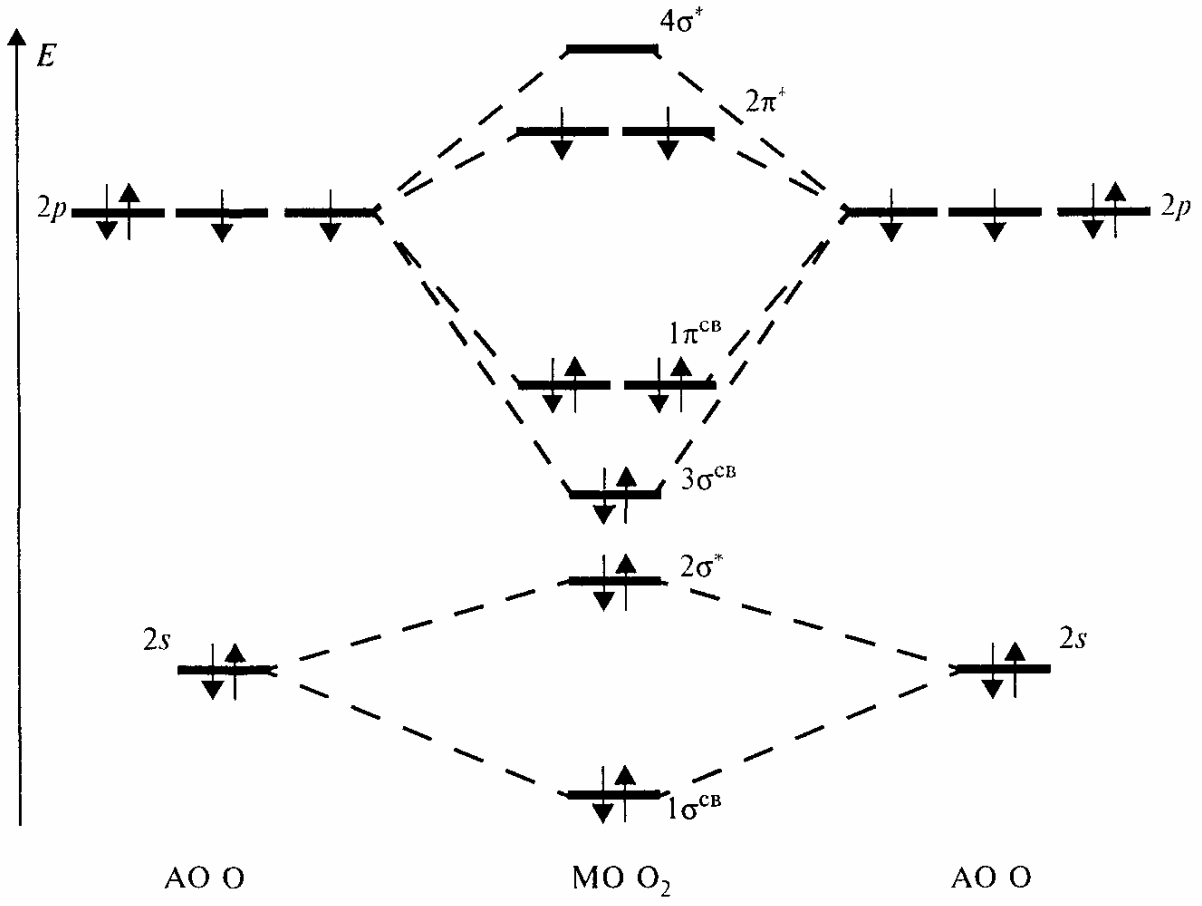


Рис. 16.1. Энергетическая диаграмма МО молекулы O_2

Объясняют такой порядок МО тем, что у элементов конца второго периода велика разница в энергии 2*s*- и 2*p*-АО (у кислорода 14,9 эВ, у фтора 20,4 эВ, у неона 26,8 эВ, тогда как у азота 6,0 эВ), поэтому при образовании МО кислорода взаимодействие этих орбиталей практически отсутствует, т. е. $1\sigma^{св}$- и $2\sigma^{*}$-МО формируются только из 2*s*-АО, а $3\sigma^{св}$- и $4\sigma^{*}$-МО — из 2*p*-АО. В соответствии с рис. 16.1 у молекулярного кислорода на каждой из двух вырожденных $2\pi^{*}$-МО размещается по одному электрону с параллельными спинами, так как, согласно правилу Гунда, 2 электрона на двух одинаковых по энергии орбиталях в основном состоянии молекулы (с минимальной энергией) должны иметь максимальный суммарный спин. Эти неспаренные электроны и обусловливают парамагнетизм молекулярного кислорода, впервые установленный экспериментально М.Фарадеем в 1848 г.

Электронное строение молекулярного кислорода в основном (невозбужденном) состоянии называют **триплетным,** это — парамагнитный кислород. При возбуждении тем или иным видом энергии кислород O_2 переходит в **синглетное состояние**, при котором неспаренные электроны остаются на разных $2\pi^{*}$-МО, но приобретают антипараллельный спин, или, при еще большем возбуждении, образуют электронную пару, переходя на одну из $2\pi^{*}$-МО. Энергии этих состояний выше основного на 94,72 и 157,85 кДж/моль соответственно.

В обоих случаях кислород в синглетном состоянии (с нулевым суммарным спином) теряет парамагнетизм. При переходе в синглетное состояние расстояние О—О увеличивается сначала до 1,2155 Å, а затем до 1,2277 Å вместо 1,2074 Å в невозбужденной молекуле O_2. Удлинение связи О—О в синглетном кислороде повышает его химическую активность, так как молекула O_2 становится менее прочной.

Молекулярный кислород, благодаря ковалентной природе молекул O_2, представляет собой типичный газ (см. табл. 16.4) с низкими температурами плавления и кипения. Критическая температура его низкая −118,4 °С, критическое давление 50,15 атм. Значит, чтобы перевести кислород в жидкое состояние, необходимо сначала охладить его до температуры ниже критической, а потом подвергнуть действию высокого давления.

Первая машина для сжатия воздуха была предложена немецким инженером К Линде и английским инженером В Гампсоном одновременно и независимо друг от друга в конце XIX века Машина давно уже устарела, но принцип ее действия применяется в современных агрегатах для получения сжиженных газов и состоит в следующем Воздух сжимают под давлением 100 атм, при этом он разогревается Горячий воздух пропускают через холодильник, где он приобретает комнатную температуру, а затем давление воздуха резко понижают до 10 атм. В результате расширения воздух охлаждается. Температура его падает на 30° (*эффект Джоуля—Томсона*) Используют трубки с двойными (концентрическими) стенками — по наружной трубке идет расширяющийся (охлаждающийся) газ, по внутренней трубке — сжимаемый (охлаждаемый наружным) газ. При многократном повторении этого цикла

можно охладить кислород воздуха до температуры более низкой, чем критическая Тогда при очередном охлаждении, происходящем вследствие расширения газа и сопровождающемся падением его давления, газ переходит в жидкое состояние

На современных заводах работают установки непрерывного действия, в которых сжижаемый газ проходит через так называемый этандер — расширитель — и непрерывно подвергается расширению, а затем тоже непрерывно сжатию Прерывность, цикличность, характерная для машины Линде—Гампсона, здесь устранена

Чтобы получить в лаборатории жидкий кислород, можно газообразный кислород, взятый, например, из баллона, пропустить через змеевик, погруженный в жидкий азот. Кислород при этом сжижается, так как его температура становится на несколько десятков градусов ниже температуры кипения. Жидкий кислород хранят в сосудах Дьюара.

Сжиженный кислород — это светло-голубая, почти бесцветная жидкость; вылитый из сосуда Дьюара в стеклянный стакан, он кипит до тех пор, пока стенки стакана не охладятся до температуры ниже $T_{кип}$ кислорода. Если опыт проводят не в сухой камере, стенки стакана с жидким кислородом покрываются инеем: пары воды, присутствующие в воздухе, конденсируются на холодной поверхности.

Как хорошо известно, тлеющая лучинка в газообразном кислороде вспыхивает. Если опустить тлеющую лучинку в жидкий кислород, она с треском воспламеняется и горит в нем. Тлеющая лучинка не гаснет, хотя температура жидкого кислорода очень низкая. Это объясняется тем, что горение сопровождается выделением большого количества энергии, и выделяющееся тепло перекрывает охлаждение.

Древесный уголь тоже горит в жидком кислороде Если мелко раздробленный уголь положить на вату и смочить жидким кислородом, при соприкосновении с тлеющей лучинкой происходит энергичная вспышка При внесении нескольких предварительно нагретых угольков в жидкий кислород происходит энергичное взаимодействие углерода и кислорода, связанное с очень высокой концентрацией кислорода в системе Уголек с большой силой вылетает из жидкого кислорода, поскольку он воспламеняется сначала только с одного конца, которым он соприкасается с жидким кислородом (принцип действия ракетного двигателя)

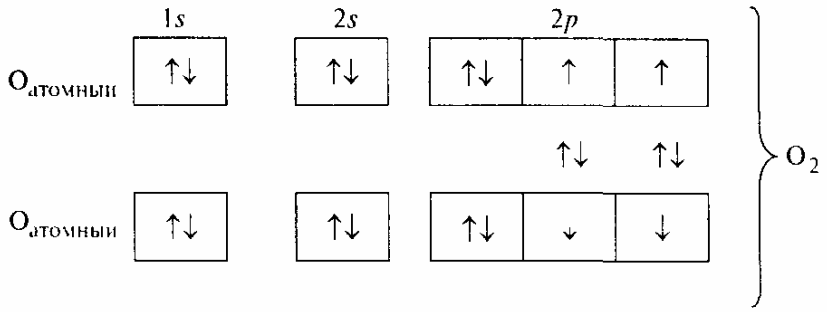
Смесь угольного порошка с жидким кислородом — **«оксиликвит»** — используют как взрывчатое вещество По взрывчатой силе он не уступает динамиту, но гораздо более безопасен, поскольку, в отличие от динамита, со временем теряет взрывчатую силу жидкий кислород постепенно испаряется, диффундируя через стенки патрона Если почему-либо патрон не взорвался, через некоторое время он сам по себе обезвреживается

Очень интересны магнитные свойства жидкого кислорода. Для экспериментальной проверки его парамагнитных свойств можно поместить между полюсами электромагнита пробирку с жидким кислородом, подвешенную на нитке. При включении магнита пробирка с жидким O_2 притягивается к одному из полюсов магнита. Если выключить магнит, пробирка снова повисает между полюсами. При повторном включении тока в катушке электромагнита снова

пробирка с жидким кислородом притягивается к одному из полюсов.

Парамагнитными свойствами обладает не только жидкий, но и газообразный кислород. Однако эти свойства газообразного O_2 наблюдать труднее — они относительно менее сильно выражены из-за более низкой концентрации кислорода.

Теория Льюиса, а также метод валентных связей, в отличие от метода магнитных орбиталей, не могут объяснить парамагнетизма молекулярного кислорода. С позиций МВС молекулярный кислород должен обладать диамагнитными свойствами, так как согласно МВС, в молекуле O_2 существует двойная двухэлектронная ковалентная связь:



Это исключает возможность присутствия в O_2 неспаренных электронов, обусловливающих парамагнетизм.

Кислород (газ) в сравнимых условиях несколько тяжелее, чем воздух. Так, если 1 л воздуха при н. у. имеет массу 1,293 г, то 1 л кислорода при тех же условиях — 1,429 г. Плотность жидкого O_2 равна 1,141 г/см^3.

Молекулярный кислород, будучи ковалентным соединением с молекулярной структурой, в полярном растворителе — воде растворяется плохо: в 100 объемах H_2O при обычном давлении растворяется 4,89, 3,16 и 1,70 объемов O_2 (при 0, 20 и 100 °С соответственно). Но в неполярных жидкостях он растворяется очень интенсивно, поэтому чтобы насытить их кислородом достаточно простого перемешивания неполярных растворителей на воздухе.

Остановимся теперь на **окислительных свойствах молекулярного кислорода**. Обычно считают, что окислительная способность кислорода связана с тем, что нейтральный атом кислорода, присоединяя два электрона, превращается в отрицательно заряженный двухзарядный ион, имеющий устойчивую 8-электронную конфигурацию. Такие ионы действительно существуют в ряде соединений. Например, оксид кальция состоит из ионов Ca^{2+} и O^{2-}, электростатически связанных друг с другом. Поэтому расплав оксида кальция обладает заметной электропроводностью, и, если электролиз расплава CaO проводить в вакууме, на катоде выделяется металлический кальций, а на аноде — молекулярный кислород.

Таким образом, существование ионов O^{2-} доказывается довольно просто.

Однако в подавляющем большинстве кислородных соединений связь между атомами кислорода и других элементов носит не ионный, а в значительной мере ковалентный характер. Так, если партнером кислорода является водород, обладающий сильным поляризующим действием, то вместо ионной связи в молекуле H_2O возникает ковалентная *полярная* связь. Если же взаимодействуют одинаковые атомы, например, в молекуле O_2, то возникающая ковалентная связь носит *неполярный характер.*

Несколько неожиданным оказывается тот факт, что присоединение двух электронов к атому кислорода является эндотермическим процессом. Действительно, если объединение двух атомов кислорода в молекулу O_2 сопровождается выделением 493,6 кДж, а присоединение одного электрона к каждому из двух атомов кислорода — выделением 141,0 кДж (сродство кислорода к электрону), то для того чтобы присоединить еще по одному электрону и образовать 2 иона O^{2-}, надо затратить более 1400 кДж/моль. Тем не менее, как уже упоминалось, такие ионы существуют, и известно много соединений, их содержащих. Несомненно, что существование ионов O^{2-} возможно лишь в том случае, если в процессе образования соединения есть стадия, связанная с выделением большого количества энергии. Например, объединение ионов Ca^{2+} и O^{2-} в кристаллический оксид CaO сопровождается выделением большого количества энергии в результате сильного электростатического взаимодействия ионов Ca^{2+} и O^{2-}. Выделение энергии кулоновского взаимодействия при образовании кристаллической структуры, а также некоторый энергетический выигрыш в стадии образования O^- перекрывают затраты энергии на диссоциацию молекулы и на присоединение второго электрона к атому кислорода.

Диссоциация O_2 с образованием атомного кислорода протекает довольно легко. В частности, установлено, что на освещенной части нашей планеты молекулярный кислород атмосферы в значительной мере диссоциирует.

Очевидно, что рекомбинация атомного кислорода должна сопровождаться выделением энергии. Предложен проект использования процесса рекомбинации (моляризации) атомного кислорода, содержавшегося в атмосфере, для создания световых реклам. Полагают, что, «выстреливая» в атмосферу катализатором моляризации кислорода, можно получить световой эффект в результате выделения энергии рекомбинации: $2O_{ат} = O_2$.

Молекулярный кислород — очень активный химический реагент. Со многими веществами, например с металлами, O_2 взаимодействует уже при обычной температуре, а при повышенной температуре с O_2 реагируют большинство химических соединений (и простых, и сложных).

К числу характерных для кислорода реакций относится его взаимодействие с металлами и неметаллами, в результате которого, как правило, образуются оксиды.

В железную ложечку помещают немного серы и нагревают в пламени газовой горелки до температуры, несколько более высокой, чем $T_{пл}$ серы, чтобы сера загорелась. Пламя ее на воздухе почти незаметно. При внесении ложечки с горящей серой в колбу с кислородом, на дно которой насыпан песок (если на дно колбы попадет раскаленный продукт реакции, она может треснуть), сера горит ярким синим пламенем:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Таким образом, в кислороде сера горит намного интенсивнее, чем на воздухе: по сравнению с чистым O_2 концентрация кислорода в воздухе в пять раз меньше.

Другой неметалл — фосфор также на воздухе горит менее активно, чем в кислороде. Чтобы убедиться в этом, нужно кусочек белого фосфора слегка нагреть на пламени горелки, затем загоревшийся на воздухе фосфор внести в колбу с кислородом. Пламя становится ослепительно белым:

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}.$$

Опять увеличение концентрации кислорода повысило интенсивность горения неметалла.

Если предварительно нагреть кусочек древесного угля на горелке, чтобы он начал тлеть с одного конца, и внести уголек в колбу с кислородом, то в кислородной атмосфере уголь сильно раскаляется:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Интересно, что при таком взаимодействии не образуется пламени: уголек, постепенно раскаляясь, как бы исчезает.

Можно сжечь в кислороде один из самых обычных металлов — железо. Для этого закрепляют на железной проволоке спичку и все это укрепляют на железной ложечке. Подожженная спичка, сгорая в кислороде, разогревает железо, которое загорается и горит очень интенсивно — может даже загореться ложечка, к которой прикреплена проволока (если хватит кислорода):

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4.$$

Если с кислородом реагируют активные металлы (ЩМ и ЩЗМ), то образуются пероксиды и надпероксиды (см. разд. 1.3.2.1 и 2.3.1), содержащие группировки O_2^{2-} и O_2^- соответственно.

Относительной устойчивостью обладают пероксиды только этих элементов: подвижные электронные оболочки ионов O_2^{2-}, O_2^- сильно деформируются и разрушаются под действием ионов, обладающих более сильным поляризующим действием, чем катионы ЩЭ и ЩЗЭ.

16.2.1.2. Трехатомная молекула кислорода — озон

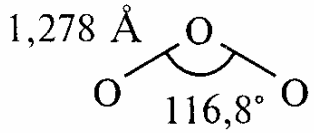
Вторая аллотропная модификация кислорода — озон O_3 — эндотермическое соединение, образующееся с поглощением энергии ($\Delta_f H^\circ_{298}$ = 142,3 кДж/моль): $3O_2 = 2O_3$.

Энергию, необходимую для получения озона, можно подвести к реагентам в форме тихого электрического разряда, а также ионизирующей радиации, потока электронов или положительно за-

ряженных ионов. Это может быть также световая энергия (ультрафиолетовое излучение). Требуемая для превращения молекулярного кислорода в озон энергия может быть и тепловой энергией, но все же при слабом нагревании кислорода, например, до 100 °С, озонирования практически не наблюдается. Если нагреть O_2 до 1300 °С, то лишь 0,15% O_2 превращается в O_3, при 2000 °С — 1,5% и только при температуре вольтовой дуги (4500 °С) в условиях повышенного давления удается значительное количество O_2 (около 16%) превратить в O_3.

Таким образом, озон, что характерно для всех эндотермических соединений, образуется при высокой температуре: в выражении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ бóльшую роль для этих экспериментальных условий играет энтропийный фактор ($\Delta_r S$ должно быть >0 при высокой температуре; при стандартных условиях реакция термодинамически невозможна из-за того, что $\Delta_f H^\circ_{298} > 0$, а $\Delta_r S^\circ_{298} < 0$).

Озон при нормальных условиях — газ голубого цвета (в жидком состоянии — темно-синего, а в твердом — фиолетово-черного). У озона более высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$ и критическая температура (−12 °С), чем у молекулярного кислорода (см. табл. 16.4). Это объясняется полярным характером молекулы озона. Атомы в молекуле O_3 расположены в вершинах равнобедренного треугольника:



Такое строение молекулы озона позволяет предполагать sp^2-гибридизацию АО центрального атома кислорода (две из них образуют σ-связи с концевыми атомами). Диамагнетизм O_3 объясняют делокализацией неспаренных электронов по системе π-связей между центральным и концевыми атомами кислорода (четырехэлектронная трехцентровая связь). Порядок связи кислород — кислород в озоне считают равной 1,5, хотя по длине (1,278 Å) она мало отличается от двойной связи O=O в молекулярном O_2 (1,21 Å).

Озон способен взаимодействовать с металлами или гидроксидами активных элементов-металлов, давая озониды:

$$6KOH_{тв} + 4O_3 = 4KO_{3\ тв} + 2KOH \cdot H_2O + O_2.$$

Озониды имеют формулу M^IO_3, где M^I = Na, K, Rb, Cs. Ион озонида O_3^- парамагнитен: лишний (по сравнению с O_3) электрон в ионе O_3^- остается неспаренным.

Озониды, как и пероксиды и надпероксиды, используют в промышленности, в различных областях науки и техники в качестве сильных окислителей и источников кислорода (например, для экипажей подводных лодок); их можно применять в качестве ракетного топлива и т. д.

Озон получил свое название от греческого «озо» — «пахнуть» или «озон» — «пахнущий». Его обнаружили еще в конце XVIII века в воздухе после пропускания через него электрических искр. В малых концентрациях он приятно пахнет, но если его концентрация велика, озон раздражает дыхательные пути.

В лаборатории озон обычно **получают**, пропуская газообразный кислород через озонатор, т. е трубку, где кислород проходит между двумя электродами. Один электрод — фольга, обматывающая снаружи стеклянную трубку, другой электрод находится в центре трубки, по которой проходит кислород Разность потенциалов подают на электроды озонатора. Для этого используют высоковольтный трансформатор (раньше пользовались так называемой катушкой Румкорфа). Скоро появляется запах озона. Можно пропустить ток озонированного кислорода через стеклянную трубку или заполнить им колбочку Стекло, как и другие материалы, легко сорбирует озон, по-видимому, благодаря высокой полярности O_3. Трубка и колбочка, стекло которых сорбировало озон, еще долго пахнут озоном

Озон, будучи эндотермическим соединением, очень неустойчив. Жидкий озон легко взрывается, особенно при внесении в него малейшей примеси органических веществ. Твердый озон почти не изучен — настолько он неустойчив и взрывоопасен. Работать с ним можно только в специальных условиях, в боксах, где экспериментатор защищен от взрыва толстой стальной стеной.

Иногда на образование озона не обращают должного внимания, и тогда накопление озона может быть причиной «непонятных» взрывов Если, например, в лаборатории, где ведется работа с высоковольтной электронной трубкой, при действии быстрых электронов на O_2 воздуха получается озон, то он растворяется в жидком азоте, хранящемся в сосуде Дьюара, и накапливается в нем. После испарения азота в сосуде Дьюара остается жидкий озон, который и взрывается. Таким образом, возможность образования озона всегда следует предполагать, если работа с источником высоких энергий ведется в атмосфере воздуха

Озон — очень сильный окислитель. Он действует окисляюще (агрессивно) на многие вещества, например, разъедает каучук. При действии озона на металлы получаются пероксидные соединения. Так, если действовать озоном на металлическое серебро, вообще говоря, устойчивое на воздухе, оно превращается в смешанный оксид серебра(I) и (III):

$$2O_3 + 2Ag = Ag_2O_2 + 2O_2.$$

По-видимому, озон в процессе окисления диссоциирует:

$$O_3 \rightarrow O_2 + [O],$$

и атом кислорода [O] — «кислород в момент выделения» — вступает в реакцию окисления.

Характерная для O_3 реакция — выделение под действием озона иода I_2 из раствора KI:

$$O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2.$$

По-видимому, атом кислорода [O] из молекулы озона отрывает электроны от ионов I^- и переводит их в электронейтральное молекулярное состояние.

Чтобы это продемонстрировать, надо к раствору KI (с добавлением крахмала для обнаружения I_2) поднести газоотводную трубку работающего озонатора. Сразу же в растворе появится синее окрашивание. Если через раствор иодида пропустить ток озонированного кислорода, то раствор почернеет: так много иода выделяется в этих условиях.

Озон **используют** в неорганическом синтезе при получении неустойчивых соединений, содержащих элементы-металлы в высшей степени окисления. Например, сенсационное обнаружение производных нептуния(VII) и плутония(VII) произошло в результате применения озона в щелочной среде в качестве окислителя (см. разд. 3.12.4). В технике озон используют как экологически безопасный окислитель, например, для очистки питьевой воды и для обезвреживания сточных вод.

16.2.2. Сера, селен, теллур, полоний

Имея во внешнем электронном слое по два неспаренных *p*-электрона, однородные атомы элементов 16-й группы способны друг с другом образовывать молекулы с ковалентной внутримолекулярной связью: это O_2, S_8, Se_8, Te_2, Po_2.

Меньшее, чем в молекуле S_8 или Se_8, число атомов в молекуле кислорода объясняется очень малым размером его атомов, что обусловливает чрезвычайно сильное межэлектронное отталкивание, понижающее прочность одинарной связи O—O. Напротив, очень прочной в молекуле O_2 оказывается кратная (двойная) ковалентная связь O=O. Это связано с сильным $p\pi$—$p\pi$-перекрыванием, характерным для самых маленьких атомов элементов-неметаллов ПС (кислорода, азота). У серы прочность одинарной связи Э—Э значительно выше, чем у кислорода. Уменьшение числа атомов в молекуле при переходе к Te и Po происходит из-за того, что сказывается проявление металлических свойств — с ростом радиуса атомов прочность любых, даже одинарных, ковалентных связей падает.

От кислорода к сере и далее к селену, теллуру и полонию температура плавления простых веществ повышается (см. табл. 16.4), что объясняется ослаблением внутримолекулярных ковалентных связей и усилением межмолекулярного взаимодействия в этом ряду.

Остановимся подробнее на свойствах **серы**, как наиболее изученного и доступного среди халькогенов простого вещества. Обычные модификации твердой серы в узлах кристаллической структуры содержат молекулы S_8. Известны две кристаллические модификации, существующие при температуре, близкой к комнатной: **ромбическая (α-)** и **моноклинная (β-)**, или призматическая, **сера**. Хотя α- и β-форма серы не различаются по молекулярному составу (S_8), они имеют неодинаковую кристаллическую

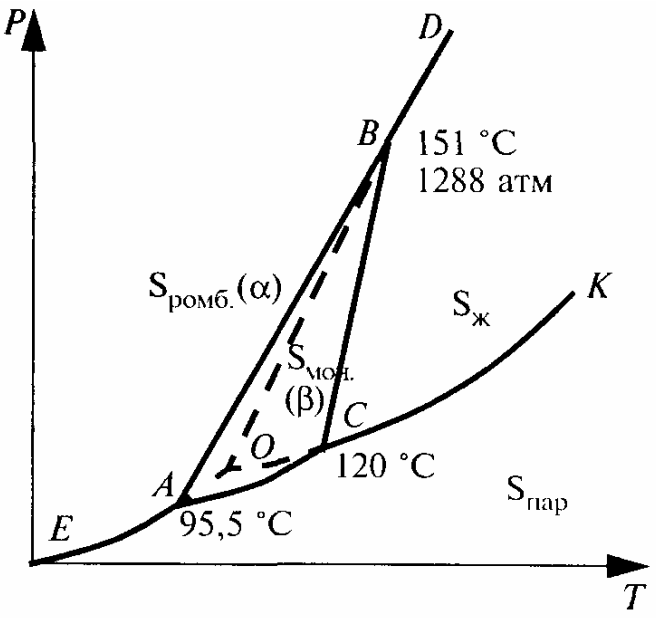


Рис.16.2. Диаграмма состояний серы

структуру. Поэтому α- и β-формы серы можно называть полиморфными или аллотропными модификациями (см. разд. 14.2.1).

На рис. 16.2 приведена **диаграмма состояний серы**, на которой указаны значения температуры взаимного перехода α- и β-форм (точка *A*), а также плавления β-формы (точка *C*) при атмосферном давлении. Пунктиром обозначены метастабильные равновесия ромбической серы с жидкой (линия *OB*) и парообразной (линия *OA*) фазами при тех значениях температуры и давления, при которых устойчивой модификацией является моноклинная сера.

Плотность α- и β-модификаций серы различна. Когда более плотная ромбическая сера переходит в моноклинную, удельная масса твердой серы заметно уменьшается, а объем ее растет. Поэтому, как видно из рис. 16.2, температура перехода α-модификации серы в β-форму (линия *AB*) с увеличением давления растет (принцип Ле Шателье). Температуру превращения ромбической серы в моноклинную можно определить, измеряя объем кристаллов серы в специальном приборе — дилатометре.

Диаграмму состояний серы следует рассматривать с позиций **правила фаз**: *«число фаз f плюс число степеней свободы n равно числу независимых компонентов K плюс два (f + n = K + 2)»*. В данной системе число независимых компонентов равно единице, поскольку здесь присутствует только одно вещество — сера. Таким образом, сумма (*K* + 2) в данном случае равна трем. Пользуясь правилом фаз, можно ответить на следующие вопросы:

1) каковы условия существования тех или иных фаз в системе?

2) сколько фаз серы может сосуществовать в состоянии равновесия?

3) могут ли быть в равновесии одновременно сера ромбическая, моноклинная, парообразная и жидкая, т. е. могут ли одновременно *сосуществовать 4 фазы серы?*

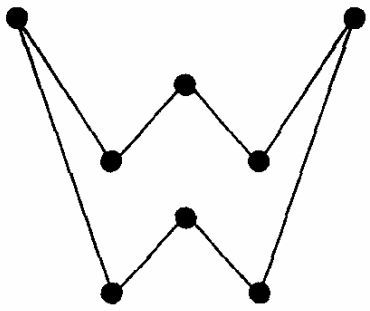
В однофазных системах ($f = 1$), соответствующих областям существования ромбической (левее линий *EA*, *AB*, *BD*), моноклинной (внутри области *ABC*), парообразной (ниже линий *EA*, *AC*, *CK*) и жидкой серы (правее линий *BD*, *BC* и выше линии *CK*), согласно правилу фаз число степеней свободы $n = 2$, т. е. в некоторых пределах можно без изменения числа и вида фаз варьировать температуру и давление.

Линии, разделяющие поля однофазных систем, соответствуют равновесию двух фаз, например, *AB* (α-форма ⇄ β-форма), *OD* (α-форма ⇄ сера жидкая), т. е. $f = 2$ и число степеней свободы $n = 1$. Система *моновариантна*: в некоторых пределах можно без изменения числа и вида фаз изменять либо температуру, либо давление.

В отличие от диаграммы воды (см. разд. 1.3.1.1) с одной тройной точкой, на диаграмме серы таких точек четыре (*A*, *B*, *C*, *O*), одна из которых (*O*) соответствует метастабильному равновесию. В каждой точке сосуществуют три фазы, например, в точке *B*: α ⇄ β ⇄ сера жидкая, в точке *C*: β ⇄ сера жидкая ⇄ сера парообразная, т. е. $f = 3$ и число степеней свободы $n = 0$. Это означает, что в тройной точке нельзя изменить ни температуру, ни давление без того, чтобы одна из фаз не исчезла.

Таким образом, максимальное число фаз, сосуществующих в равновесии у серы (как и в других однокомпонентных системах), равно трем. На диаграмме состояний серы нет точек, соответствующих равновесному сосуществованию четырех фаз.

Молекулы S_8 при обычных условиях имеют кольцевое строение. Внутри молекулы S_8 атомы серы связаны друг с другом зигзагообразно ковалентными одинарными связями:



Для наблюдения за *процессами, происходящими с серой при повышении температуры*, ромбическую серу нагревают в пробирке, которую осторожно встряхивают, чтобы избежать ее перегревания. Сначала (при медленном нагревании) ромбическая сера обратимо переходит в моноклинную. При дальнейшем повышении температуры сера начинает плавиться. В расплаве (легкоподвижная жидкость, окрашенная в бледно-желтый цвет) она находится в виде кольцеобразных молекул S_8. Выше 160 °С расплав становится почти коричневым и вязкость его резко возрастает: начинается разрыв колец S_8 и превращение их в цепочки S_8, которые полимеризуются (при ~180 °С длина цепей превышает 200 тысяч атомов серы). Вязкость столь велика, что расплав перестает выливаться из пробирки. Еще большее нагревание ведет к разрыву

полимерных цепей, быстрому уменьшению средней длины цепей (при 400 °С ~1000 атомов), вследствие чего вязкость уменьшается, и при температуре, близкой к температуре кипения, расплавленная сера вновь становится легкоподвижной.

Давление пара серы становится равным атмосферному при 444,6 °С — при этой температуре сера закипает. Пары ее на воздухе вспыхивают:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Если закрыть отверстие пробирки кусочком асбеста, пламя серы погаснет, но если вновь его открыть — пары серы опять вспыхнут. Это характеризует высокую химическую активность серы. Состав паров серы сложен: в паре присутствует смесь молекул серы S_n, где $n = 2 \div 10$. Поэтому в уравнениях высокотемпературных реакций условно записывают символ S, без указания состава молекул. В парообразной сере при температуре ее кипения преобладают линейные молекулы S_8. Кроме того, присутствуют молекулы S_6, S_4 и совсем мало S_2, но есть и молекулы с нечетным числом атомов серы. При 600 °С преобладает форма S_6, а при 900 °С — S_2. Газообразная сера при 2000 °С состоит исключительно из атомов, так как молекулы серы при столь высокой температуре существовать не могут.

Интересное явление можно наблюдать, если расплавленную серу вылить в воду, имеющую комнатную температуру. Сера очень быстро охлаждается и не успевает пройти, правда в обратном порядке, все стадии, характерные для ее нагревания: стадию образования цепочечных восьмиатомных молекул, кольцевых молекул и т. д. Выливая серу, расплавленную и нагретую до температуры выше 400 °С, в холодную воду, мы как бы «замораживаем» равновесие между осколками молекул серы (S_6, S_4 и т. д.), существующее в расплавленной сере близ температуры ее кипения, т. е. линейное состояние серы. Цепочечные молекулы, присутствующие в такой **«пластической» сере**, имеют спиральное строение с левым и правым винтовым вращением.

«Замороженная» сера, извлеченная из воды, — твердое вещество, но оно пластично и легко тянется (как резина), что и является основанием для названия пластическая. Через некоторое время линейные молекулы превращаются в кольцевые молекулы S_8, сера перестает быть тягучей, становится хрупкой и светлой, легко рассыпающейся в порошок, что типично для обычной ромбической серы, устойчивой при комнатной температуре.

При медленном охлаждении серы протекают все те превращения (в обратном порядке), которые наблюдались при ее нагревании.

Кроме двух упомянутых модификаций серы, известна так называемая **аморфная сера**, выделяющаяся, как правило, из растворов,

в которых протекают химические превращения серосодержащих соединений. Установлено, что аморфная сера состоит из молекул S_8 и S_6 и образуется, например, при действии на раствор тиосульфата натрия серной кислоты:

$$Na_2S_2O_3 + 2H_2SO_4 = [H_2S_2O_3] + 2NaHSO_4,$$

$$[H_2S_2O_3] = S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O.$$

При сливании растворов тиосульфата натрия и серной кислоты через некоторое время раствор мутнеет, коллоидная сера коагулирует и выделяется в виде осадка аморфной серы

Удалось синтезировать аллотропные модификации серы, содержащие от 6 до 23 атомов серы в молекуле. Наибольшей устойчивостью обладает форма S_{12}.

Кристаллические модификации серы не имеют ничего общего с исторически сложившимися торговыми марками препаратов серы Например, «черенковая» сера — это ромбическая сера, отлитая в виде палочек-черенков; «серный цвет» — это порошок все той же ромбической серы, полученный конденсацией паров серы в камерах для конденсации образуются налеты, гроздья в виде цветов; «комовая» сера — это тоже ромбическая сера технической (т. с невысокой) чистоты, выплавленная в виде комьев в автоклавах из некоторых руд.

Простые вещества, образуемые элементами подгруппы серы, в сравнительно мягких условиях взаимодействуют со многими металлами и неметаллами. Примером может быть реакция серы с металлической медью.

Предварительно нагретую на пламени горелки медную пластинку помещают в расплавленную серу. Реакция между медью и серой протекает с раскаливанием реакционной смеси:

$$Cu + S = CuS.$$

С другими металлами, например с железом и цинком, сера реагирует не менее энергично. С неметаллами сера взаимодействует тоже активно. При пропускании паров серы над углеродом образуется сероуглерод CS_2 (см. разд. 14.3.5.1). Взаимодействуя при комнатной температуре со фтором, сера загорается, образуя гексафторид серы SF_6, который имеет практическое значение как газообразный диэлектрик и источник атомного фтора.

В промышленности **серу получают**, извлекая ее растворителями из содержащей множество загрязнений самородной серы (вулканического происхождения), а также термическим разложением сероводорода, содержащегося в примеси природных газов или присутствующего в отходящих газах металлургических производств.

Серу применяют для получения H_2SO_4 (около 50% всей производимой серы), сульфитов для варки целлюлозы (25%), для борьбы с вредителями винограда и хлопчатника (15%), для вулканизации резины, в производстве красителей, люминофоров, для по-

лучения сероуглерода, изготовления спичек (головки), мазей для лечения кожных заболеваний.

Селен наиболее устойчив (см. табл. 16.4) в гексагональной модификации (серый Se), в которую все остальные модификации (кубическая, моноклинная, аморфная) переходят при $t > 100 \div 150$ °С. Аморфная модификация (красного цвета) образуется при осаждении Se из растворов. Твердый Se существует в виде восьмиатомных молекул Se_8; в парáх присутствуют молекулы Se_6, Se_4 и Se_2.

Селен реагирует с большинством металлов и неметаллов, но его реакционная способность ниже, чем у серы: с ростом атомного номера химическая активность неметаллов обычно падает из-за уменьшения прочности возникающих связей.

При одинаковых условиях эксперимента сера взаимодействует с кислородом ($S + O_2 = SO_2$) намного энергичнее, чем селен Чтобы реакция $Se + O_2 = SeO_2$ завершилась, недостаточно только первоначального нагревания порошка селена — необходимо все время извне подводить тепло для поддержания достаточно высокой температуры, тогда реакция образования SeO_2 проходит до конца.

Можно сравнить активность серы и селена в их реакциях с железом. Уже в школьном курсе химии обсуждается бурная реакция взаимодействия порошкообразных серы и железа. Если приготовить такую же смесь, где вместо серы взят селен, и прикосновением нагретой до температуры красного каления стеклянной палочки к порошку реагентов постараться вызвать реакцию

$$Fe + Se = FeSe \text{ (селенид железа)},$$

то взаимодействие начинается, но идет вяло Только повертывая палочку и «накручивая» на нее все новые и новые порции смеси, можно заставить прореагировать все вещество

В промышленности **селен получают** обжигом отходов сернокислого, бумажно-целлюлозного производств, анодных шлаков медеэлектролизных заводов. Образующийся при этом SeO_2 восстанавливают сернистым газом до Se и подвергают очистке перекристаллизацией, перегонкой и другими методами.

Серый селен используют для изготовления полупроводниковых диодов и фоторезисторов, как пигмент стекол, добавку к сере при вулканизации резины, катализатор гидрирования и дегидрирования. Аморфный селен — составная часть светочувствительного слоя в приборе Xerox, с помощью которого получают копии документов. Аморфный Se входит также в состав светочувствительных слоев пленок, используемых в кардиографии.

Теллур образует несколько модификаций.

Аморфный теллур осаждается в виде коричневого порошка при восстановлении из растворов его сложных соединений. Кристаллический теллур имеет гексагональную структуру, и на вид представляет собой серебристо-серое металлоподобное вещество.

Теллур взаимодействует с галогенами, с концентрированными окисляющими кислотами (HNO_3, H_2SO_4) . С кислородом реагирует при нагревании. Таким образом, Te вполне реакционноспособен, но уступает в этом отношении селену и особенно сере.

Теллур получают из шлаков производства меди: действием щелочи выделяют раствор теллурита натрия Na_2TeO_3, который электролитически восстанавливают до простого вещества, а затем Te подвергают глубокой очистке сублимацией и зонной плавкой **Теллур применяют** как компонент полупроводников для термоэлектрических генераторов, легирующая добавка к чугунам, сталям, свинцовым сплавам.

Полоний — это мягкий серебристо-белый металл. Известны α- и β-кристаллические модификации с температурой перехода 54 °C (см. табл. 16.4). Полоний на воздухе быстро окисляется, реагирует с кислотами, взаимодействует с H_2, образуя летучий гидрид H_2Po. Длительное время полоний был известен только как один из продуктов превращения радия, и исследователи, как правило, располагали лишь его мизерными количествами. Сейчас Po и его производные получают методами ядерной физики в килограммовых количествах (в форме различных соединений). Он не имеет стабильных изотопов, используется как источник монохроматического α-излучения. Однако для обычных химических исследований полоний пока все же недоступен. Наиболее долгоживущий изотоп полония $^{210}_{84}Po$ имеет период полураспада $T_{1/2}$ = 138 дней.

16.3. Сложные соединения элементов 16-й группы

16.3.1. Особенности строения и свойств кислородных соединений

Оксиды элементов-металлов и элементов-неметаллов, а также производные от оксидов гидраты оксидов (гидроксиды и кислородсодержащие кислоты, а также их соли) — важнейшие классы неорганических соединений. По свойствам и строению кислородных соединений судят о свойствах входящих в их состав элементов ПС. В настоящей книге кислородные соединения элементов каждой из групп ПС рассматриваются достаточно подробно Поэтому здесь мы не касаемся свойств конкретных кислородных соединений, а обсудим способы классификации кислородных соединений, в частности оксидов, и особенности их строения

16.3.1.1. Классификация оксидов

Классификация по типу связи элемент-кислород

Тип химической связи в бинарных кислородных соединениях изменяется от преимущественно ионного до преимущественно ковалентного, проходя при этом через область полярной связи с различным вкладом ионной и ковалентной составляющих.

Устойчивое состояние электронной оболочки атомов кислорода (электронный октет) достигается различными способами, в частности, ковалентная связь возникает, когда атом кислорода в оксиде образует две одинарные ковалентные σ-связи. Такой случай наблюдается, например, в молекуле воды.

Другой способ дополнить электронную оболочку $2s^2 2p^4$ атома кислорода до электронного октета состоит в образовании одной σ- и одной π-связи. В результате возникает двойная связь, реализующаяся, например, в диоксиде углерода: O=C=O.

Третий способ получить электронный октет состоит в образовании иона O^{2-}, который существует в оксидах ионной природы, например в оксидах ЩЭ и ЩЗЭ, в результате переноса электронов с металла на кислород. Хотя, как уже было сказано (см. разд. 16.2.1), образование иона O^{2-} энергетически невыгодно, благодаря высокой энергии образования кристаллической структуры именно в ионных оксидах стабилизируются неустойчивые высшие степени окисления элементов-металлов.

Однако стабилизация неустойчивых степеней окисления возможна и в оксидах с ковалентной связью Э—О, несмотря на непрочность кристаллической структуры таких, чаще всего молекулярных, соединений. Примером могут служить оксиды OsO_4, CrO_3, SO_3, Cl_2O_7, а также оксоанионы типа NO_3^-, SO_4^{2-} и т д. В этих соединениях высокое координационное число элемента по кислороду и, следовательно, стабилизация высокой степени окисления достигается за счет образования прочных кратных (ковалентных) связей Э—О. Это возможно благодаря малой величине ковалентного (атомного) радиуса кислорода и его способности образовывать наряду с σ- связями также и π-связи, в том числе донорно-акцепторные.

Кроме отмеченных выше валентных состояний кислорода, следует упомянуть еще ионно-ковалентное, характерное, например, для гидроксид-иона. Атом кислорода в ионе OH^- имеет одну σ-связь с водородом. Помимо этого, там есть три неподеленные электронные пары, одна из которых возникла в результате присоединения «внешнего» электрона. Таким образом, электронный октет оказывается сформированным.

Для кислорода характерно и состояние с тремя и четырьмя одинарными ковалентными связями. Например, в структуре оксоацетата бериллия (см. разд. 2.4) имеется фрагмент $[OBe_4]$, где две связи Be—O по происхождению являются ковалентными донорно-акцепторными (неподеленные пары электронов), а другие две связи Be—O — нормальными двухэлектронными ковалентными связями.

Таким образом, валентные состояния кислорода очень разнообразны, в связи с чем химические и физические свойства оксидов сильно различаются. В частности, ионные оксиды, образован-

ные наиболее электроположительными элементами-металлами, имеют прочную кристаллическую структуру и характеризуются высокой температурой плавления. Напротив, оксиды электроотрицательных элементов носят ковалентный характер, образуют непрочные кристаллические структуры молекулярного типа, отличаются низкой температурой плавления и в обычных условиях представляют собой газы или жидкости (H_2O, SO_2, NO и др.). Оксиды с промежуточным типом связи Э—О образуют элементы со средними значениями электроотрицательности. К числу таких оксидов относятся BeO, B_2O_3, SiO_2.

Классификация по кислотно-основным свойствам

О кислотно-основных свойствах оксидов тех или иных элементов можно судить по их отношению к воде, а также по отношению к оксидам, кислотам и основаниям, образованным другими элементами.

Кислотные оксиды, образованные элементами-неметаллами, взаимодействуя с водой, дают кислоты, соответственно в растворе возникает кислая среда:

$$N_2O_5 + H_2O = 2H^+ + 2NO_3^-.$$

Основные оксиды, образованные электроположительными элементами-металлами, реагируя с водой, дают основания, в растворе возникает щелочная среда:

$$BaO + H_2O = Ba^{2+} + 2OH^-.$$

Инертные к воде (так называемые несолеобразующие оксиды) могут быть образованы и металлами, и неметаллами. Инертные оксиды NO, N_2O, CO и др. не взаимодействуют с водой, что связано с очень высокой прочностью кратных внутримолекулярных связей (энергия связи в молекуле CO составляет 1070,3 кДж/моль). Разрушение прочной тройной связи C≡O, вероятно, не компенсируется выделением энергии образования, например, муравьиной кислоты HCOOH по реакции

$$CO + H_2O = HCOOH.$$

Инертность по отношению к воде оксидов ряда металлов, таких как Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 и др., объясняется большой прочностью кристаллической структуры преимущественно ионного типа; прочность особенно возрастает в результате продолжительного прокаливания при высокой температуре. Амфотерные оксиды образованы, как правило, элементами с относительно высокой

электроотрицательностью: Al_2O_3, BeO, Ga_2O_3 и т. д. Амфотерные свойства проявляются в способности этих оксидов растворяться в растворах как кислот, так и оснований (это возможно, если они не подвергались длительному прокаливанию при высокой температуре и, следовательно, плохо закристаллизованы).

16.3.1.2 Оксиды с преимущественно ионной связью

Структуру бинарных и более сложных оксидов металлов с преимущественно ионным типом связи принято рассматривать как образованную плотно упакованными анионами кислорода O^{2-}, в пустотах между которыми располагаются катионы элементов-металлов. Чтобы охарактеризовать структуру кислородного соединения такого типа, достаточно указать способ упаковки ионов O^{2-}, а также отметить, какие и сколько пустот занято катионами. Уже сам по себе такой подход к классификации структур бинарных и более сложных оксидов указывает на определяющее значение ионной составляющей связи металл — кислород: структура соединения определяется размерами составляющих ее ионов, поскольку ионные связи, в отличие от ковалентных, являются ненаправленными и ненасыщаемыми.

Обычно рассматривают два типа плотнейшей упаковки ионов O^{2-}: кубическую и гексагональную. При **гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ)** слои, образованные ионами O^{2-}, располагаются в порядке ...АВАВАВ... Таким образом ионы O^{2-} оказываются друг под другом через один слой. При **кубической плотнейшей упаковке (КПУ)** слои O^{2-} чередуются в порядке ...АВСАВСАВС..., т. е. ионы O^{2-}, расположенные друг под другом, разделяют два слоя из ионов O^{2-}, а не один, как при ГПУ.

Элементарной ячейкой кристаллической структуры при ГПУ является гексагональная призма (на каждую ячейку приходятся 6 ионов O^{2-}), при КПУ — гранецентрированный куб (на каждую ячейку приходятся 4 иона O^{2-}). Оба способа упаковки приводят к заполнению ионами O^{2-} 74% объема кристалла. В обеих структурах имеются пустоты с октаэдрической и тетраэдрической симметрией — в вершинах октаэдра и тетраэдра соответственно находятся ионы O^{2-}. Число октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке равно числу ионов O^{2-} в слое. Тетраэдрических пустот в два раза больше, чем октаэдрических. В зависимости от того, какие и сколько пустот заполняются, реализуется тот или иной тип структуры. В структуре типа NaCl (см. разд. 1.3.3) заполнены ионами металла все октаэдрические пустоты (структуру типа NaCl имеют многие оксиды и сульфиды элементов-металлов), в структурах типа корунда — 2/3 октаэдрических пустот (см. разд. 13.3.1.2), в структуре типа флюорита — все тетраэдрические пустоты (см. разд. 2.3.3), в структуре типа цинковой обманки — 1/2 тетраэдри-

ческих пустот (см. разд. 12.3.3). Размер октаэдрических пустот больше, чем тетраэдрических. Поэтому *тетраэдрические пустоты* обычно заполняются *катионами с малым радиусом*, а *октаэдрические* — более *крупными катионами.*

Структуру не только бинарных, но и смешанных сложных оксидов можно также рассматривать как образованную плотно упакованными ионами O^{2-}. Например, структура шпинели $MgAl_2O_4$ (см. разд. 2.3.1.1) характеризуется КПУ ионов O^{2-}, причем ионы Mg^{2+} располагаются в тетраэдрических, а Al^{3+} — в октаэдрических пустотах (**нормальная шпинель**). Для **обращенной шпинели** характерно расположение в тетраэдрических пустотах КПУ половины ионов $Э^{3+}$, а в октаэдрических — двухзарядных ионов и другой половины ионов $Э^{3+}$. Примером обращенной шпинели может служить смешанный оксид железа Fe_3O_4 ($Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4$).

Структуру перовскита (титаната кальция) можно представить как плотнейшую упаковку ионов O^{2-} и Ca^{2+}, причем ион Ti^{4+} занимает 1/4 имеющихся в структуре октаэдрических пустот (см. разд. 4.3.1.1). В структуре перовскита, таким образом, ионы титана имеют КЧ = 6 (по кислороду), а ионы Ca^{2+} окружены 12 ионами O^{2-}. Структурный тип перовскита встречается часто: $BaSnO_3$, $LaCrO_3$, $NaNbO_3$, $BaGeO_3$, $LaAlO_3$.

Для **кислородных соединений с преимущественно ионным типом связи,** в отличие от ковалентных оксидов, имеющих молекулярную структуру, характерна **нестехиометрия.** И это правило, а не исключение. Переменный состав оксидов внутри области гомогенности объясняется наличием дефектов ионной кристаллической структуры, чего не может быть у соединений с молекулярной структурой (под *областью гомогенности понимают интервал изменения состава соединения, в котором вещество сохраняет однофазность*). Соединения, состав которых строго соответствует стехиометрии, не содержат дефектов. Такое состояние является идеализированным; реальные структуры обычно дефектны, поскольку образование дефектов энергетически выгодно: из-за роста энтропии, сопровождающего дефектообразование, происходит уменьшение энергии Гиббса образования кристаллического вещества.

Иногда все же структуры стехиометрического состава образуются. Обычно это бывает в случаях, когда в катионной и анионной подрешетке наблюдается образование примерно равного количества дефектов, взаимно компенсирующих друг друга. Известно, например, что плотность кристаллического монооксида титана стехиометрического состава TiO аномально мала. Это объясняется высокой дефектностью TiO — установлено, что в катионной и в анионной подрешетке имеется 15% вакансий. Поэтому действительная формула соединения имеет вид $Ti_{0,85}O_{0,85}$. Кроме того, известны неорганические соединения с очень узкой областью гомогенности, не всегда фиксируемой экспериментаторами. Это вос-

принимается как отсутствие отклонения от стехиометрии, хотя по сути дела такое суждение ошибочно.

Именно малой чувствительностью используемых в старых работах методов исследования объяснялась принятая раньше классификация химических соединений на дальтониды и бертоллиды В отличие от дальтонидов, для бертоллидов, обнаруживающих резкие изменения свойств с изменением состава (сингулярная точка на диаграмме состояния), характерна узкая область гомогенности Сейчас установлено, что дефекты в кристаллических ионных структурах присутствуют всегда (в отсутствие дефектов не была бы возможна диффузия по кристаллу), но области гомогенности, отражающие дефектность структуры, различаются по протяженности в зависимости от природы вещества, условий его получения и обработки

Для кислородных соединений элементов-металлов степень дефектности кристаллической структуры можно варьировать, выдерживая оксиды при различной температуре и давлении кислорода. Так, обработка оксида цинка стехиометрического состава ZnO при пониженном давлении кислорода приводит к увеличению числа дефектов в анионной подрешетке. Уменьшение концентрации кислорода в ZnO происходит за счет диффузии атомного кислорода O из узлов кристаллической структуры. При этом в узлах анионной подрешетки остаются электроны, ранее принадлежавшие ионам O^{2-}. Электроны, находящиеся в вакансиях, обусловливают электронную проводимость образцов ZnO, которая тем выше, чем ниже давление O_2 над образцом при его термической обработке.

Если давление O_2 над оксидом элемента-металла при термической обработке выше атмосферного, наблюдается образование вакансий в катионной подрешетке оксида и возникновение «дырочной» проводимости *p*-типа. Примером может быть оксид никеля NiO, который при прокаливании в условиях повышенного давления O_2 меняет цвет от светло-зеленого до черного (темная окраска, как правило, свидетельствует о сильной дефектности структуры) и становится полупроводником *p*-типа. Возникновение дырочной проводимости можно объяснить диффузией атомов никеля к поверхности кристалла, где имеется избыток кислорода и происходит «наращивание» наружных слоев кристалла NiO за счет взаимодействия $2Ni + O_2 = 2NiO$.

Диффузия нейтральных атомов Ni^0 становится возможной вследствие перехода части ионов Ni^{2+} в более окисленное состояние:

$$3Ni^{2+} = 2Ni^{3+} + Ni^0.$$

Таким образом, возникновение дырочной проводимости характерно для кислородных соединений элементов-металлов с переменной степенью окисления. Ясно, что с ростом давления O_2 наблюдается увеличение проводимости *p*-типа.

Одним из интересных примеров оксидов металлов с широкой областью гомогенности является оксид железа(II) ($Fe_{0,995}O$ — $Fe_{0,84}O$). Любопытно, что область гомогенности соединения, ко-

торое называется оксидом железа(II), не включает соединение со стехиометрическим составом (Fe : O = 1 : 1).

Стехиометрический оксид железа(II) можно синтезировать при высоких давлениях, но он имеет структуру, отличную от структуры соединения, обычно обозначаемого как FeO. Нестехиометричность FeO можно объяснить так же, как нестехиометричность NiO: вакансии в катионной подрешетке («дырочная» проводимость) компенсируются переходом части ионов Fe^{2+} в Fe^{3+}. Интересно, что при охлаждении оксида Fe^{II} ниже 569 °C происходит его распад на Fe_3O_4 и α-Fe.

Аналогичный процесс образования нестехиометрических соединений с дырочной проводимостью происходит и у других подобных соединений, что связано со стабильностью дефектных структур при повышенных температурах (роль энтропийного фактора больше при высоких температурах). Охлаждение оксидов с большим числом вакансий приводит к упорядочению последних, но структура с упорядоченными вакансиями рассматривается уже как новая. Следовательно, при охлаждении кристаллических дефектных структур, в том числе оксидов элементов-металлов, происходит структурная перестройка.

16.3.1.3. Оксиды с ковалентной связью элемент — кислород

Ковалентные оксиды чаще всего имеют молекулярное строение. В обычных условиях они представляют собой газы, жидкости или легкоплавкие и легколетучие твердые соединения, характеризующиеся слабым межмолекулярным взаимодействием (следствие направленности и насыщаемости ковалентных связей). В оксидах с ковалентной связью Э—О часто реализуется sp^3-гибридизация 2*s*- и 2*p*-орбиталей атома кислорода. В этом случае максимально возможное число одинарных ковалентных связей равно четырем. Тетраэдрическое распределение связей в пространстве подразумевает угол между связями ~109 °. Известно, однако, что в реальных соединениях, таких как H_2O и $(C_2H_5)_2O$ с sp^3-гибридизованным атомом кислорода, угол между связями часто отличается от тетраэдрического. Например, в молекуле H_2O угол между двумя связями O—H равен 104,5 °. Это объясняют наличием у кислорода в молекуле воды двух неподеленных пар электронов, участвующих в гибридизации, наряду с двухэлектронными двухцентровыми связями O—H.

Электронные облака неподеленных электронных пар отличаются по протяженности от облаков электронных пар, связывающих атомы O и H. Полагают, что отталкивание друг от друга неподеленных пар электронов сильнее (угол между ними больше тетраэдрического), чем такое же отталкивание друг от друга электронных пар, осуществляющих связь O—H (угол между ними меньше тетраэдрического). Это связано с большей размытостью в пространстве облаков неподеленных электронных пар по сравне-

нию с электронными облаками, которые сосредоточены в пространстве между атомами O и H.

В некоторых кислородных соединениях угол между связями существенно больше, чем тетраэдрический. Например, в озоне O_3 угол между связями O—O составляет 116,8°.

Кислородные соединения с промежуточным ионно-ковалентным характером связи в обычных условиях **имеют структуру бесконечных кристаллов**, а не дискретно-молекулярное строение. К числу таких соединений относится, в частности, кремнезем SiO_2, у которого связь носит наполовину ионный, наполовину ковалентный характер (см. разд. 14.3.1.1). Наложение ковалентной и ионной составляющей делает связь Si—O и всю структуру SiO_2 чрезвычайно прочной. Вероятность образования кислородных соединений с ионно-ковалентной связью максимальна у элементов-неметаллов (как кремний) с относительно низкой электроотрицательностью. Элементы-неметаллы с большей электроотрицательностью образуют оксиды ковалентного характера с молекулярной структурой, а элементы с преобладанием металлических свойств — ионные оксиды, построенные по принципу плотно упакованных ионов O^{2-}.

16.3.1.4. Пероксиды, надпероксиды, пероксокислоты

Взаимодействие молекулярного кислорода с наиболее активными металлами — ЩМ и ЩЗМ — приводит к образованию пероксидных соединений различного состава.

Кислород, выполняя функции окислителя, может присоединять электроны, ранее принадлежащие восстановителю, не разрывая связи между двумя атомами в молекуле кислорода. При этом получаются пероксиды, содержащие ион O_2^{2-}, и надпероксиды, содержащие ион O_2^-. Способность образовывать продукты окисления, где содержание кислорода больше, чем это соответствует обычной степени окисления окисляемого элемента, — характерное свойство кислорода.

Пероксид-ион O_2^{2-} диамагнитен, так как не имеет неспаренных электронов. Действительно, поскольку в молекулярном кислороде, обладающем парамагнитными свойствами, два электрона располагаются на двух вырожденных разрыхляющих π-орбиталях (см. рис. 16.1), присоединение к молекуле O_2 двух электронов приводит к появлению на каждой из двух разрыхляющих π-орбиталей по два электрона, которые в соответствии с принципом Паули имеют антипараллельный спин. Поэтому пероксид-ион уже не проявляет парамагнитных свойств — он диамагнитен.

Надпероксиды, например NaO_2, KO_2 и др., содержат кислорода на атом металла еще больше, чем пероксиды. При образовании надпероксид-иона O_2^- к молекуле кислорода присоединяется только один электрон. Следовательно, лишь на одной из разрых-

ляющих π-орбиталей появляется электронная пара, а на другой — по-прежнему, как в O_2, находится неспаренный электрон, обусловливающий парамагнетизм надпероксидов.

К числу соединений, содержащих пероксид- и надпероксид-ионы, относятся не только бинарные соединения типа пероксидов и надпероксидов. Пероксидные группировки могут входить в состав гидроксидов, кислородсодержащих кислот и соответствующих солей, замещая в них ионы O^{2-}. Примером могут быть пероксокислоты, например пероксосерные (см. ниже), а также пероксогидроксиды церия(IV), титана(IV), хрома(IV) и др., уже рассмотренные нами при обсуждении кислородных соединений элементов соответствующих групп ПС.

16.3.1.5. Соединения кислорода в положительной степени окисления

Среди соединений кислорода в положительной степени окисления наиболее изучены **производные катиона диоксигенила O_2^+**, $[O_2]^+X^-$. В них степень окисления кислорода равна +1/2. Катион парамагнитен (1 неспаренный электрон), кратность связи в нем равна 2,5, т. е. больше, чем в молекуле O_2, так как ион O_2^+ получается при удалении электрона с разрыхляющей π-орбитали молекулы O_2 (см. рис. 16.1). Поэтому расстояние O—O (1,13 Å) меньше, чем в O_2 (1,21 Å). В качестве аниона X^- в этих кристаллических соединениях выступают комплексные анионы $[BF_4]^-$, $[Э^{IV}F_6]$, где Э = Mn, Ni, и $[Э^{V}F_6]$, где Э = P—Bi, Nb, Ta, Au, Ru, Rh, Pt. Наиболее устойчивым среди $[O_2][ЭF_6]$ является соединение платины, возгоняющееся при 100 °С.

Производные диоксигенила являются сильнейшими окислителями.

Соединения $[O_2]^+$ синтезируют взаимодействием кислорода с фторидами $ЭF_6$, например:

$$O_2 + PtF_6 = [O_2][PtF_6].$$

Можно использовать также длительное нагревание (при 150—500 °С) смеси кислорода, фтора и порошка Э:

$$O_2 + 3F_2 + Э = [O_2][ЭF_6]$$

или взаимодействие O_2F_2 и O_4F_2 со фторидами типа BF_3, PF_5, AsF_5, SbF_5:

$$2O_2F_2 + 2PF_5 = 2\,[O_2][PF_6] + F_2,$$

$$O_4F_2 + 2BF_3 = 2[O_2][BF_4].$$

Положительную степень окисления кислород проявляет также в соединениях со фтором.

Дифторид кислорода OF_2 (степень окисления кислорода +2) — бесцветный, ядовитый газ, разлагающийся при 200 °С; молекула — угловая, полярная. Дифторид OF_2 является сильнейшим окислителем и фторагентом. Он почти не разлагается холодной водой, в которой малорастворим [6,5 % (об.) при 0 °С]. В щелочной среде разложение идет довольно быстро:

$$OF_2 + 2NaOH = O_2\uparrow + 2NaF + H_2O.$$

Получают OF_2 при быстром пропускании фтора через 2%-й раствор щелочи:

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2\uparrow + 2NaF + H_2O.$$

Дифторид дикислорода O_2F_2 (степень окисления кислорода +1) при температуре жидкого азота представляет собой кристаллы оранжевого цвета, которые плавятся при −163 °С. Разложение начинается при −100 °С. Молекула O_2F_2 по структуре аналогична пероксиду водорода с длиной связи О—О, равной 1,22 Å. Дифторид дикислорода является сильнейшим окислителем и фторагентом.

Образуется O_2F_2 при действии тихого электрического разряда на охлаждаемую смесь фтора и кислорода.

Описаны и другие фториды кислорода с положительными степенями окисления: O_3F_2, O_4F_2, O_6F_2. Все они разлагаются при очень низкой температуре. Предполагается цепочечное строение молекул O_4F_2: $F—(O)_4—F$.

Фторид O_3F_2 представляет собой, видимо, смесь O_4F_2 и O_2F_2.

Образование этих соединений, как и дифторида дикислорода, происходит при действии электрического разряда на смесь фтора и кислорода при очень низкой температуре (от −196 до −213 °С).

16.3.1.6. Комплексы молекулярного кислорода

Молекулярный кислород способен обратимо взаимодействовать с различными химическими реагентами с образованием так называемых **оксигенильных комплексов**, т. е. **комплексов молекулярного кислорода (дикислорода)**. Общеизвестным примером такого соединения может быть продукт взаимодействия O_2 и гемоглобина. Этот ассоциат, как известно, выполняет важнейшую функцию в организме человека и животных — является переносчиком кислорода. Аналогичную роль в ряде живых организмов выполняет и гемоцианин — белок, содержащий порфириновый комплекс меди. Сейчас большое внимание уделяется синтезу оксигенильных комплексов других переходных элементов, которые могли бы выполнять функции, сходные с функциями гемоглобина.

Полагают, что координированный катионами элементов-металлов молекулярный кислород находится в активированном (синглетном) состоянии (см. разд. 16.2.1.1): координация O_2 сопровождается ослаблением связи О=О, что облегчает

вступление молекулярного кислорода в окислительный процесс. Последнее крайне важно, поскольку именно окисление молекулярным кислородом различных субстратов в живых организмах служит основным источником энергии для процессов жизнедеятельности. Почти 90% O_2, поступающего в организм при дыхании, выполняет функцию акцептора электронов. Энергия, выделяющаяся при окислении различных субстратов молекулярным кислородом, используется для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ). Установлено, что функции гемоглобина, миоглобина и других комплексов металлов, переносящих (и активирующих) O_2 в живых организмах, моделируют упомянутые выше искусственно получаемые КС, среди которых наиболее близкими к природным переносчикам молекулярного кислорода оказались комплексы элементов-металлов первого переходного ряда в низких степенях окисления (Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Cu^{I}), у них состав внутренней координационной сферы аналогичен природным активным центрам.

Получено большое число оксигенильных производных, в частности, комплексы кобальта CoA_2O_2, где A^-— аминокислота или другие лиганды. Способность обратимо присоединять (и отдавать) O_2 позволяет рассматривать эти соединения как возможные заменители гемоглобина.

16.3.2. Кислородные соединения элементов подгруппы серы

Важнейшие кислородные соединения серы, селена, теллура имеют состав $ЭO_3$ и $ЭO_2$. Эти оксиды и отвечающие им гидраты $H_2ЭO_4$, $H_2ЭO_3$, как и следует ожидать, имеют кислотный характер, поскольку образованы элементами-неметаллами. Имея ярко выраженную склонность к ковалентному связыванию кислорода, атомы этих элементов в оксидах, кислотах, анионах солей окружают себя прочным кислородным экраном, не разрушающимся даже

Таблица 16.5. **Некоторые свойства оксидов элементов подгруппы серы**

Оксид	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	Растворимость в воде
SO_2	−75,5	−10,0	−296,9 (г), −331,1 (к)	115 г в 100 г H_2O при 20 °C
SeO_2	340–350 (давление)	315 (возгонка)	−125,8 (г), −225,7 (к)	Хорошо растворяется
TeO_2	450 (возгонка)	Разлагается	−51,9 (г), −322,6 (к)	Не растворяется
PoO_2	885 (возгонка)	Разлагается	—	—
SO_3	16,9	44,8	−395,2 (г), −437,9 (ж), −462,4 (α)	Энергично взаимодействует с водой
SeO_3	118,5	Сублимируется	−184	То же
TeO_3	Разлагается	Разлагается	−348	Не растворяется

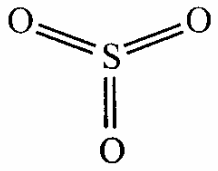
под действием такого сильного поляризатора, как протон (H^+). Катионная функция не свойственна этим элементам даже в сильнокислотных средах. Наиболее важными являются соединения элементов подгруппы серы в степени окисления +6 и +4.

Все $ЭO_3$ и $ЭO_2$ (табл. 16.5) представляют собой легкоплавкие и легколетучие соединения, что характерно для ковалентных оксидов с молекулярной структурой.

16.3.2.1. Степень окисления +6

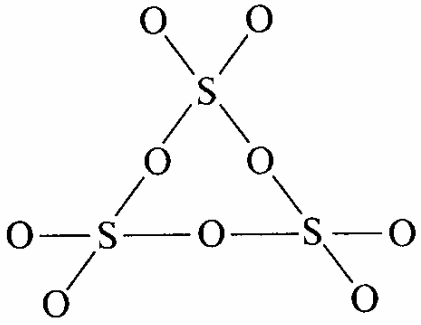
Серный ангидрид

Серный ангидрид SO_3 (ангидрид серной кислоты, оксид серы(VI), триоксид серы) в газовой фазе мономерен — молекулы имеют плоскую треугольную структуру. Очень малая длина связи S—O (1,43 Å) с позиций МВС объясняется наличием резонансного гибрида с $p\pi$—$p\pi$- и дополнительным π-связыванием за счет $d\pi$—$p\pi$-связей, образованных электронами кислорода и пустыми d-орбиталями серы. В образовании этих связей проявляется очень большое сродство серы к электрону:



В жидкой фазе мономерные частицы находятся в равновесии с тримерными S_3O_9.

Серный ангидрид имеет несколько кристаллических модификаций с разными $T_{пл}$. Ниже 16,9 °C выделяются бесцветные льдообразные кристаллы **γ-SO_3**, построенные из тримеров S_3O_9:



Следы влаги [(10^{-3} % (мол.)] приводят к быстрому образованию блестящих игольчатых асбестоподобных кристаллов **β-модификации SO_3**, которые имеют спиралевидную цепочечную структуру и являются смесью полисерных кислот $HO(SO_2O)_xH$, где x — очень велико ($\sim 10^5$). Наиболее устойчивая **α-модификация SO_3** (также образуется в присутствии следов влаги) — игольчатые ас-

бестоподобные белые кристаллы. Эта форма представляет собой зигзагообразные цепи из молекул SO_3, связанные в слои с тетраэдрическим окружением атомов серы атомами кислорода. В **δ-модификации SO_3** тетраэдры SO_4 образуют трехмерные сетки. В чистом виде отдельные формы серного ангидрида получить очень сложно, поэтому обычно имеют дело с их смесями.

Все модификации SO_3 очень гигроскопичны. При погружении SO_3 в воду происходит бурная гидратация (сопровождается шипением, как если бы в воду погрузили раскаленное железо). На каждый моль SO_3 при этом выделяется 88 кДж — тепловой эффект «хорошей» экзотермической реакции.

Серный ангидрид проявляет окислительные свойства, например, если смешать SO_3 и порошок KI, сразу же выделяется иод.

Реакция **получения серного ангидрида** экзотермическая (97 кДж/моль): $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, поэтому она должна идти самопроизвольно, без дополнительного подогрева. Нагревание будет смещать равновесие влево, уменьшая выход нужного продукта. Действительно, при стехиометрическом соотношении объемов SO_2 и $O_2 = 2 : 1$ с ростом температуры (400, 600, 700 °С) выход SO_3 падает: 98,1; 76,3 и 16,0% соответственно.

Таким образом, высокая температура для синтеза SO_3 (в равновесных условиях) нежелательна. Для увеличения выхода можно повысить долю O_2, например, вдвое (принцип Ле Шателье, закон действующих масс). Тогда при тех же значениях температуры выход SO_3 повышается, но не слишком сильно: 99,7; 88,5 и 22,0% соответственно, т. е. повышение концентрации кислорода в смеси реагентов слабо смещает равновесие в нужную сторону. Поэтому выгоднее вести синтез SO_3 при низкой температуре (в равновесных условиях). Но понижение температуры ведет к резкому снижению скорости реакции, что влечет за собой и понижение выхода SO_3. Чтобы при относительно низкой температуре синтеза равновесие устанавливалось быстрее, необходимо использовать катализатор («контактный» метод синтеза SO_3).

Кроме наиболее активного, но дорогого катализатора — мелкораздробленной платины, применяют и соединения ванадия — ванадат кальция $Ca(VO_3)_2$, оксид ванадия V_2O_5, а также самый дешевый катализатор — оксид железа(III). Все катализаторы позволяют получить SO_3 при 500—550 °С с прекрасным выходом (~99%). При этом быстро достигается равновесие. В обычных технологических условиях только 1% SO_2 остается не переведенным в SO_3.

В лабораторных условиях контактное окисление SO_2 до SO_3 проводят, используя в качестве катализатора платинированный асбест, который готовят следующим образом: пропитывают асбест раствором соли платины или платинохлористоводородной кислоты, потом его прокаливают, и на асбесте остается мелкораздробленная платина. (Иногда вместо асбеста в качестве носителя платины применяют $MgSO_4$.)

Сернистый ангидрид, необходимый для синтеза SO_3, в лаборатории получают окислением серы: над расплавленной (в лодочке) серой из газометра или баллона пропускают кислород. Сера горит голубым пламенем; при этом получается SO_2. Через тройник в систему вводят кислород, который смешивается с SO_2; одновременно нагревают катализатор и подают смесь газов SO_2 и O_2.

Появляется белый дым SO_3, его растворяют в воде и испытывают на содержание H_2SO_4 по реакции с $BaCl_2$ (необходимо добавление HCl, так как $BaSO_3$, как и $BaSO_4$, нерастворим в воде, но, в отличие от $BaSO_4$, растворяется в HCl). Серный ангидрид дымит на воздухе за счет образования капелек H_2SO_4, при охлаждении он переходит в твердое состояние (белые иглы).

Серная кислота

При промышленном синтезе H_2SO_4 используют SO_2, образующийся при сжигании пирита FeS_2. Получающаяся газовая смесь содержит 1—15% сернистого газа, остальное — воздух.

Для очистки SO_2 пропускают через специальные башни, где его промывают 24%-й H_2SO_4 (так называемое орошение). На орошение газ поступает горячим (~300 °С), поэтому разбавленная H_2SO_4 концентрируется (вследствие испарения воды), хотя и загрязняется примесями, содержащимися в SO_2.

Сернистый газ, промытый разбавленной H_2SO_4, поступает на электрофильтры для освобождения от капелек воды и смоченных твердых примесей. После этого происходит осушение газовой смеси SO_2 и O_2 в башнях, здесь же идет и дополнительная очистка. После того, как газ прошел все эти устройства, из 200—300 г пыли на 1 $м^3$ газа в нем остается всего 10—20 г. Сухой очищенный газ (SO_2 + O_2) пропускают через раствор чистой H_2SO_4 и только после этого подают в контактный аппарат Тщательная очистка газов необходима, чтобы не отравлять катализатор. В целях экономии электроэнергии смесь SO_2 и O_2 пропускают через теплообменник, где газ, идущий в контактный аппарат, проходит по внутренней трубе, а газ, выходящий из него и разогретый за счет экзоэффекта реакции окисления SO_2 до SO_3 — по внешней. Таким образом, смесь SO_2 и O_2, поступающая на катализ, предварительно нагревается отходящими газами, а на катализаторе за счет экзоэффекта газы окончательно разогреваются до 550 °С.

Промышленный синтез H_2SO_4 включает стадию растворения серного ангидрида, полученного контактным способом, не в воде, а в серной кислоте: при этом образуется **олеум.**

Получившийся в контактном аппарате SO_3 растворяют в H_2SO_4, а не в H_2O потому, что при растворении в воде из-за выделения очень большого количества энергии образуются устойчивые дымы — аэрозоли, т. е. теряется (в виде дыма H_2SO_4) много SO_3. При растворении SO_3 в H_2SO_4 образуется так называемая **дымящая серная кислота**, или **олеум** — раствор серного ангидрида в безводной H_2SO_4, содержащий **дисерную**, или **пиросерную, кислоту $H_2S_2O_7$**, а также **три-** и **тетрасерные кислоты ($H_2S_3O_{10}$** и **$H_2S_4O_{13}$**). Олеум имеет переменный состав, поскольку H_2SO_4 растворяет SO_3 в любых количествах.

При мольном соотношении H_2SO_4 : SO_3 = 1 : 1 образуются бесцветные кристаллы пиросерной кислоты, строение которой передает формула HO—SO_2—O—SO_2—OH. При взаимодействии с водой $H_2S_2O_7$ дает 2 моль H_2SO_4.

Название «пиросерная» кислота объясняется просто: пиросульфаты — соли пиросерной кислоты можно получить пиролизом гидросульфатов («пирос» по-гречески «огонь»), например:

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Соответствующая кислота и называется пиросерной, хотя сама она получается вовсе не при нагревании, а наоборот, при повышенной температуре она разлагается с выделением SO_3.

Серную кислоту получают не только контактным, но и другими способами. **Башенный способ** предусматривает окисление SO_2 до SO_3 за счет кислорода из оксидов азота (смесь NO и NO_2). При этом в качестве промежуточного продукта образуется **нитрозилсерная кислота**, или «нитроза»: $[NO]^+[HSO_4]^-$.

Известен также пиросульфат нитрозила $(NO)_2S_2O_7$, который образуется при полном отсутствии воды в конденсированных системах , например, при взаимодействии жидкого SO_2 с NO_2

При разложении нитрозы водой получается H_2SO_4 и NO, направляемый в исходную смесь оксидов азота состава N_2O_3. Взаимодействуя с O_2 воздуха, NO переходит в NO_2 и вновь образует нитрозу. Суммарная реакция, протекающая при окислении сернистого газа в башенном способе, имеет вид

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

В настоящее время синтез серной кислоты проводят только контактным методом, а башенный сохранил лишь историческое значение.

Серная кислота — *одно из важнейших неорганических соединений.* При обычных условиях 100%-я H_2SO_4 — жидкость довольно тяжелая (плотность 1,84 г/см^3), поэтому серная кислота не сразу смешивается с водой. Постепенно взаимодействуя с H_2O, серная кислота может закипеть, раствор разбрызгаться и, попав на кожу экспериментатора, вызвать ожоги. Поэтому **приливать нужно только H_2SO_4 к воде,** а не наоборот: H_2O легче, чем H_2SO_4, и при неправильном порядке смешения будет верхним слоем. От разогревания вследствие гидратации H_2SO_4 вода будет вскипать на поверхности слоя серной кислоты, и раствор H_2SO_4 будет разбрызгиваться.

Безводная H_2SO_4 при охлаждении легко затвердевает, так как имеет $T_{пл} = 10{,}4$ °C. Чтобы при транспортировке зимой H_2SO_4 не затвердела, в цистернах устраивают змеевики, по которым пропускают горячий водяной пар для обогревания H_2SO_4. В условиях атмосферного давления H_2SO_4 кипит при 338 °C, разлагаясь при этом на SO_3, H_2O, SO_2 и O_2. Очищать H_2SO_4 перегонкой трудно, она при этом сильно загрязняется продуктами своего разложения. Лучше ее получать чистой по контактному способу.

Диэлектрическая проницаемость безводной серной кислоты очень высока ($\varepsilon_0 = 100$). Это приводит к сильной самоионизации (**автопротолизу**):

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-,$$

что делает безводную серную кислоту эффективным неводным растворителем:

$$[H_3SO_4^+][HSO_4^-] = 2{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

Кроме автопротолиза, протекает и другой процесс:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-, \quad [H_3O^+][HS_2O_7^-] = 5{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

В водных растворах серная кислота — сильная двухосновная кислота: $pK_a^{I} = -3{,}0$; $pK_a^{II} = 1{,}92$.

Концентрированная H_2SO_4 проявляет свойства **окислителя**, восстанавливаясь обычно до сернистого газа. Примером может быть реакция

$$H_2SO_{4,\ конц} + H_2S_{(газ)} = S\downarrow + SO_2 + 2H_2O.$$

Сера в этой реакции выделяется на поверхности пузырьков газа, если H_2S барботируют через слой H_2SO_4 (реакция идет преимущественно в пленке) Образующаяся при этом пена — белая от содержащейся в ней серы, а жидкость — почти прозрачная

Дегидратирующие свойства — характерная черта H_2SO_4. Способность присоединять H_2O, по-видимому, связана с электронной дефицитностью H_2SO_4. Присоединение воды атомами серы серной кислоты происходит за счет неподеленных электронных пар атома кислорода H_2O и сопровождается большим выделением энергии. Смешиваясь с водой в любых соотношениях, серная кислота образует многочисленные гидраты $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1 \div 6$).

Сродство серной кислоты к воде так велико, что $H_2SO_{4\ конц}$ может не только связывать «свободную» воду, но и отнимать ее от сложных соединений, например, от углеводов Так, если в концентрированную H_2SO_4 опустить лучинку [клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_n$], то она почернеет выделяется «свободный» углерод из-за обезвоживания древесины Аналогично протекает взаимодействие с $H_2SO_{4\ конц}$ другого углевода — сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) Этот опыт можно эффектно поставить следующим образом Готовят смесь сахара с водой и затем приливают тонкой струей этот раствор к H_2SO_4, находящейся в цилиндре, при непрерывном размешивании содержимого Сахар чернеет (происходит процесс дегидратации), а разогревание ведет к испарению воды Углерод в виде столбика черной пены неожиданно для зрителей «вылезает» из цилиндра Чувствуется запах жженого сахара — идет частичная карамелизация

Именно таким способом когда-то получали тонкодисперсный углерод для изготовления «ваксы» — черной сапожной краски Вакса содержала H_2SO_4 и сапоги от нее разваливались Позже сажу стали получать термолизом углеводородов (диссоциации при высокой температуре или в плазме)

Из табл. 16.5 видно, что **селеновый ангидрид SeO_3** плавится при более высокой температуре, чем SO_3. Температура кипения SeO_3 для атмосферного давления не определена, так как при нагревании в обычных условиях он возгоняется. Кристаллы SeO_3 содержат кольца тетрамеров $(SeO_3)_4$. В чистом виде SeO_3 синтезировать трудно, в частности, его нельзя перекристаллизовать, поскольку он взрывается при взаимодействии со всеми растворителями. Реагируя с водой, SeO_3 образует **селеновую кислоту H_2SeO_4,** которую можно получить как в жидком, так и в кристаллическом состоянии. Оксид SeO_3 выделяют из H_2SeO_4, действуя на нее P_2O_5.

Селеновую кислоту можно синтезировать также сплавлением Se с KNO_3 — образуется соль селеновой кислоты (селенат калия), которую затем по обменной реакции переводят в H_2SeO_4. Можно для этой цели использовать и окисление селенитов, например K_2SeO_3, или обменную реакцию H_2SO_4 с бариевой солью селеновой кислоты. Многие неустойчивые (реакционноспособные) кислоты получают именно таким способом.

При обычных условиях **селеновая кислота** — жидкость ($T_{пл}$ = = −57 °С), внешне похожая на H_2SO_4 — такая же сильная кислота ($pK_a^{I} = -1{,}0$; $pK_a^{II} = 2{,}0$), поэтому ее соли со ЩЭ и ЩЗЭ не гидролизуются. Главное отличие H_2SeO_4 от H_2SO_4 состоит в том, что *селеновая кислота проявляет более сильные окислительные свойства, чем серная;* для кислородных соединений селена характерна *вторичная периодичность, обусловленная наличием 18-электронной предвнешней оболочки в атоме Se.*

Бóльшую окислительную способность селеновой кислоты (по сравнению с H_2SO_4) можно продемонстрировать, погрузив лучинку в H_2SeO_4. Происходит мгновенное воспламенение клетчатки, тогда как в тех же условиях $H_2SO_{4\ (конц)}$ лишь ее обугливает.

Термодинамические данные также указывают на существенно большее окислительное действие селеновой кислоты по сравнению с серной:

$$E^0\,(SeO_4^{2-}/H_2SeO_3) = 1{,}15\ В,\ E^0\,(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 0{,}17\ В.$$

Ангидрид TeO_3 получают дегидратацией $Te(OH)_6$; он не растворим в воде и переходит в раствор только под действием щелочей. Наиболее обычная из **теллуровых кислот — ортотеллуровая $Te(OH)_6$** — по составу, строению и свойствам сильно отличается от серной и селеновой кислот.

Теллуровая кислота характеризуется более высоким координационным числом центрального атома теллура по сравнению с S^{VI} и Se^{VI} в их кислотах: вокруг атома Te может разместиться больше

четырех, чаще всего шесть, атомов кислорода. В частности, теллуровая кислота состава H_2TeO_4 присоединяет воду, превращаясь в ортотеллуровую кислоту H_6TeO_6 [или $Te(OH)_6$]. Ортотеллуровая кислота довольно слабая, но все же она, несмотря на обилие гидроксильных групп, проявляет кислотные, а не основные свойства: $pK_a^{I} \approx 8$; $pK_a^{II} \approx 11$; $pK_a^{III} \approx 15$. Слабость теллуровой кислоты объясняется меньшей прочностью ковалентных связей Te—O в $Te(OH)_6$, бóльшим их числом по сравнению с $H_2ЭO_4$, а также отсутствием атомов кислорода, не связанных с атомами водорода и оттягивающих электронную плотность от атома Э. Однако об амфотерных или основных свойствах теллуровой кислоты все же говорить не приходится.

H_6TeO_6 имеет октаэдрическую структуру. Синтезируют H_6TeO_6, окисляя Te или TeO_2 с помощью $HClO_3$, H_2O_2, Na_2O_2, CrO_3 и др. окислителей, например:

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2,$$

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2.$$

Теллуровую кислоту можно получать и обменными реакциями, например:

$$BaTeO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O = H_6TeO_6 + BaSO_4\downarrow.$$

Синтезированы соли H_6TeO_6 различной степени замещенности: NaH_5TeO_6, $Na_2H_4TeO_6$, $Na_4H_2TeO_6$, Na_6TeO_6, Ag_6TeO_6.

Кислородные соединения полония(VI) мало изучены. Есть основания полагать, что оксид PoO_3 и отвечающий ему гидрат $PoO_3 \cdot nH_2O$ по свойствам близки к аналогичным соединениям теллура(VI), но с еще менее выраженными кислотными свойствами. Возможность образования соединений Po^{VI} изучали только при работе с микроколичествами Po (соосаждение с соединениями $Э^{VI}$), т. е. результаты требуют уточнения. Предполагается, что при анодном окислении следов полония образуется триоксид PoO_3.

Сульфаты, селенаты, теллураты

Соли серной, селеновой и теллуровой кислот — сульфаты, селенаты, теллураты — чаще всего получают нейтрализацией соответствующей кислоты основанием. В зависимости от мольного соотношения реагентов и природы катиона, образующего основание, можно синтезировать кислые (например, гидросульфаты типа $NaHSO_4$), средние (например, селенат кальция $CaSeO_4$) и основные соли [например, основный сульфат меди $Cu(OH)_{1,5}(SO_4)_{0,25}$]. Свойства и строение наиболее важных соединений этого класса (медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.) обсуждены в главах, посвященных химии соответствующих элементов-металлов, образующих катионы солей.

Таблица 16.6 **Термодинамическая оценка температуры разложения сульфатов**

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} Дж/моль · К
Na_2SO_4 (к)	−1384,6	149,5
Na_2O (к)	−510,8	72,4
$CuSO_4$ (к)	−70,9	109,0
CuO (к)	−162,1	42,6
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	−3442,2	239,2
Al_2O_3 (к)	−1676,0	50,9
SO_3 (г)	−376,2	256,4

Процесс	$\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж	$\Delta_r S^\circ_{298}$, Дж/К	$T_{разл}$ (расч.), К	$T_{разл}$ (эксп.), К
$Na_2SO_4 = Na_2O + SO_3$	497,6	179,3	2775	$T_{кип}$ = 1703
$CuSO_4 = CuO + SO_3$	232,6	190,0	1224	923
$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3SO_3$	637,6	580,9	1098	773

Остановимся на **термической устойчивости сульфатов элементов-металлов** Как в случае солей других кислородсодержащих кислот (карбонатов, нитратов и др.), условия разложения сильно зависят от природы катиона, образующего соль. Так, сульфаты ЩЭ и ЩЗЭ плавятся без разложения, а сульфаты других элементов-металлов (например, алюминия, лантана, железа, меди) разлагаются в интервале 500—800 °С. Еще менее устойчива сама серная кислота ($T_{разл}$ = 338 °С). Объяснить различную термическую устойчивость солей можно разницей в поляризующем действии катионов (см. разд. 15.3.1.2). Другим подходом является термодинамическая оценка температуры разложения соли (в предположении независимости изменения энтальпии и энтропии процесса от температуры).

Используем этот подход на примере обсуждения термолиза сульфатов натрия, меди и алюминия Для процесса

$$M_x(SO_4)_y\ (к) \rightleftarrows M_xO_y\ (к) + y\,SO_3\ (г)$$

будем считать, что при *температуре разложения* достигается давление пара SO_3, равное 1 атм Известно, что $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T = -RT\ln K_p$

В данном случае $K_p = p(SO_3)$, так как сульфаты и оксиды — кристаллические вещества При температуре разложения $\Delta_r G^\circ_T = -RT_{разл}\ln 1 = 0$

Если считать, что $\Delta_r H_T$ и $\Delta_r S_T$ не зависят от температуры, то изменение энергии Гиббса процесса $\Delta_r G^\circ_T \approx \Delta_r G^\circ_{298}$

Тогда $\Delta_r H^\circ_{298} - T_{разл}\Delta_r S^\circ_{298} = 0$ Отсюда $T_{разл} = \Delta_r H^\circ_{298}/\Delta_r S^\circ_{298}$

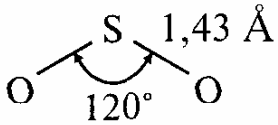
Используя табличные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ и S°_{298} для сульфатов, оксидов и SO_3, можно оценить температуры разложения Их значения, конечно, отличаются от экспериментальных, поскольку независимость $\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ от температуры является достаточно грубым приближением Однако соотношение между полученными и экспериментальными значениями (табл 16 6) сохраняется Na_2SO_4 устойчивее сульфата меди, которыи в свою очередь устойчивее, чем $Al_2(SO_4)_3$

16.3.2.2 Степень окисления +4

В образовании ковалентных связей с кислородом принимают участие все валентные электроны (*ns*- и *np*-электроны) элементов подгруппы серы. Поэтому строение и свойства кислородных соединений зависят от свойств электронных оболочек атомов подгруппы серы, предшествующих внешнему электронному слою. Результатом является отсутствие регулярности в изменении свойств кислородных соединений серы, селена и теллура. Мы уже видели, что кислородные соединения селена(VI) менее устойчивы, чем такие же соединения его легкого и тяжелого аналогов по подгруппе. Такая же закономерность характерна и для кислородных соединений S^{IV}, Se^{IV}, Te^{IV}, Po^{IV}.

Соединения серы

Сернистый газ SO_2 — диоксид серы(IV), сернистый ангидрид (см. табл. 16.5) легко сжижается. Исторически это первый газ, который удалось превратить в жидкость. Жидкий SO_2 используют как неводный растворитель при неорганических синтезах Его диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_0 = 12$, т. е. полярность молекулы SO_2 довольно велика, что объясняется угловым строением молекулы SO_2:

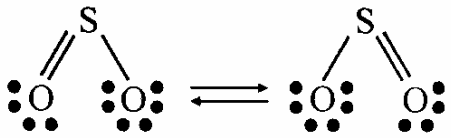


Такая геометрия может быть следствием sp^2-гибридизации орбиталей серы: угол между связями O—S—O близок к 120°. В гибридизации принимают участие не только МО, образующие связь между атомами S и O, но и, по-видимому, $3s^2$-орбиталь неподеленной пары при атоме серы, которая и обусловливает угловое расположение атомов в молекуле SO_2.

Строение трехатомной молекулы SO_2, аналогичное строению O_3 (см. разд. 16.2.1.2), методом МО описать сложно. Для этого вводят предположения о существовании в SO_2 трехцентровых и несвязывающих орбиталей. Малое расстояние S—O в SO_2, равное 1,43 Å, является средним между аналогичными расстояниями в соединениях с одинарной S—O и двойной связью S=O, что позволяет предполагать в SO_2 кратную связь серы с кислородом — происходит

наложение σ-связей на $p\pi$-$p\pi$- и $p\pi$-$d\pi$-связи. В SeO_2 связь $p\pi$-$d\pi$ слабее, чем в SO_2, из-за большего радиуса селена, чем серы.

С позиций МВС молекула SO_2 представляет собой резонансный гибрид:



Угловое строение молекулы SO_2 обусловливает ее полярность и слабое экранирование серы кислородом. Эти факторы, а также присутствие в молекуле SO_2 неподеленной пары электронов делают сернистый газ весьма реакционноспособным соединением, склонным к разнообразным химическим превращениям.

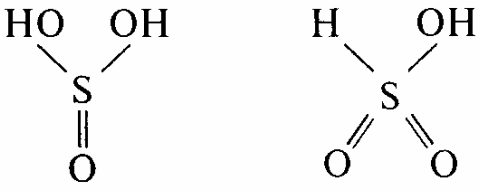
При 0 °С в 1 объеме H_2O растворяется 80 объемов SO_2, при комнатной температуре — 40 объемов (~10% SO_2 по массе). Наряду с физическим растворением одновременно происходит химическое взаимодействие SO_2 и H_2O:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows [H_2SO_3] \rightleftarrows HSO_3^- + H^+,\ HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}.$$

Сернистая кислота H_2SO_3, по-видимому, в индивидуальном состоянии не может быть выделена, но в растворе указанное равновесие существует.

Несмотря на значительную растворимость SO_2 в H_2O, концентрированных растворов сернистой кислоты получить не удается из-за ее непрочности. Насыщение сернистым газом воды, подкрашенной лакмусом, вызывает измененение окраски лакмуса — он краснеет из-за возникновения кислой среды. Однако нагревание раствора SO_2 приводит к восстановлению нейтральной окраски лакмуса — непрочная H_2SO_3 разлагается, и равновесие в растворе смещается в сторону образования SO_2, который улетучивается из сферы реакции.

Сернистая кислота в разбавленных водных растворах присутствует в виде двух обратимо переходящих друг в друга изомерных форм:



sp^2-гибридный атом серы — sp^3-гибридный атом серы

Изомер со связью S—H зафиксирован в органических производных сернистой кислоты.

Сернистая кислота двухосновна: по первой ступени диссоциации — средней силы ($K_a^{I} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$), по второй — слабая ($K_a^{II} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$). Вследствие большой разницы в значениях констант

K_a^{I} и K_a^{II} соли сернистой кислоты — сульфиты могут быть двух видов: средние и кислые (гидросульфиты, или бисульфиты).

Средние сульфиты, например, Na_2SO_3, при гидролизе дают щелочную среду, так как образующаяся по реакции

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$$

кислота HSO_3^- является слабой. Гидролизу гидросульфитов отвечает реакция

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + OH^-,$$

при которой образуется кислота H_2SO_3 средней силы. Поэтому здесь гидролиз с образованием щелочной среды практически не идет, и в растворе кислых сульфитов ЩЭ устанавливается слабокислая среда из-за того, что ион HSO_3^- ведет себя как кислота, по силе отличающаяся от уксусной только на 2 порядка.

При нагревании сульфиты диспропорционируют на сульфиды и сульфаты:

$$4SO_3^{2-} = S^{2-} + 3SO_4^{2-}.$$

Практическое значение имеют сульфиты натрия (гидратированные и обезвоженные). Их **используют** в качестве сильных восстановителей, например, в фотографии.

Если раствор SO_2 в воде заморозить при 3—5 °С (в надежде получить твердую сернистую кислоту), выделяется кристаллогидрат $SO_2 \cdot 6H_2O$. Это соединение клатратного типа, где в пустотах кристаллической структуры твердой воды размещаются молекулы SO_2. Роль H_2O может выполнять также метиловый спирт и другие растворители. Таким образом, твердая H_2SO_3, по крайней мере, в указанных условиях не может быть выделена.

Сернистый газ, его водные растворы и растворы H_2SO_3 проявляют окислительно-восстановительные свойства из-за сравнительно неустойчивого электронного состояния серы в SO_2 и в H_2SO_3. Соединения серы(IV) можно окислить до соединений серы(VI), т. е. SO_2 может быть восстановителем. Кроме того, SO_2 и H_2SO_3 проявляют окислительные свойства.

Сернистый газ — восстановитель. Если ток газообразного SO_2 пропустить через иодную воду, то она моментально обесцвечивается вследствие восстановления I_2 до I^- сернистым газом:

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4,$$

$$E^0(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 0{,}17 \text{ В}, \; E^0(I_2/2I^-) = 0{,}54 \text{ В}.$$

Сернистый газ — окислитель. При взаимодействии SO_2 и H_2S в присутствии воды сероводород окисляется до серы сернистым газом:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O,$$

$$E^0(H_2SO_3/S) = 0{,}45\text{В},\ E^0(S/H_2S) = 0{,}14\ \text{В}.$$

Для выполнения этого опыта в большую колбу, заполненную воздухом, наливают немного воды (катализатор), из аппарата Киппа пропускают ток H_2S, а из прибора, заряженного Na_2SO_3 и H_2SO_4, ток SO_2. В результате выделения серы H_2O мутнеет, а на стенках колбы, там, где стенки были смочены водой, также появляется осадок серы. Это аморфная сера (см. разд. 16.2.2).

Реакция взаимодействия SO_2 и H_2S — один из важных процессов, протекающих в природе. При извержении вулканов из недр Земли выделяются перегретые пары H_2S, SO_2 (образуются за счет разложения сернистых соединений) и воды. В результате взаимодействия этих соединений получается сера, часто в виде крупных, хорошо образованных кристаллов. Это так называемый **гидротермальный синтез**, используемый иногда в промышленной и препаративной химии.

Уже упоминалось, что в SO_2 есть неподеленная электронная пара, которая обусловливает склонность SO_2 к гидратации, сольватации, образованию КС с металлами. Но **SO_2** может быть не только **донором**, но и **акцептором электронных пар.** Например, амины, взаимодействуя с SO_2, переносят два электрона на несвязывающие орбитали серы. Поэтому SO_2 может образовывать координационные соединения (с донорно-акцепторной связью) за счет присоединения сернистым газом других атомов, имеющих неподеленные электронные пары (размещаются на вакантных $3d$-орбиталях серы).

Способность присоединяться к SO_2 проявляет, в частности, органический краситель фуксин. Это — амин, имеющий довольно сложную формулу: $C_{20}H_{20}N_3Cl$. Реакция взаимодействия SO_2 с фуксином обратима. Чтобы продемонстрировать это, в водный раствор фуксина, имеющего розовый цвет, пропускают SO_2. Возникает кислая среда, и со временем окраска исчезает. Может быть, SO_2 окислил фуксин, т. е. разрушил его? Легко доказать, что это не так, и обесцвечивание в действительности есть результат присоединения SO_2 с образованием бесцветной **фуксинсернистой кислоты** $C_{20}H_{20}N_3Cl \cdot SO_2$, а реакция носит обратимый характер, тогда как окисление органического амина происходило бы необратимо. Действительно, если нагреть бесцветный раствор, SO_2 улетучивается, что вызывает разложение фуксинсернистой кислоты и восстановление окраски раствора.

Способность SO_2 к **реакциям присоединения** — его характерное свойство. Например, образование хлорида сульфурила:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

тоже реакция присоединения, вернее окислительного присоединения, поскольку она сопровождается повышением степени окисления серы.

Самой важной реакцией для SO_2 *является окислительное присоединение кислорода с образованием серного ангидрида* SO_3: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$. Это уже рассмотренный выше экзотермический процесс, лежащий в основе технологии получения серной кислоты.

В лаборатории удобно **получать SO_2** по реакции Cu с концентрированной H_2SO_4 или сжиганием серы в кислороде, а также действием H_2SO_4 на соли сернистой кислоты. В промышленности SO_2 чаще всего получают при сжигании серосодержащих неорганических и органических материалов. В некоторых странах, где имеются богатые залежи самородной серы, SO_2 получают по реакции S с O_2.

Соединения селена, теллура и полония

Физические свойства ангидридов элементов подгруппы серы в степени окисления +4 отражены в табл. 16.5. Из нее видно, что летучесть и термическая устойчивость кислородных соединений $ЭO_2$ сильно изменяется в ряду S—Se—Te—Po. Причина различной летучести состоит в том, что SO_2 образует молекулярную структуру, тогда как SeO_2 — бесконечные (полимерные) цепи, а TeO_2 и PoO_2 — ионную структуру. Это следствие возрастания металлических свойств в ряду S—Po.

Как и в случае серы, для получения **$ЭO_2$ селена, теллура** и **полония** можно использовать реакцию окисления кислородом простых веществ или сложных соединений, в частности, селенидов и теллуридов, обычно присутствующих в сульфидных рудах. Под воздействием других окислителей Se и Te с Po могут вести себя по-разному. Например, окисляя Se кислотой $HNO_{3,конц}$, получают H_2SeO_4, тогда как аналогичная реакция с теллуром и полонием завершается на стадии образования TeO_2 и PoO_2. По другим данным, однако, окисление останавливается на получении Se^{IV} и Te^{IV}: H_2SeO_3 и $TeO_2 \cdot HNO_3$. Нагревание этих продуктов приводит к удалению H_2O и HNO_3 и соответственно к получению селенистого и теллуристого ангидридов.

В ряду $SO_2—SeO_2—TeO_2—PoO_2$ происходит ослабление кислотных свойств, что проявляется в **отношении** этих соединений **к воде** (см. табл. 16.5.): SeO_2 легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3, а TeO_2 растворяется плохо. Поэтому H_2TeO_3 получают косвенным методом — действием кислот на теллуриты. Последние синтезируют, сплавляя TeO_2 со щелочами или растворяя TeO_2 в водных растворах щелочей. Диоксид полония тоже не взаимодействует с водой.

Селенистая H_2SeO_3 и **теллуристая H_2TeO_3 кислоты**, как и сернистая, двухосновны, но уступают ей по силе, поскольку по мере роста радиуса и уменьшения электроотрицательности атом Э слабее

смещает электронную плотность от атомов кислорода гидроксильных групп и тем самым меньше поляризует связь O—H:

Кислота	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
K_a^I	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
K_a^{II}	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$

Селенистая кислота выделена в твердом состоянии. Это белое, расплывающееся на влажном воздухе вещество. Считают, что при действии кислот на теллуриты фактически получается гидратированный оксид Te^{IV} состава $TeO_2 \cdot xH_2O$ полимерного строения.

Так как по второй стадии H_2SeO_3 и H_2TeO_3 диссоциируют очень слабо, при их нейтрализации щелочью образуются два ряда солей: средние (**селениты** и **теллуриты**) и кислые (**гидроселениты** и **гидротеллуриты**). Теллуристая кислота проявляет амфотерные свойства, т. е. ее строение можно представить и как $Te(OH)_4$. Наряду с теллуритами, дителлуритами, полителлуритами (получают сплавлением TeO_2 со щелочами) известны и соли, отвечающие основанию $Te(OH)_4$. Например, $TeCl_4$ обладает свойствами соли (Te^{4+} — катион), а не галогенангидрида. Известен нитрат Te^{IV}, правда, не средний, а основный (гидролизованный): $Te(NO_3)_{4-n}(OH)_n$.

Окислительно-восстановительные свойства Se^{IV} и Te^{IV}. Вследствие вторичной периодичности соединения Se^{IV} проявляют более сильные окислительные свойства, чем такие же соединения серы и теллура:

$$E^0(H_2SeO_3/Se_{тв}) = 0{,}74 \text{ В},\ E^0(H_2TeO_3/Te_{тв}) = 0{,}57 \text{ В},$$
$$E^0(H_2SO_3/S_{тв}) = 0{,}45 \text{ В}.$$

Труднее всего окислить селен (примером может быть описанное в разд. 16.2.2 горение Se в кислороде).

Очень интересна для сравнения свойств S^{IV} и Se^{IV} реакция взаимодействия в водных растворах сернистого газа и H_2SeO_3:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

(считают, что SO_2 в водном растворе в меньшей мере переходит в H_2SO_3, чем SeO_2 в H_2SeO_3.) Как видно из уравнения реакции, происходит образование селена (осадок красного цвета) и серной кислоты, т. е. *селенистая кислота проявляет окислительные свойства по отношению к SO_2*. Итак, селенистая кислота — окислитель средней силы, который может окислить такие восстановители, как SO_2, HI, H_2S и др. Теллуристая кислота при нагревании также окисляет сернистый газ, выделяя черный осадок теллура:

$$Na_2TeO_3 + 2HCl + 2SO_2 + H_2O = Te\downarrow + 2NaCl + 2H_2SO_4.$$

Кислородные соединения полония(IV) сходны с аналогичными производными Te^{IV}, но в еще большей степени амфотерны. Растворы, содержащие полоний(IV), при добавлении $NH_3 \cdot aq$ или разбавленного раствора NaOH образуют **гидроксид $PoO(OH)_2$** светло-желтого цвета, который растворяется в кислотах (получаются соли) и щелочах (*получаются* **полониты**, *например*, K_2PoO_3). Он проявляет более основные свойства, чем теллуристая кислота. Так, в отличие от теллура известны средние соли Po^{IV}: безводный дисульфат $Po(SO_4)_2$ темно-пурпурного цвета и бесцветный гидрат $Po(SO_4)_2 \cdot xH_2O$. Все PoX_4 подвергаются гидролизу, но полониты гидролизуются сильнее их (и теллуритов).

16.3.2.3. Низкие степени окисления

Известны низшие оксиды серы и ее аналогов состава, отличного от $ЭO_2$ и $ЭO_3$. В частности, сера, кроме названных, образует еще 11 оксидов. Так, при действии слабого электрического разряда на SO_2 образуется **оксид S_2O_3**. Оксид **S_2O** получают взаимодействием хлорида тионила с сульфидом серебра:

$$SOCl_2 + Ag_2S = S_2O + 2AgCl.$$

Предполагается, что строение молекулы S_2O отвечает формуле SSO. При обычной температуре S_2O неустойчив, разлагается, выделяя SO_2 и полимерные оксиды серы. Оксид состава **S_8O** имеет строение $S{=}(S_6){=}S{=}O$. Его можно получить окислением серы трифторуксусной кислотой.

У селена и теллура такого разнообразия оксидов, как у серы не наблюдается.

16.3.2.4. Кислородные соединения, содержащие цепочки —Э—Э—

Кислород образует связь О—О в молекуле O_2, в озоне, пероксиде водорода, пероксидах и надпероксидах активных элементов-металлов (см. разд. 16.2.1, 1.3.1.2, 1.3.2.1). Кроме того, пероксидные группировки —О—О— содержатся в пероксогидроксидах элементов-металлов типа $Ti(OH)_{4-x}(OOH)_x$ (см. разд. 4.3.1.3) и в так называемых надкислотах, или пероксокислотах. Известны надсерная, надазотная, надфосфорная, надтеллуровая и другие надкислоты, а также их соли.

Пероксодисерная, или **надсерная**, **кислота $H_2S_2O_8$** ($HO{-}SO_2{-}{-}O{-}O{-}SO_2{-}OH$) — бесцветное гигроскопичное кристаллическое вещество, смешивающееся с водой в любых соотношениях. Пероксодисерная кислота и ее соли (пероксодисульфаты, или персульфаты) являются сильными окислителями, но со многими восстановителями при обычной температуре реагируют очень медленно: $E^0(S_2O_8^{2-}/HSO_4^-) = 2{,}12$ В, $E^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2{,}01$ В.

Характерным для $H_2S_2O_8$ катализатором окисления является ион Ag^+, в присутствии которого Mn^{2+} окисляется до марганца(VII):

$$5K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O = 2KMnO_4 + 4K_2SO_4 + 8H_2SO_4.$$

Пероксодисерная кислота обугливает бумагу, сахар и даже парафин. С помощью пероксодисульфатов получены соединения многих элементов в высшей степени окисления, в том числе нептунаты(VII) (см. разд. 3.12.4).

Пероксодисерная кислота образуется при электролизе водного раствора H_2SO_4:

$$2H_2SO_4 - 2e^- = H_2S_2O_8 + 2H^+.$$

Для получения солей пероксодисерной кислоты используют электролиз раствора гидросульфата (бисульфата) калия $KHSO_4$. На аноде идет реакция

$$2HSO_4^- - 2e^- = H_2S_2O_8.$$

За счет едкого кали, образующегося в катодном пространстве, происходит нейтрализация пероксодисерной кислоты. Так как пероксодисульфат калия плохо растворим (45 г/л), происходит кристаллизация, облегчающая его выделение. Пероксодисульфаты других ЩЭ, бария и аммония хорошо растворимы и используются в неорганическом синтезе как сильные окислители.

Анион $S_2O_8^{2-}$ представляет собой два тетраэдра, при соединении которых возникает пероксомостик: $[SO_3—O—O—SO_3]^{2-}$.

Кроме пероксодисерной кислоты, известна **пероксомоносерная кислота H_2SO_5**, называемая **кислотой Каро**, — бесцветные гигроскопичные кристаллы. Ее строение отвечает формуле $HO—O—SO_2—OH$. Кислота Каро является одноосновной, поскольку в растворах протонированная пероксидная группировка HOO— практически не отщепляет протон.

Пероксомоносерная кислота образуется при действии на безводный пероксид водорода хлорсульфоновой кислоты $HO—SO_2—Cl$, а также концентрированной серной кислоты на пероксодисульфаты:

$$H_2O_2 + HOSO_2Cl = H_2SO_5 + HCl,$$

$$K_2S_2O_8 + H_2O + H_2SO_4 = H_2SO_5 + 2KHSO_4.$$

Твердая кислота Каро взрывоопасна, ее соли тоже термически неустойчивы и при нагревании отщепляют кислород:

$$2KHSO_5 = 2KHSO_4 + O_2.$$

Как и пероксодисерная, H_2SO_5 при взаимодействии с водой разлагается, выделяя пероксид водорода:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2,\ H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Эти реакции использовали раньше для промышленного получения пероксида водорода (см. разд. 1.3.1.2).

Из элементов 16-й группы сера особенно склонна к образованию цепочек $(—Э—Э—)_n$, что объясняется особой устойчивостью одинарных связей S—S: сера имеет еще достаточно маленький размер атома и достаточно высокую электроотрицательность для образования прочных ковалентных связей — это ее преимущество в сравнении с тяжелыми аналогами 16-й группы. У серы есть преимущество и перед легким аналогом — кислородом: более слабым является межэлектронное отталкивание, препятствующее сближению двух атомов при образовании связи Э—Э. У кислорода это препятствие преодолевается путем образования кратной ковалентной связи (O=O). У серы кратные связи менее прочны, чем у «маленького» кислорода, но и препятствие для образования одинарных связей (—S—S—) также более слабое. Таким образом, в 16-й группе ПС именно у серы создаются оптимальные условия для образования цепочек однородных атомов. Они имеются в простом веществе S_8 (см. разд. 16.2.2), в многосернистых водородах — полисульфанах (см. разд. 16.3.3.2), а также в ряде кислородсодержащих кислот, образованных серой.

Тиосерная, или **серноватистая, кислота $H_2S_2O_3$** — простейший представитель кислородных кислот, содержащих фрагмент —S—S—. Структура известна только для аниона $S_2O_3^{2-}$, но не для $H_2S_2O_3$. Анион $S_2O_3^{2-}$ (например, в тиосульфате натрия) представляет собой искаженный тетраэдр, в котором атомы серы расположены в центре и в одной из вершин. Не установлено, атом серы(−2) или кислорода(−2) в тетраэдре SSO_3^{2-} протонируется в кислой среде. В связи с этим строение $H_2S_2O_3$ до настоящего времени дискутируется: это либо продукт замещения в серной кислоте атома кислорода на серу в гидроксильной группе, либо замещение на серу атома кислорода, связанного двойной связью с центральным атомом серы. В обеих предполагаемых структурах сера присутствует в двух степенях окисления: +6 и −2.

Серноватистая кислота является достаточно сильной ($K_a^{I} = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$, $K_a^{II} = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$); ее соли, содержащие катионы активных элементов-металлов, практически не гидролизуются. Однако сама кислота неустойчива и, в отличие от ее солей, при стоянии водных растворов распадается с выделением серы и H_2SO_3. Серноватистую кислоту удалось получить в индивидуальном состоя-

нии лишь при низкой температуре взаимодействием хлорсульфоновой кислоты и сероводорода:

$$H_2S + HOSO_2Cl = H_2S_2O_3 + HCl.$$

Кислота представляет собой маслянистую жидкость, застывающую при температуре жидкого азота в стеклообразную массу. В отсутствие воды $H_2S_2O_3$ при температуре ниже 0 °С количественно разлагается:

$$H_2S_2O_3 = SO_3 + H_2S$$

(интересно сравнить эту реакцию с распадом серной кислоты на SO_3 и H_2O выше ее $T_{кип}$).

Самая важная в практическом плане соль тиосерной кислоты — **тиосульфат натрия** (или **гипосульфит**) $\mathbf{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}$, который используется в фотографии на стадии фиксирования негативного изображения для удаления из светочувствительной эмульсии незасвеченного AgX в виде тиосульфатных комплексов $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ (см. разд. 11.5.4). При 48,5 °С $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяется в собственной гидратной воде (раствор склонен к переохлаждению), выше 100 °С обезвоживается. Безводный тиосульфат, так же как пентагидрат, используется в фотографии. Выше 220 °С $Na_2S_2O_3$ разлагается:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5 \text{ и далее } Na_2S_5 = Na_2S + 4S.$$

При действии кислот тиосульфат выделяет аморфную серу и сернистый газ:

$$Na_2S_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Тиосульфат-ион обычно проявляет **восстановительные** свойства. Слабыми окислителями (I_2, Fe^{2+}) он окисляется до **тетратионат-иона**, например:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I$$

(реакцию используют в иодометрии — методе объемного анализа), более сильными окислителями (Cl_2, Br_2) — до сульфат-иона:

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O = 2HSO_4^- + 8Cl^- + 8H^+$$

(раньше тиосульфат применяли для поглощения избытка хлора, используемого для отбеливания волокна, и поэтому называли *антихлором*).

Тиосульфат натрия можно **получить**, пропуская ток SO_2 и H_2S в раствор щелочи. В отличие от реакции взаимодействия этих реа-

гентов в кислой среде (см. выше), в щелочном растворе осадок серы не выделяется, так как сера входит в состав тиосульфат-иона:

$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O.$$

Другой способ получения тиосульфата натрия состоит во взаимодействии серы с сульфитом или со щелочью при кипячении. Во втором случае на первой стадии происходит одновременно окисление серы до S^{IV} и восстановление до S^{2-}:

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Затем образовавшийся сульфит натрия реагирует с серой, находящейся в растворе в избытке:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Раствор в ходе реакции окрашивается в желтый цвет из-за присутствия в нем примеси полисульфидов: $Na_2S + nS = Na_2S_{n+1}$.

Тиосульфаты образуются также при окислении кислородом воздуха полисульфидов, например:

$$2CaS_2 + 3O_2 = 2CaS_2O_3,\ 2Na_2S_5 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3 + 6S.$$

Кроме натриевой соли тиосерной кислоты, в практике неорганического синтеза используют малорастворимую (2 г/л) соль бария BaS_2O_3. Ее вводят в обменную реакцию с сульфатами различных элементов-металлов для получения их тиосульфатов.

Если взаимодействие SO_2 и H_2S протекает **в кислых средах** и в присутствии большого количества воды (**реакция Вакенродера**), то кроме серы образуются **политионовые кислоты $H_2S_nO_6$**, в которых атомы серы связаны друг с другом в цепочку, обычно более длинную, чем в тиосерной кислоте ($2 \leqslant n \leqslant 22$), например, **тетратионовая кислота**, анион которой $S_4O_6^{2-}$ имеет следующее строение: $[SO_3—S—S—SO_3]^{2-}$.

Политионовые кислоты гидролитически разлагаются с образованием H_2SO_4, H_2SO_3 и серы. Однако соли политионовых кислот и ЩЭ при $n = 3 \div 6$ вполне устойчивы, хорошо растворимы в воде (но нерастворимы в спирте). Анионы этих солей представляют собой искаженные два тетраэдра SO_3S, соединенные зигзагообразной цепью $(S)_{n-4}$. Предполагается, что политионовые кислоты образуются в результате постепенного наращивания числа атомов серы n в цепочках $(—S—S—)_{n/2}$:

$$\left.\begin{aligned} SO_2 + 2H_2S &= 2H_2O + 3S,\\ SO_2 + H_2O + S &= H_2S_2O_3,\\ 3SO_2 + H_2S + S &= H_2S_5O_6. \end{aligned}\right\}\ \text{Начальная стадия}$$

Затем следует обмен:

$$H_2S_nO_6 + H_2S_2O_3 = H_2S_{n+1}O_6 + H_2SO_3,$$

в результате которого число n увеличивается на единицу.

Высшие политионовые кислоты ($n > 6$) малоустойчивы и плохо изучены. Однако для некоторых из них, например для $H_2S_{15}O_6$, выделены соли.

Длина зигзагообразных цепей $(—S—S—)_n$ в политионовых кислотах в принципе не ограничена, как и в полисульфанах — многосернистых водородах (см. разд. 16.3.3.2).

Цепочку из двух атомов серы содержит **дитионистая**, или **гидросернистая**, **кислота $H_2S_2O_4$**, соль которой получают действием SO_2 на водную суспензию цинка:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4.$$

Сама кислота в индивидуальном состоянии не выделена, однако обменной реакцией соли бария с серной кислотой получают ее достаточно концентрированные растворы. Сравнительно просто синтезируют ее натриевую соль: из раствора ZnS_2O_4 добавлением Na_2CO_3 осаждают основной карбонат цинка, к фильтрату добавляют NaCl и выделяют кристаллогидрат $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, который обезвоживают нагреванием со спиртом. Безводный **дитионит натрия** сравнительно устойчив, его используют как сильный восстановитель при крашении тканей (он окисляется до Na_2SO_3).

16.3.3. Водородные соединения (гидриды) и их соли

16.3.3.1 Гидриды

Гидриды элементов 16-й группы ПС имеют состав $H_2Э$. Молекулярная структура обусловливает их легкоплавкость и летучесть (табл. 16.7). Данные о гидриде полония в таблице отсутствуют, по-

Таблица 16 7 **Некоторые свойства гидридов элементов 16-й группы**

Гидрид	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	K_a^I (25 °C)	K_a^{II} (25 °C)	Э—H, Å	Угол НЭН, град
H_2O	0,0	100,0	−285,9 (ж.), −241,8 (г.)	$1,86 \cdot 10^{-16}$	–	0,957	104,5
H_2S	−85,6	−60,3	−20,2 (г.)	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	1,336	92,1
H_2Se	−65,7	−41,3	73,0 (г.)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	1,46	91
H_2Te	−51,0	−4,0	99,6 (г.)	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	1,69	90

скольку H_2Po очень неустойчив и о нем известно лишь, что он существует и обладает летучестью.

Значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ в ряду гидридов от H_2S до H_2Te монотонно возрастают, что связано с ослаблением в этом ряду внутримолекулярного взаимодействия и усилением межмолекулярной связи. Наибольшая энтальпия образования H_2Te характеризует гидрид теллура как самое непрочное в этом ряду вещество. Также эндотермическим соединением является H_2Se. В связи с этим различаются способы **получения** $H_2Э$. Если H_2S и до некоторой степени H_2Se (выход не превышает 64%) можно синтезировать взаимодействием простых веществ, то для H_2Te и H_2Po это исключено: при нагревании они разлагаются. Гидриды Te и Po получают только путем обменных реакций. Гидриды H_2Se и H_2Te обычно синтезируют действием воды или кислот на халькогениды элементов-металлов:

$$Al_2Se_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2Se\uparrow,$$

$$FeSe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2Se\uparrow,$$

$$Al_2Te_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2Te\uparrow.$$

Лучшим методом получения H_2Te является электролиз 15—50%-го водного раствора H_2SO_4 при −20 °C (анод — Pt, катод — Te). На катоде происходит восстановление теллура $Te + 2e^- = Te^{2-}$ и образование теллуроводорода $2H^+ + Te^{2-} = H_2Te$.

Металлический Po с H_2 не реагирует, поэтому гидрид полония H_2Po синтезируют растворением порошкообразного Mg (водород *in statu nascendi* — " в момент выделения") в солянокислом растворе полония. Выход гидрида полония составляет только 0,1%. Однако известны соли H_2Po — **полониды**. Так, PbPo и HgPo (черного цвета) получают прямым синтезом при 350 °C. Полониды ZnPo, $PtPo_2$, NiPo образуются при осаждении возогнанного в вакууме полония на соответствующих металлах.

Из монотонной закономерности изменения свойств в ряду H_2S — H_2Se — H_2Te резко выпадает самый важный из бинарных гидридов — вода. У нее существенно более высокие значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$, хотя энтальпия образования указывает на максимальную прочность H_2O в ряду $H_2Э$, а самое прочное внутримолекулярное взаимодействие обычно сопровождается самыми слабыми межмолекулярными контактами. Здесь наблюдается обратная закономерность, которая обусловлена высокой электроотрицательностью кислорода, образующего гидрид. Только кислород — самый легкий и маленький по размеру атом среди других элементов 16-й группы (см. табл. 16.1) способен в силу высокой электроотрицательности образовывать водородные связи между молекулами гидрида, что приводит к ассоциации молекул воды и соответст-

венно к повышению $T_{пл}$ и $T_{кип}$ по сравнению с $H_2Э$ других элементов группы.

Особенности строения и свойств воды рассмотрены в разд. 1.3.1.1. Здесь же мы более подробно остановимся на химии гидридов элементов подгруппы серы.

Молекулы $H_2Э_{газ}$, как и в случае H_2O, являются угловыми. Однако в отличие от воды, угол НЭН близок к 90°. Это объясняется тем, что связи Э—Н образуются за счет перекрывания двух взаимно перпендикулярных негибридизованных *np*-орбиталей атома Э и 1*s*-орбиталей двух атомов водорода. Расстояние Э—Н гораздо больше, чем у воды. Так как электроотрицательность серы и ее аналогов заметно меньше, чем кислорода (см. табл. 16.1), оттягивание электронной плотности от атомов водорода к атомам Э в $H_2Э$ меньше, чем в H_2O, а следовательно, и положительный заряд $\delta+$ на атомах водорода в $H_2Э$ относительно мал. Поэтому отталкивание между ними заметно лишь у сероводорода: угол НЭН увеличивается от 90 до 92°.

Не приходится говорить в случае $H_2Э$ и о sp^3-гибридизации орбиталей Э, которая часто принимается для молекулы H_2O (см. разд. 1.3.1.1): *более выгодным для гидридов подгруппы серы является использование «чистых» p-орбиталей, чем sp^3-гибридных.*

В обычных условиях гидриды элементов подгруппы серы, в отличие от H_2O, газообразны, они легко сжижаются и при сильном охлаждении (жидкий азот) переходят в твердое состояние.

Если вода — амфотерный электролит, поскольку при ее диссоциации образуется эквимолярное количество ионов H^+ и OH^-, то *водные растворы* остальных $H_2Э$ *представляют собой двухосновные слабые кислоты,* константы диссоциации которых в ряду H_2S—H_2Te возрастают (см. табл. 16.7). Увеличение K_a растворов гидридов, несмотря на рост металлического характера элементов в ряду O—Te, обусловлено ослаблением связи Н—Э по мере роста размера атома элемента, образующего гидрид. Растворяясь в воде, гидриды $H_2Э$ гидратируются, при этом образуется достаточно крупный ион гидроксония $H_3O^+ \cdot aq$, с которым электростатически связан ион $Э^{2-}$, причем тем слабее, чем больше размеры $Э^{2-}$. Следовательно, возрастание кислотного характера гидридов элементов 16-й группы при переходе от легких элементов к тяжелым — результат ослабления связи Н—Э, очевидного для газообразных $H_2Э$ (см. табл. 16.7) и еще более усиливающегося в процессе гидратации при растворении гидридов в воде.

В очень кислых неводных средах $H_2Э$ элементов подгруппы серы способны присоединять протон, образуя катионы $H_3Э^+$, подобные иону гидроксония, например, выделены кристаллы $[H_3S]^+[SbF_6]^-$. По теории Бренстеда протонизация $H_2Э$ свидетельствует об основных свойствах (акцепторы протонов).

Для $H_2Э$ характерны восстановительные свойства, усиливающиеся от H_2O к H_2Po, что объясняется увеличением радиуса атомов и уменьшением электроотрицательности при переходе от кислорода к полонию.

Сероводород H_2S — ядовитый газ, вызывает отравление человека, если его содержание в воздухе составляет лишь 0,0005% (об.). Противоядием при отравлении сероводородом служат окислители. Если отравление слабое, нужно выйти на свежий воздух — повысить концентрацию вдыхаемого кислорода-окислителя; при более сильном отравлении полезно осторожно вдохнуть немного Cl_2. Следует иметь в виду, что признаком отравления является потеря обоняния — перестает ощущаться запах H_2S.

Сероводород содержится в попутных газах нефтяных месторождений, в природных и вулканических газах, водах минеральных источников, образуется при гниении белковых веществ. Он растворим в воде: при 20 °С и 1 атм в 1 объеме воды растворяется 2,58 объема H_2S — концентрация образующегося раствора (**сероводородная вода**) примерно 0,1 моль/л. Химического необратимого взаимодействия с H_2S в воде не происходит, поэтому при нагревании сероводородной воды он полностью удаляется из раствора в атмосферу.

Сероводородная кислота очень слабая (см. табл. 16.7), поэтому ее соли в воде подвергаются гидролизу:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

и далее

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-.$$

Таким образом, соли H_2S и (ЩЭ)OH частично гидролизуются (по первой стадии с образованием гидросульфид-иона HS^-, щелочная реакция в растворе), а соли, образованные H_2S и слабыми основаниями (например, $NH_3 \cdot H_2O$), могут гидролизоваться почти до конца (слабощелочная или даже нейтральная реакция в растворе).

Как отмечалось выше, H_2S термически более устойчив, чем H_2Se и H_2Te, но все же и сероводород в заметной степени диссоциирует с образованием водорода и серы уже при 400 °С, что **используют** в промышленности для получения из H_2S серы:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S.$$

Термическую диссоциацию H_2S удобно наблюдать при горении H_2S на воздухе

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Если поджечь газообразный H_2S, выходящий из газоотводной трубки, соединенной с аппаратом Киппа (FeS+HCl), и внести в пламя сероводорода фарфоровую чашку, то на холодной поверхности чашки появляется желтый налет серы,

которая образовалась в результате термической диссоциации H_2S. Таким образом, энергии, выделяющейся при горении H_2S на воздухе, достаточно, чтобы произошла диссоциация еще не сгоревшего H_2S на водород и серу. Сера легко кристаллизуется на холодном предмете, а водород сгорает, образуя воду. Поэтому на поверхности чашки наряду с серой конденсируется вода:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Сероводород обладает *восстановительными свойствами*, что можно продемонстрировать на примере взаимодействия H_2S с сильным окислителем — оксидом свинца(IV) PbO_2.

При нагревании темно-коричневого PbO_2 в токе H_2S цвет твердого вещества изменяется: образуется или очень слабо окрашенный оксид свинца(II) PbO, а сера в степени окисления −2 каталитически окисляется до S^{VI}, образуя серный ангидрид:

$$4PbO_2 + H_2S = 4PbO + SO_3 + H_2O.$$

Сероводород окисляется хлорной и бромной водой, подкисленными растворами перманганата и дихромата калия:

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S, \qquad H_2S + Br_2 = 2HBr + S,$$

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S,$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S.$$

Таким образом, сероводород, участвуя в окислительно-восстановительных процессах, может превращаться в соединения, где сера имеет разную степень окисления.

Сероводород **используют** для получения H_2SO_4 и серы, а также при синтезе сероорганических соединений и неорганических сульфидов, многие из которых обладают ценными полупроводниковыми свойствами. Полупроводниками являются также селениды и теллуриды элементов-металлов. Их получают сплавлением селена или теллура с соответствующим металлом. В частности, промышленное применение имеют CdSe, Sb_2Se_3 (фоторезисты, фотоэлементы), ZnSe,CdSe (компоненты люминофоров), а также теллуриды кадмия, свинца, олова и германия (в сходных областях).

16.3.3.2. Сульфиды элементов-металлов

Среди **сульфидов активных элементов-металлов** есть вещества, хорошо растворимые в воде, например, концентрация водного насыщенного раствора сульфида натрия составляет 12%. Сульфиды переходных и постпереходных элементов-металлов менее растворимы. Так, сульфид цинка в насыщенном водном растворе имеет концентрацию 0,07%. К числу мало растворимых сульфидов относится сульфид свинца PbS. Его концентрация в насыщенном растворе равна ~0,009%. Еще менее растворимы сульфиды меди(II), серебра(I) и ртути(II).

Хорошо или удовлетворительно растворимые в воде сульфиды при действии на их водные растворы минеральных кислот по обменной реакции легко образуют H_2S, который выделяется в атмосферу. Если же концентрация иона S^{2-} в растворе сульфида мала, как, например, в насыщенном растворе PbS, то константа диссоциации H_2S даже в сильно кислой среде не удовлетворяется. Поэтому малорастворимые сульфиды не реагируют с неокисляющими кислотами и не выделяют H_2S.

Растворимость сульфида железа FeS является промежуточной между Na_2S и PbS. Его растворимость в воде хоть и невелика, но достаточна для того, чтобы при действии минеральных неокисляющих кислот образовались недиссоциированные молекулы H_2S.

Способность сульфидов элементов-металлов растворяться в минеральных кислотах определяется значением их произведения растворимости (ПР). **Сульфид ZnS** растворяется легче других; **сульфиды HgS, CuS, PbS** растворить труднее всего (крайне низкие значения ПР). Для растворения осадков наименее растворимых сульфидов необходимо применять окисляющие кислоты, такие как концентрированные азотную и серную. Например:

$$CuS + 8HNO_{3,\ конц} = CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O.$$

Растворение этих сульфидов происходит в результате окисления сульфидной серы на поверхности твердых частиц ЭS, сопровождающегося образованием растворимых солей — сульфатов, нитратов и др. В случае HgS и этого недостаточно: используют царскую водку, которая не только окисляет серу, но и связывает ионы ртути в комплекс (см. разд. 12.3.3).

Сульфиды и гидросульфиды ЩЭ **получают** пропусканием сероводорода через раствор соответствующих гидроксидов: при избытке щелочи образуются средние соли, при избытке H_2S — кислые. Безводный сульфид натрия синтезируют взаимодействием растворов серы и натрия в жидком аммиаке, безводный гидросульфид натрия — пропусканием сухого H_2S через этилат натрия в инертной атмосфере:

$$C_2H_5ONa + H_2S = NaHS + C_2H_5OH.$$

Малорастворимые сульфиды элементов-металлов обычно получают взаимодействием растворов солей металлов с сульфидом аммония или для соединений с низким значением ПР ($<10^{-24}$) сероводородом (о твердофазном синтезе сульфидов и селенидов речь шла выше). В зависимости от поляризующего действия и строения электронной оболочки катиона элемента-металла они более или менее интенсивно окрашены в тот или иной цвет. Поскольку ион S^{2-} легко поляризуется и, кроме того, оказывает некоторое дополнительное поляризующее действие на катион, то чем большей по-

ляризуемостью обладает катион элемента-металла, тем более глубокой является окраска его сульфида. Например, слабополяризующийся (жесткий) ион цинка дает бесцветный сульфид, сульфид кадмия окрашен в ярко-желтый цвет (ион кадмия обладает более рыхлой электронной оболочкой), а сульфид ртути — в черный. Сульфид олова окрашен в оранжевый цвет, а сульфид его более тяжелого аналога свинца — в черный.

Сероводород и его соли взаимодействуют с серой, образуя **полисульфиды.** Так, из сульфида натрия Na_2S можно получить дисульфид Na_2S_2, трисульфид Na_2S_3 и т. д. Действуя на полисульфиды металлов сильной неокисляющей кислотой, получают так называемые **многосернистые водороды (полисульфаны) H_2S_2, H_2S_3** и др. Все эти соединения при обычной температуре представляют собой жидкости, сравнительно мало устойчивые. Со временем они распадаются на H_2S и серу.

В сульфидах наиболее активных элементов-металлов имеет место **ионная связь** катионов металла с сульфидной серой. Такие сульфиды кристаллизуются в структурном типе антифлюорита $[(ЩЭ)_2^{+}S^{2-}]$ или хлорида натрия ($ЩЭ^{2+}S^{2-}$). Кипячением растворов этих сульфидов с серой получают упомянутые выше полисульфиды, например Cs_2S_6, BaS_3, BaS_4.

Менее активные элементы-металлы часто образуют **сульфиды нестехиометрического состава**, которые, несмотря на преобладание ионного вклада в связь катиона металла с серой, проявляют свойства полупроводников. Основным структурным фрагментом этого типа сульфидов (FeS, CoS, NiS) является октаэдр из атомов серы с атомом элемента-металла в центре, но одновременно в таких соединениях имеется достаточно короткая связь металл—металл, обусловливающая их полупроводниковые свойства. Отклонения от стехиометрии могут быть значительными. Например, состав фазы сульфида железа отражает формула $Fe_{0,858}S$. Область гомогенности теллурида кобальта особенно широкая: структурные характеристики не меняются при изменении состава от CoTe до $CoTe_2$.

Отдельный класс составляют дисульфиды типа пирита (см. разд. 8—10.3.4) — FeS_2, CoS_2, MnS_2 и др.

16.3.4. Соединения с галогенами

Соединения галогенов с кислородом традиционно рассматриваются как оксиды галогенов (см. разд. 17.3.1.1). Ясно, что химическая связь кислород—галоген носит преимущественно ковалентный характер: партнеры по связи принадлежат к числу элементов с высоким значением электроотрицательности. Это же относится к галогенидам элементов подгруппы серы, некоторые характеристики которых представлены в табл. 16.8. Очевидно, что по мере увеличения размеров атомов в рядах S—Se—Te—Po и

Таблица 16.8. **Температура плавления и кипения галогенидов халькогенов**

	$T_{пл}/T_{кип}$, °C			
Элемент	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
S	S_2F_2 −133/15 $S{=}SF_2$ −165/−11 $(SF_2)_2$ −98/39 SF_4 −121/−37 SF_6 −50 (давл.)/ −64 (возг.) S_2F_{10} −53/30	S_2Cl_2 −76/138 SCl_2 −122/ 59 (с разл.) SCl_4 −31 (с разл.)/—	S_2Br_2 −40/90 (разл.)	S_2I_2 −30 (разл.)/—
Se	Se_2F_2 (разл. при низких t) SeF_2 (разл. при низких t) SeF_4 −10/106 SeF_6 −35 (давл.)/ −47 (возг.)	Se_2Cl_2 −85/ 130 (с разл.) $SeCl_2$ (разл. в паре) $SeCl_4$ 305 (давл.)/ 191 (возг.)	Se_2Br_2 5/225 (с разл.) $SeBr_2$ (разл. в паре) $SeBr_4$ 123/—	SeI_x, сведений нет
Te	TeF_4 129/разл. > >194 TeF_6 −38 (давл.)/ −39 (возг.)	$TeCl_2$ 208/328 $TeCl_4$ 224/390	$TeBr_2$ 280/340 $TeBr_4$ 388 (давл.)/ 414 (давл.)	TeI 185/— TeI_4 280 (давл.)/ 100 (разл.)
Po	PoF_4 (?)	$PoCl_2$ 355 (давл.)/ 130 (возг.) $PoCl_4$ 300/390	$PoBr_2$ 310/ (разл. в паре) $PoBr_4$ 330/360(вакуум)	PoI_4 (разл. >200)

F—Cl—Br—I прочность ковалентной связи Э—X будет уменьшаться, а ионный характер связей — усиливаться.

Среди галогенидов элементов подгруппы серы наиболее устойчивы фториды. В ряду одинаковых по стехиометрии фторидов (SF_4—SeF_4—TeF_4) $T_{пл}$ повышается, что указывает на возрастание ионности связи Э—X. Устойчивость бромидов и иодидов невелика, но она больше у производных теллура и полония, чем у производных селена и особенно серы. По-видимому, ионы Br^- и I^-, стабилизированные в соединениях «крупных» теллура и полония, при взаимодействии с атомами селена и особенно серы теряют свой заряд, что разрушает ионное взаимодействие, а ковалентная связь оказывается непрочной — достаточно слабого нагревания (например, в случае S_2Br_2 до 90°C), чтобы галогенид разложился. Рассчитанные

значения энергии связи сера—галоген (327, 271, 218 и ~170 кДж/моль для S—F, S—Cl, S—Br и S—I соответственно) подтверждают справедливость приведенных здесь соображений.

Среди фторидов серы наибольший интерес представляет **гексафторид SF_6.** Он получается при действии F_2 на серу; химически инертен — не взаимодействует с O_2 даже в электрическом разряде, не реагирует с расплавом щелочи и подогретым водяным паром, не разлагается при нагревании до 500 °С. Эти свойства позволяют использовать SF_6 в качестве газообразного изолятора в генераторах высокого напряжения и в других электрических приборах.

В октаэдрической молекуле SF_6 длина связи S—F на 0,2 Å короче одинарной связи S—F. Предполагается, что химическая инертность SF_6 обусловлена кинетическими, а не термодинамическими факторами: влияет координационная насыщенность серы в SF_6, ее плотное экранирование атомами фтора, неполярность молекулы. Действительно, известно, что в тетрафториде SF_4 энергия связи S—F даже выше, чем в SF_6, но SF_4, в отличие от гексафторида, мгновенно гидролизуется и вступает в различные химические реакции.

Гексафторид SeF_6 по отношению к воде напоминает SF_6, но разлагается водными растворами KI и $Na_2S_2O_3$. В отличие от SF_6 **гексафторид TeF_6** полностью гидролизуются водой за короткое время. В гексафторидах Se и Te атомы халькогена менее плотно экранированы фтором, чем в SF_6, поэтому возможно дальнейшее координационное насыщение Se в SeF_6 и особенно Te в TeF_6. Так, TeF_6 при 250 °С реагирует с CsF с образованием $Cs_2[TeF_8]$.

Тетрафториды SF_4, SeF_4, TeF_4 являются сильными фторирующими агентами. **Фториды серы и селена $Э_2F_2$**, а также S_2Cl_2 — примеры редких в неорганической химии *структурных изомеров* X—S—S—X и S=S=X_2, что указывает на кинетическую инертность этих соединений, присущую обычно веществам с ковалентной связью. В воде они быстро гидролизуются с выделением серы, HX и политионовых кислот, например:

$$5S_2F_2 + 6H_2O = 6S + 10HF + H_2S_4O_6.$$

При хлорировании расплавленной серы образуется оранжевая жидкость, содержащая смесь **хлоридов S_2Cl_2** и **SCl_2** (~85%). Дихлорид быстро разлагается ($2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$), но может быть стабилизирован добавлением малых количеств PCl_5: в присутствии 0,1% PCl_5 дихлорид очищают перегонкой при атмосферном давлении. Моно- и дихлорид серы разлагаются водой, выделяя H_2S, SO_2, HCl (возможно образование и других продуктов, например, политионовых кислот $H_2S_nO_6$):

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + SO_2 + 2HCl,$$
$$3SCl_2 + 4H_2O = H_2S + 2SO_2 + 6HCl.$$

Хлориды серы применяют в промышленности как хлорирующие агенты, растворители серы и серосодержащих соединений. Монохлорид используют при вулканизации каучука.

В парáх молекула S_2Cl_2 имеет строение Cl—S—S—Cl, аналогичное пероксиду водорода (см. разд. 1.3.1.2), причем угол Cl—S—S составляет 108°, двугранный угол 85°. Молекула дихлорида нелинейна, угол Cl—S—Cl равен 103°.

Для получения индивидуального SCl_4 серу хлорируют при глубоком охлаждении (−80 °C). Предполагается, что кристаллический SCl_4 (желтого цвета) имеет ионное строение $SCl_3^+ Cl^-$.

Склонность серы образовывать цепочки $—S_n—$ и сохранять их во времени сильнее всего выражена в галогенидах S_nX_2, где X = Cl и Br, например:

$$H_2S_n + 2S_2Cl_2 = S_{4+n}Cl_2 + 2HCl, \qquad H_2S_n + 2SCl_2 = S_{2+n}Cl_2 + 2HCl.$$

Значение *n* в образующихся при этом **дихлоросульфанах** может быть очень велико, так, есть данные о синтезе дихлоросульфана состава $\mathbf{S_{100}Cl_2}$.

Галогениды Se и **Te** в общем более устойчивы, чем галогениды серы, и способны образовывать комплексные галогениды, например $K[SeF_5]$, $H_2[SeBr_6]$, $K_2[SeCl_6]$, $Cs_2[TeI_6]$ и др.

Дигалогениды Po в термическом отношении устойчивее, чем TeX_2, но они разлагаются под действием собственного α-излучения полония. Все галогениды полония летучи и легко гидролизуются.

Тетрахлорид $PoCl_4$ — ярко-желтые кристаллы, в атмосфере Cl_2, плавятся при 300 °C. **Тетрабромид $PoBr_4$** — ярко-красные кристаллы, плавятся в атмосфере Br_2 при 330 °C. **Тетраиодид PoI_4** — летучее твердое вещество черного цвета. Все тетрагалогениды Po получают прямым синтезом или при нагревании PoO_2 в атмосфере сухого HX.

Оксогалогениды серы можно рассматривать как продукт замещения части атомов галогена в галогенидах, например, SX_4 или SX_6, на атомы кислорода.

Хлорид тионила $SOCl_2$ представляет собой хлорангидрид сернистой кислоты:

$$SOCl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_3.$$

Это летучая бесцветная жидкость ($T_{пл} = -101$ °C, $T_{кип} = 76$ °C) Молекула $SOCl_2$ представляет собой треугольную пирамиду с атомом серы в вершине. Благодаря такому строению хлорид тионила имеет свойства полярного растворителя ($\varepsilon_0 = 9$). Выше $T_{кип}$ $SOCl_2$ разлагается на SO_2, S_2Cl_2 и Cl_2, благодаря чему является хлорирующим и окисляющим реагентом.

Хлорид тионила получают в лаборатории взаимодействием сухого диоксида серы и пентахлорида фосфора при нагревании:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

В промышленности используют реакцию

$$SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2.$$

Хлорид тионила используют как растворитель при изготовлении красителей, в фармацевтической промышленности и т. д. В неорганическом синтезе его применяют при получении безводных хлоридов из их гидратов, например:

$$CuCl_2\,2H_2O + 2SOCl_2 = 4HCl\uparrow + 2SO_2\uparrow + CuCl_2.$$

Из уравнения реакции видно, что гидратная вода разлагает $SOCl_2$ с образованием летучих продуктов (HCl и SO_2), которые легко удаляются из сферы реакции и не загрязняют обезвоженное вещество.

Другой хорошо известный оксохлорид серы — **хлорид сульфурила SO_2Cl_2** — бесцветная летучая жидкость с резким запахом ($T_{пл}$ = = −54 °С, $T_{кип}$ = 69 °С). Молекула SO_2Cl_2 представляет собой искаженный тетраэдр с атомом серы в центре. Так как длины связей S—O (1,43 Å) и S—Cl (1,99 Å) неодинаковы, молекула SO_2Cl_2 полярна, поэтому хлорид сульфурила используют как апротонный растворитель малополярных галогенидов элементов-металлов с ковалентной связью Э—X. Выше 300 °С SO_2Cl_2 разлагается на SO_2 и Cl_2, вследствие чего является хлорирующим и окисляющим реагентом. Взаимодействуя с водой, хлорид сульфурила образует две кислоты:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl,$$

поэтому его можно рассматривать как хлорангидрид серной кислоты.

Хлорид сульфурила получают взаимодействием SO_2 и Cl_2 в присутствии катализатора (камфара, активированный уголь и др.).

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Как и хлорид тионила, SO_2Cl_2 можно использовать для обезвоживания легко гидролизующихся неорганических соединений:

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O + 3SO_2Cl_2 = AlCl_3 + 3H_2SO_4 + 6HCl$$

(однако H_2SO_4 как продукт дегидратации здесь труднее удалить, чем SO_2 при использовании $SOCl_2$).

Одновременное наличие атомов кислорода и галогенов наблюдается и у хлорсульфоновой, фторсульфоновой кислот и их солей (хлор- и фторсульфонатов).

Хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl — бесцветная жидкость с резким запахом ($T_{пл}$ = −80 °C, $T_{кип}$ = 152 °C с разложением). Строение ее передает формула $HO—SO_2—Cl$. Таким образом, хлорсульфоновую кислоту можно рассматривать как продукт замещения одной группы OH^- в серной кислоте на Cl^- или, напротив, как продукт замещения атома хлора в хлориде сульфурила на гидроксил. Хлорсульфоновую кислоту можно получить взаимодействием SO_3 и HCl:

$$SO_3 + HCl = HSO_3Cl.$$

Хлорсульфоновую кислоту используют как сульфирующий агент.

Фторсульфоновая кислота HSO_3F — это тоже бесцветная подвижная жидкость ($T_{пл}$ = −87 °C, $T_{кип}$ = 169 °C), дымящая на влажном воздухе из-за гидролиза. Однако гидролизуется она намного слабее, чем хлорсульфоновая кислота. Фторсульфоновая кислота — *более сильная, чем серная.*

В промышленности фторсульфоновую кислоту получают взаимодействием SO_3 и безводного HF. Соли фторсульфоновой кислоты синтезируют действием фторида элемента-металла на SO_3, например:

$$NaF + SO_3 = NaSO_3F.$$

Фторсульфоновую кислоту используют в органическом синтезе как удобный фторирующий агент. Известна также **бромсульфоновая кислота HSO_3Br**.

16.3.5. Соединения с азотом

Соединения кислорода с азотом рассматривались при обсуждении химии элементов 15-й группы ПС. Они представляют собой большой интерес для теоретической и практической химии. Оба элемента (O и N) являются легкими элементами-неметаллами, поэтому природа химической связи в них преобладающе ковалентная и в зависимости от условий взаимодействия образуются разнообразные по составу и свойствам соединения с молекулярной структурой.

Аналоги кислорода по 16-й группе также способны образовывать соединения с азотом, но очевидно, что прочность ковалентных связей с азотом у S, Se, Te и Po должна быть меньше, чем у кислорода.

Среди нитридов серы лучше других изучен **тетрасератетранитрид S_4N_4**, который синтезируют взаимодействием серы с NH_3 в растворе CCl_4 или пропусканием паров S_2Cl_2 над нагретым NH_4Cl. Известны также S_4N_3Cl, $S_4N_4Cl_4$, $S_4N_4H_4$, которые получают из

S_4N_4. Считают, что в молекулах S_4N_4 и в многочисленных производных этого нитрида электронная плотность делокализована.

16.4. Комплексообразование с участием элементов 16-й группы

Элементы 16-й группы ПС содержат на внешнем электронном уровне по 6 электронов, что близко к завершению 8-электронной оболочки типа благородного газа. Таким образом, нейтральные атомы этих элементов в состоянии принять на свободные орбитали только одну электронную пару (МВС), если не учитывать возможности использования не начавших еще формироваться *d*-оболочек. Большое число электронов на внешней оболочке составляет серьезное препятствие для размещения на ней донорной электронной пары, так как увеличение числа валентных электронов свыше шести (например, у фтора и неона) вызывает сильный рост межэлектронного отталкивания, приводящего к росту размера атома. Таким образом, комплексообразование по механизму передачи центральному атому элемента 16-й группы (акцептор) электронной пары атома (или иона) донора должно быть затруднено.

Однако соединения, в которых атомы элементов 16-й группы выполняют роль центра КС, все же известны. Примером комплекса, где атом кислорода координирует четыре атома бериллия(II), может служить оксоацетат бериллия $Be_4O(CH_3COO)_6$ (см. разд. 2.4). Таких соединений, где кислород выполняет роль координатора, достаточно много — часто это смеси слабых кислот, подвергшихся старению, продукты гидролиза, например, оксоацетат железа $Fe^{III}_3O(CH_3OOO)_7$, продукт гидролиза трисацетилацетоната иттрия и др. Центральный атом кислорода в этих соединениях играет роль донора электронных пар, а не акцептора, вопреки нормальному для традиционной координационной химии распределению ролей донор—акцептор между центральным атомом (или ионом) и лигандами. Такое «обращение» ролей обусловлено, конечно, высокой концентрацией электронов на валентной оболочке кислорода.

Халькогены, имея бóльшие размеры атомов, меньшую электроотрицательность и свободные *d*-орбитали, более успешно, чем кислород, участвуют в образовании КС в роли центральных атомов. К числу таких КС относятся, например, рассмотренные выше гексагалогениды элементов подгруппы серы, а также теллуровая кислота, гидроксидная формула которой $Te(OH)_6$ позволяет причислить ее к гидроксокомплексам. Образование сернистым газом гидратов клатратного строения (например, $SO_2 \cdot 6H_2O$ — см. разд. 16.3.2.2) также можно рассматривать как акцептирование атомом серы донора — воды.

Но все же **основная роль,** которую выполняют элементы 16-й группы, участвуя в комплексообразовании, — это **роль лигандов.**

Все кислородсодержащие сложные соединения, начиная с воды, кажущейся только на первый взгляд очень простой, и кончая органическими соединениями типа белков и нуклеиновых кислот, способны помещать электронные пары донорных атомов кислорода на орбитали центральных атомов (или ионов) более электроположительных элементов-металлов [донорно-акцепторные связи (ДАС) в терминах МВС]. Такие неорганические **кислороддонорные лиганды,** как оксоанионы NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и др., координируются центральными ионами элементов-металлов (акцептор) за счет образования ДАС.

Серосодержащие лиганды также эффективно участвуют в комплексообразовании. Примером может быть тиомочевина — диамид тиоугольной кислоты $SC(NH_2)_2$, содержащий донорный атом серы, а также различного рода серосодержащие аминокислоты, тиоспирты и т. д. Нельзя не упомянуть и о тиосолях, образующихся в результате координации многозарядными катионами элементов-металлов ионов сульфидной серы, например, тиостаннат-ионы $[Sn^{IV}S_3]^{2-}$ и др. Сернистый газ тоже способен выполнять роль лиганда в КС переходных элементов $[Fe_2(CO)_8(\mu\text{-}SO_2)]$; $[FeCp(CO)_2(SO_2)]$; $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)_2]$. В такого рода КС сернистый газ может быть моно- и бидентатным, он координируется центральным катионом через атом кислорода или атом серы.

Селен и **теллур** координируются и в виде **анионов** $\mathbf{Э^{2-}}$, и в форме **оксоанионов** типа $\mathbf{SeO_4^{2-}}$, $\mathbf{TeO_3^{2-}}$, а также играют роль донорных атомов, входя в состав сложных лигандов органической природы

Такого рода КС были рассмотрены в главах, посвященных химии элементов-металлов. Очевидно, что самый тяжелый и самый «металлический» член 16-й группы — полоний — менее всего способен быть донорным атомом лиганда и более склонен проявлять свойства центрального катиона в КС — акцептора электронов. Однако химия полония, в том числе координационная, все еще плохо исследована.

Кислород и сера, а также, хотя и в меньшей степени, их тяжелые аналоги, проявляя свойства элементов-неметаллов, образуют с углеродом ковалентные связи высокой прочности. Присутствие атомов кислорода и халькогенов в органических соединениях самых различных классов, например, кислорода в спиртах, альдегидах, кетонах, органических кислотах разных типов, в β-дикетонах, комплексонах, белках, углеводах, жирах и т. д. — определяет свойства этих соединений. Рассмотрение свойств соединений со связью Э—С, которые правильнее называть не МОС, как в других группах ПС, а элементоорганическими соединениями, учитывая неметаллический характер элементов 16-й группы, является самостоятельным предметом органической химии. Здесь мы на этой проблеме останавливаться не будем.

16.5. Биологическая роль элементов 16-й группы

Кислород. Кислород играет важнейшую роль в большинстве биохимических процессов. Содержание кислорода значительно и в растениях (70,0%), и в животных (62,4%).

Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ — белков, жиров, углеводов С его помощью осуществляются дыхание и окисление аминокислот, жиров, углеводов. Без кислорода могут обходиться только лишь немногие растения и бактерии, называемые анаэробными.

Проникая в кровь, кислород соединяется с ионом железа Fe^{2+} гемоглобина (комплекс железа с порфирином) и образует оксигемоглобин. Оксигемоглобин легко подвергается диссоциации. Поступая с потоком крови в капилляры различных органов, кислород отщепляется от гемоглобина и диффундирует в ткани через стенки капилляров. Для обеспечения достаточной скорости диффузии кислорода необходима высокая концентрация его в крови За сутки человек использует около 0,1 $м^3$ кислорода. В состоянии покоя человек вдыхает примерно 0,5 $м^3$ воздуха в час, но лишь пятая часть вдыхаемого с воздухом кислорода удерживается в организме.

В результате реакции окисления кислородом различных веществ в тканях создается *запас энергии* и образуются диоксид углерода и вода.

Постоянное содержание кислорода в атмосфере поддерживается в результате круговорота этого элемента в природе. В растениях совершается регенерация кислорода. Уменьшение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства.

Клетки, способные захватывать и «переваривать» посторонние тела, называются **фагоцитами.** В них кислород восстанавливается до надпероксид-иона·

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

Затем образуется пероксидный радикал $HO_2^{\cdot}$, инициирующий радикально-цепные процессы окисления инородных органических веществ RH, захваченных фагоцитами:

$$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^{\cdot} + OH^-,$$

$$HO_2^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O_2 + R^{\cdot}.$$

Эти процессы замедляются при недостатке кислорода, и в результате сопротивляемость организма к инфекциям снижается. При **гипоксии** (кислородной недостаточности) отмечаются заболевания дыхательных путей, сердечно-сосудистой системы. При лечении острых форм таких заболеваний часто используют вдыхание кислорода. Применение кислорода под повышенным давлением (барокамеры) улучшает кислородное насыщение тканей организма, в частности, головного мозга, и защищают от гипоксии. Такой метод лечения называется гипербарической оксигенацией.

Озон — очень сильный окислитель, на этом основано его использование для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и воды в плавательных бассейнах, очистки питьевой воды. При работе бактерицидных и физиотерапевтических ультрафиолетовых ламп образуется озон и чувствуется его запах. Небольшая примесь озона в воздухе создает ощущение свежести и благотворно действует на состояние человека, особенно легочных больных Вместе с тем следует учитывать опасность, возникающую при вдыхании избытка O_2 и O_3, обусловленную интенсификацией процессов окисления в организме. Окислительное воздействие озона на органические вещества связано с образованием радикалов, инициирующих радикально-цепные реакции с липидами, белками, ДНК, что приводит к повреждению и гибели клеток. Таким образом, озон *ядовит* для людей, животных и растений (предельно допустимая концентрация его в воздухе составляет 0,16 $мг/м^3$).

Сера. Сера значительно уступает кислороду по содержанию в растениях (0,05%) и животных (0,16%), тем не менее она также относится к макроэлементам. Как и кислород, она жизненно необходима Суточная потребность человека в сере около 5 г. В костях, нервной ткани, каротине волос сера содержится в ощутимых количествах Такие аминокислоты, как цистин, цистеин, метионин, многие белки, гормоны (инсулин), витамины (B_1) содержат серу.

Для серосодержащих биологически важных соединений характерны гомоцепи из атомов серы Например, в цистине имеется дисульфидный мостик —S—S— Цепочки сульфидной серы имеются в важнейшем природном катализаторе связывания атмосферного азота — нитрогеназе. Тиоловая группа —SH присутствует в цистеине, белках и ферментах Донором метильных групп в живых организмах служит S-аденозилметионин Ad—S—CH_3.

В организме животных и человека образуются продукты окисления серы — политионовые кислоты общей формулы $H_2S_xO_6$ (x = 3÷6). Они обладают противомикробной и противопаразитарной активностью.

Сероводород H_2S часто встречается в природе. Например, его содержат серные минеральные воды. Сероводород образуется при гниении растительных и животных остатков. *Токсичность* H_2S проявляется, в частности, в блокировании переноса электронов с цитохромоксидазы на кислород O_2.

Некоторые бактерии вместо кислорода выделяют серу как продукт окисления H_2S. Биологическими (органическими) аналогами сульфидов являются меркаптаны (серосодержащие аналоги спиртов) Они образуются при взаимодействии серосодержащих ферментов E—SH с катионами элементов-металлов, например. Cu^{2+} и Ag^+ Эти ионы блокируют тиольные группы:

$$E—SH + Ag^+ \rightarrow E—S—Ag + H^+.$$

В результате такого блокирования фермент теряет активность.

Диоксид серы SO_2 в промышленных районах, где сжигается много угля, содержащего хотя бы небольшое количество соединений серы, переходит в атмосферу Растворяясь в воде, диоксид серы образует H_2SO_3, которая окисляется до H_2SO_4. Атмосферная влага с растворенными SO_2 и H_2SO_4 выпадает нередко в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растительности.

В медицинской практике применяют порошок «серы осажденной» как лекарство наружного действия в виде мазей (5—20%) и присыпок при лечении кожных заболеваний (себореи, псориаза) Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ используют в качестве противовоспалительного и десенсибилизирующего средства. Механизм действия этого препарата связан с превращением тиосульфат-иона в сульфит-ион и серу. Против чесотки тиосульфат натрия применяют вместе с 6%-м раствором HCl·

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S\downarrow + H_2O.$$

Сера и сернистый газ оказывают губительное действие на чесоточных клещей

Нашли применение в медицинской практике сульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, который используют как слабительное, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ показан при гипертонии, а также как желчегонное и слабительное средство, медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — как антисептические, вяжущие, рвотные средства, сульфат бария используют как контрастное вещество при рентгенологическом изучении пищевода и желудка.

В серосодержащих аминокислотах, как правило, имеются тиоловые группы или дисульфидные связи, которые в реакциях окисления-восстановления претерпевают обратимый переход:

$$R_1—S—S—R_2 \overset{H}{\rightleftarrows} R_1SH + R_2SH,$$

что может служить защитой организма от радиоактивного поражения, так как под воздействием ионизирующего излучения гидросульфидные группы превращаются в малоактивные RS·-радикалы.

Сульфаты оказывают обезвреживающее действие в организме путем взаимодействия с фенолами, крезолами, индолами, ксенобиотиками. В результате образуются безвредные вещества (коньюгаты), которые выводятся из организма:

$$C_6H_5OH + KHSO_4 \rightarrow C_6H_5OSO_3K + H_2O.$$

Селен относится к микроэлементам (10^{-5}—10^{-7}%). Его содержание в почве (10^{-7}%) незначительно. Еще меньше селена в морской воде и в животных организмах. Долгие годы селен считался ядом. *Ядовитость больших доз селена не вызывает сомнений*, но *малые дозы селена жизненно необходимы*. Для здоровья достаточно получать всего 0,00001 г селена в сутки. В организм человека селен поступает с пищей (35—110 мг в год). Концентрация селена в крови составляет 0,001—0,004 ммоль/л. В основном селен концентрируется в печени и почках. При больших дозах селен накапливается в первую очередь в ногтях и волосах. Так как селен является аналогом серы, он может замещать ее в имеющихся различных соединениях в организме.

Отравляющее действие селена на скот было обнаружено в 1933 г. при кормлении пшеницей, собранной с полей, богатых селенсодержащим минералом. С этого момента селена стали опасаться как опасного яда. В то же время в 60-х годах XX века было обнаружено, что недостаток селена вызывает весьма тяжелые последствия, например внезапная гибель младенцев. Это наблюдали в Новой Зеландии и Турции, где в почве ощущается большой недостаток селена. В Шотландии, где этого элемента также мало, новорожденным телятам делают инъекцию селеновой соли или добавляют ее в корм. В результате удается значительно снизить падеж молодняка.

Селен и витамин Е — антиокислители. В живом организме они не взаимодействуют, но заменяют друг друга в биологических процессах. Селен уменьшает окисление содержимого клеток, не допуская их деформации и генетических нарушений ДНК, способствуя нормальному развитию и восстановлению клеток. Селен также предохраняет нуклеиновые кислоты от повреждений. Он необходим для работы сердечной мышцы и кровеносных сосудов. Селен предупреждает заболевание печени. Однако в случае передозировки углеводов селен выводится из организма. Врачи Мексики и Филиппин используют свойства селена и витамина Е при лечении грудной жабы. Селен и витамин Е укрепляют иммунную систему.

В любом растении есть хотя бы «следы» селена. В некоторых растениях накапливается избыток селена, но в некоторых растениях селена ровно столько, сколько нужно человеку. Источником селена могут быть кукуруза, чеснок, яйца, рыбные продукты. Интересно, что в молоке кормящей матери селена в 2 раза больше, чем в коровьем молоке. Селен уничтожает афлотоксины и плесень. Поэтому селен используют при хранении картофеля и других продуктов.

Избыток селена вреден. При повышенном его содержании люди теряют волосы и ногти — такую болезнь называют «селеноз». У животных появляются типичные симптомы болезни желудочно-кишечного тракта, выпадение зубов, воспаление десен, кожи, повреждение конечностей, выпадение шерсти. Связанные с селеном заболевания скота наблюдались в местах, где почва содержит повышенные количества селенитов и селенатов.

Свойство селена образовывать с токсичными ртутью и кадмием различные соединения используется для предотвращения отравления организма этими металлами, так как селен способствует связыванию Hg и Cd с такими активными центрами, на которые их токсическое действие не влияет.

В последнее время внимание исследователей привлекло противоопухолевое действие селена.

Теллур и полоний. Теллур как микроэлемент обнаружен в живых организмах, но норма его содержания в тканях и в различных органах не установлена. Введение в организм избытка соединений теллура приводит к замещению серы в тиоловых группах, что ведет к ингибированию ферментов. О влиянии полония на живые организмы нет данных, что обусловлено очень низким содержанием его в природе (см. табл. 16.3).

17-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — ГАЛОГЕНЫ

17.1. Общая характеристика

17.1.1. Положение в Периодической системе

В группу галогенов входят элементы фтор $_{9}F$, хлор $_{17}Cl$, бром $_{35}Br$, иод $_{53}I$, а также астат $_{85}At$, не имеющий стабильных изотопов. Иногда в число элементов 17-й группы включают водород $_{1}H$. Однако, поскольку в длиннопериодном варианте ПС элементы распределяются по группам в соответствии с электронным строением их нейтральных атомов, водород как *s*-элемент целесообразно рассматривать в 1-й группе (см. разд. 1.1), а *p*-элементы — галогены — отдельно от водорода в 17-й группе. Основные характеристики элементов 17-й группы представлены в табл. 17.1.

17.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

В группе галогенов размеры атомов X^0 и ионов (X^-, X^{7+}) в ряду F—At закономерно увеличиваются. Самый маленький по размеру атома и самый электроотрицательный элемент — фтор. У брома, иода и астата радиус нейтрального атома больше, чем 1 Å, поэтому простые вещества X_2 этих элементов проявляют ряд свойств, присущих металлам. Все элементы 17-й группы ПС содержат валентные электроны на подуровнях *ns*- и *np*- , причем подуровень *ns* завершен, а для окончательного заполнения подуровня *np* не хватает только одного электрона (см. табл. 17.1).

Фтор является «типическим» (по Менделееву) элементом в группе галогенов, однако его свойства не в полной мере характеризуют все элементы группы, свойства которых существенно изменяются в ряду F—Cl—Br—I—At: происходит переход от ярко выраженных неметаллических свойств у наиболее активного неметалла фтора к металлическим свойствам у самого тяжелого элемента группы астата. Металлические свойства проявляет в некоторых своих соединениях и иод.

У изолированных атомов галогенов на наружной электронной оболочке семь электронов — ns^2 и np^5 (см. табл. 17.1). У фтора электронам валентности предшествует жесткая электронная оболочка гелия, у хлора — неона. Валентные электроны фтора слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой электронной

Таблица 17.1. **Важнейшие характеристики элементов 17-й группы**

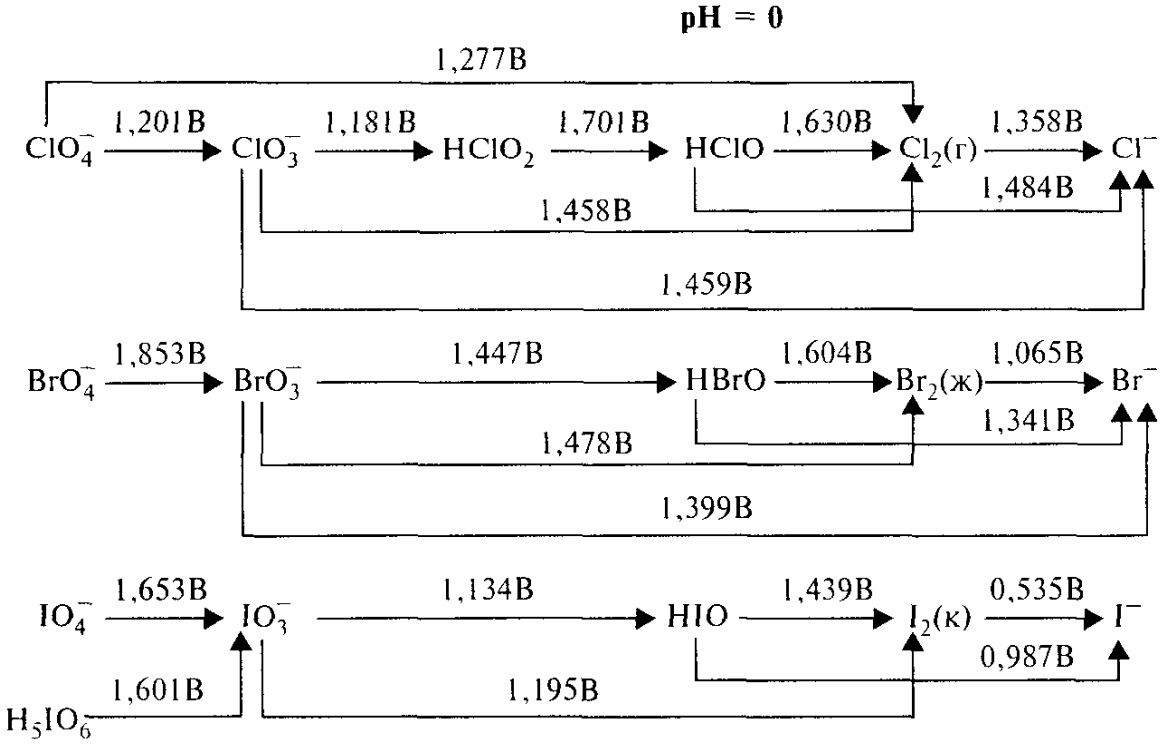
Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å				Потенциалы ионизации, ЭВ							Электроотрицательность	Степень окисления*
			$Э^0$	$Э^-$ (КЧ=6)	$Э^{5+}$ (КЧ=3)	$Э^{7+}$ (расчет) (КЧ=6)	$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$	$ПИ_4$	$ПИ_5$	$ПИ_6$	$ПИ_7$		
$_9F$	18,9984	$1s^22s^22p^5$	0,71	1,33, 1,28 (КЧ=2), 1,30 (КЧ=3), 1,31 (КЧ=4)	—	0,22	17,46	34,71	62,3	87,3	114,8	156,5	184,2	4,10	−1, 0
$_{17}Cl$	35,4527	$2s^22p^63s^23p^5$	0,99	1,81	0,12	0,27, 0,08 (КЧ=4)	13,01	23,85	39,67	53,5	68,0	96,5	113,8	2,83	−1, 0, +1, +3, (+4), +5, (+6), +7
$_{35}Br$	79,904	$3s^23p^63d^{10}4s^24p^5$	1,14	1,96	0,31	0,39, 0,25 (КЧ=4)	11,82	21,47	35,60	47,77	60,1	87,2	103 5	2,48	−1, 0, +1, +3, (+4), +5, +7
$_{53}I$	126,9045	$4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$	1,33	2,20	0,44, 0,95 (КЧ=6)	0,53, 0,42 (КЧ=4)	10,3	19,11	31,40	41,70	52,1	76,8	90,2	2,21	−1, 0, +1, +3, +5, +7
$_{85}At$	209,9871**	$4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^5$	1,45	—	—	0,62	9,22	20,11						1,90	−1, 0, +1, +3, +5, +7

* См. примечание к табл 11.1

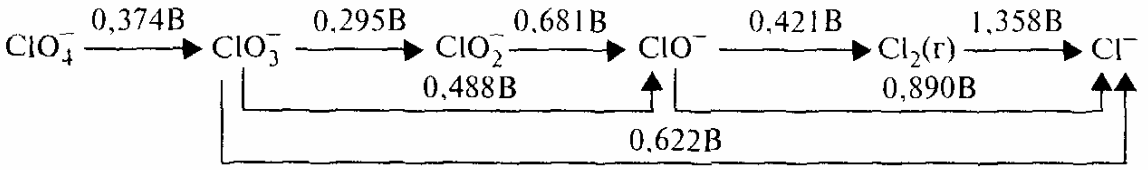
** Атомная масса наиболее стабильного нуклида ($T_{1/2}$ = 8,1 ч).

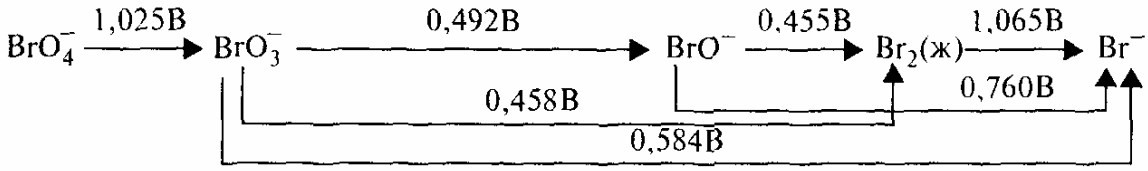
плотности на единицу объема и, соответственно, меньшему радиусу, бóльшим значениям потенциалов ионизации и электроотрицательности. Следствие этого — наличие у фтора лишь двух степеней окисления: 0 и −1. В атомах брома и иода под электронами наружной оболочки находятся значительно более рыхлые, легко деформируемые 18-электронные оболочки — соответственно одна у брома и две у иода. Астат имеет 32-электронную и две 18-электронные оболочки. Таким образом, хотя строение внешних электронных оболочек у нейтральных атомов всех галогенов одинаково, их «внутреннее» электронное строение различно. Поэтому можно ожидать, что в случаях, когда на образование химической связи будет влиять строение электронного слоя, предшествующего наружному, свойства соединений хлора и особенно фтора будут существенно отличаться от свойств соединений их тяжелых аналогов.

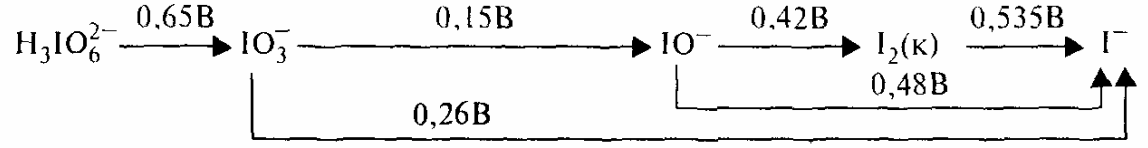
Галогенам свойственно многообразие химических форм. Они стабильны в виде двухатомных молекул X_2 (нулевая степень окисления), образуют солеобразные соединения, где их степень окисления равна −1. Кроме того, для галогенов характерны соединения, где они проявляют широкий спектр положительных степеней окисления: +1, +3, +4, +5, +7. Это главным образом кислородные соединения: кислоты, их соли и оксиды. Из диаграмм Латимера видно, что соединения галогенов во всех положительных степенях окисления проявляют свойства окислителей, особенно сильно выраженных в кислой среде:



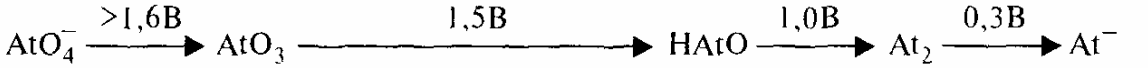
pH = 14







pH = 1



Основные типы химических соединений галогенов представлены в табл. 17.2.

17.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

Все галогены — элементы с нечетным атомным номером, ядра их атомов имеют тип по массе $4n+3$ и $4n+1$ (табл. 17.3). Последний тип относится к менее распространенным изотопам: ^{37}Cl (24,23%) и ^{81}Br (49,31%). Астат, являющийся членом естественно радиоактивных рядов и поэтому встречающийся в природе, хотя и в следовых количествах, выделен химическим путем в форме изотопа ^{219}At (тип $4n+3$) с $T_{1/2}$ = 0,9 мин. Тот же тип ядра по массе $4n+3$ имеет изотоп ^{211}At ($T_{1/2}$ = 7,2 ч), искусственно синтезированный и первый зафиксированный из изотопов элемента № 85. Будучи «нечетными» элементами, галогены имеют мало стабильных изотопов, например, F и I — элементы-одиночки.

17.1.4. Краткие исторические сведения

Соединения фтора известны давно и широко применяются в металлургии и производстве стекла Первые упоминания о флюорите (CaF_2) под названием плавиковый шпат (Flüsspat) относятся к XVI в. В одном из сочинений упоминаются окрашенные в различные цвета камни — флюссе (от латинского «флуере» — «течь», «литься»), которые применялись в качестве плавней при выплавке металлов. С плавиковой кислотой химики, видимо, познакомились не позднее XVII в В более или менее чистом виде плавиковая кислота была получена в 1809 г. французскими учеными Ж. Л. Гей-Люссаком и Л. Ж. Тенаром путем обработки плавикового шпата

Таблица 17.2. **Основные типы химических соединений элементов 17-й группы**

Класс соединений	Формула	Элемент, образующий соединение	Характерные свойства
Простые вещества	X_2	F, Cl, Br, I	Неметаллы, молекулярная структура
		At	Преобладание металлических свойств
Межгалогенные соединения	X'_nX_m	F—I	Молекулярная структура, сильные окислители
	$ЩЭ^+[X_{2n+1}]^-$ $ЩЭ^+[X'_nX_m]^-$	F—I	Твердые соединения, растворимые в воде, стабилизируемые ионной связью
Оксиды	X_2O XO_2 (X_2O_4) X_2O_6 (XO_3) X_2O_5 X_2O_7	F, Cl, Br Cl, (Br, I) Cl Br, I Cl	Ковалентные неустойчивые соединения, гидролизуются, давая кислую среду, при взаимодействии с H_2O многие взрываются
Кислородсодержащие кислоты и их самих	HXO HXO_2 HXO_3 HXO_4 H_5XO_6	F, Cl, Br, I Cl Cl, Br, I Cl, Br, I I	Сила кислот, устойчивость к дегидратации и окислительно-восстановительная стабильность растут для X=Cl, I с увеличением степени окисления. Соединения Br^{VII} неустойчивы вследствие вторичной периодичности
	$ЩЭ^+[XO_n]^-$	Cl—I	Соли — более слабые окислители, чем соответствующие кислоты
Галогеноводороды	HX	F—I	Газообразные ковалентные соединения. Прочность связи HX уменьшается от F к I , восстановительные свойства растут
Галогеноводородные кислоты и их соли ($Э^{n+}$ — катион элемента-металла)	HX · aq $Э^{n+}(X^-)_n$	F—I F—I	Сильные кислоты, кроме $(HF)_n$. Сила кислот растет от HCl к HI из-за роста радиуса иона X^-. Соли сильных оснований не гидролизуются, слабых оснований — подвергаются гидролизу
Комплексные галогениды	$[Э^{n+}(X^-)_{n+m}]^{m-}$	F—I	С лигандами X^- образуют КС все элементы-металлы и многие неметаллы. Галогенидные КС стабилизируют высокие степени окисления и устраняют гидролиз $Э^{n+}$
	$[X'_nX_m]^+$	F—I	Образуют соединения с комплексными анионами ($[BF_4]^-$, $[AsF_6]^-$ и др.)

Таблица 17.3. **Распространенность, изотопный состав, важнейшие природные соединения элементов 17-й группы**

Элемент	Содержание в земной коре (кларк), % (мас.)	Место по распространенности в земной коре	Изотопный состав		Важнейшие природные соединения
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в природной плеяде изотопов)	
$_{9}F$	0,063	13	1	^{19}F, тип $4n+3$ (100%)	CaF_2 (флюорит) Na_3AlF_6 (криолит) $Ca_5(PO_4)_3F$ (фторапатит)
$_{17}Cl$	0,017	20	2	^{35}Cl, тип $4n+3$ (75,77%)	NaCl (галит) KCl (сильвин) $NaCl \cdot KCl$ (сильвинит)
$_{35}Br$	$2 \cdot 10^{-4}$	46	2	^{79}Br, тип $4n+3$ (50,69%)	Бромиды в воде морей и горьких озер (0,00001%)
$_{53}I$	$4 \cdot 10^{-5}$	60	1	^{127}I, тип $4n+3$ (100%)	Иодиды в морской воде и нефтяных водах (0,006 — 0,4%)
$_{85}At$	—	Следовые количества	Только радионуклиды	^{210}At, тип $4n+2$ $T_{1/2} = 8,1$ ч	Следовые количества в продуктах распада урана и тория

серной кислотой в свинцовой или серебряной реторте. Истинную природу этой кислоты установил в 1810 г. французский ученый А. М. Ампер, который из-за сильного разъедающего действия плавиковой кислоты на стекло, растительные и животные ткани назвал элемент, содержащийся в ней, фтором (от греческого «фторос» — «разрушение», «гибель»). Английский ученый Г. Дэви, безуспешно затративший немало усилий на получение «свободного» фтора электролизом плавиковой кислоты и другими путями, предложил другое название — «флюорин» по аналогии с тогдашним названием хлора — «хлорин». Оба названия употребляются до сих пор в английском языке; в русском — сохранилось название, данное Ампером. Лишь в 1886 г. французскому ученому А. Муассану удалось получить **простое вещество — фтор** в виде газа бледно-желтого цвета.

Соединения хлора (хлориды натрия и аммония) известны очень давно. В XVI—XVII вв. стала известна соляная кислота, подробно описанная немецким химиком И.Р.Глаубером, разработавшим способ ее получения из смеси хлорида натрия с серной кислотой. **Хлор** как **простое вещество** открыт шведом К. В. Шееле, который в 1774 г. обнаружил, что пиролюзит растворяется в соляной кислоте с выделением газа, обесцвечивающего живые цветы, разъедающего пробку, действующего на все металлы, кроме золота. Шееле назвал этот газ соляной или мурьевой («муриа» — «рассол», «солсная вода») кислотой. Дэви, также исследовавший новый газ, дал новое название «хлорин» (от греческого «хлорос» — «желто-зеле-

ный»). В 1812 г. Гей-Люссак предложил изменить название на «хлор». С тех пор оно стало общепринятым во всех странах, кроме Англии и США. Свойство хлора легко соединяться со щелочными металлами с образованием хлоридов дало повод Дж. С. С. Швейгеру предложить для хлора в 1811 г. название «галоген», т. е. «солеобразователь, солетвор» (от греческих «алс» — «соль», «геннао» — «рождаю»).

Бром впервые получен в 1825 г. Левигом — студентом Гейдельбергского университета, работавшим у Л. Гмелина. Левиг выделил бром из воды источника в Крейцнахе, воздействуя на нее хлором. Но пока он готовил большее количество препарата для исследования, появилось сообщение (в 1826 г.) препаратора из Монпелье (Франция) А. Ж. Балара. Он описывал тяжелую темно-бурую жидкость, которую выделил из золы морских водорослей, признал ее новым элементарным веществом и назвал «муридом» (от латинского «муриа» — «рассол»). Комиссия Парижской академии наук, проверявшая опыты Балара, отвергла это название из-за схожести его с муриатами — используемым тогда названием солей соляной кислоты (муриевой). Комиссией было предложено назвать новый элемент «бромом» от греческого «бромос» — «зловонный». Оно и было принято во всех странах.

Иод открыт в 1811 г. французским фабрикантом мыла и селитры Б. Куртуа. С давних пор из золы морских водорослей получали щелочное вещество (соду). Куртуа обнаружил, что раствор, оставшийся после отделения соды, сильно разъедает медный котел, в котором производилось выпаривание. Добавляя к этому раствору различные реагенты, Куртуа заметил, что в некоторых случаях образуются фиолетовые пары, принадлежащие, видимо, какому-то неизвестному веществу. В 1813 г Гей-Люссак исследовал новое вещество и дал ему название «иод». Позже, когда установили его сходство с хлором, Дэви предложил именовать элемент «иодином» (по аналогии с хлорином). Это слово произведено от греческого слова «иоэидес» — «темно-синий», «фиалковый», «фиолетовый».

Астат до своего открытия был известен под названием **экаиод**, предложенным предсказавшим его Менделеевым. Было очевидно, что экаиод должен обладать промежуточными свойствами: с одной стороны, активностью галогенов, с другой — металлическими свойствами. Интенсивные поиски этого элемента в различных минералах велись с конца XIX в., и несколько раз появлялись сообщения о его открытии, которые в дальнейшем не подтверждались. Авторы «открытий» давали различные названия этому элементу.

Только в 1940 г. ученые США Д. Р. Корсон, К. Р. Маккензи и Э. Сегре получили в циклотроне бомбардировкой висмута быстрыми α-частицами один из изотопов элемента № 85 с массовым числом 211 и $T_{1/2} = 7{,}2$ ч:

$$^{209}_{83}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{211}_{85}\mathrm{At} + 2\,{}^{1}_{0}n\,.$$

В 1942—1943 гг. установили, что изотопы этого элемента образуются во всех трех природных рядах радиоактивного распада (см. разд. 3.10.3). Название «астат» предложили авторы открытия этого элемента в 1947 г. Оно произведено от греческого «астатос» — «неустойчивый», «шаткий», так как все изотопы астата оказались короткоживущими.

17.2. Простые вещества

17.2.1. Строение галогенов

Галогены — простые вещества — состоят из двухатомных молекул: F_2, Cl_2, Br_2, I_2, At_2. Молекулы образуются в результате перехода электронов с атомных орбиталей на молекулярные (рис. 17.1).

$$2F^0 = 2[1s^2 2s^2 2p^5] = F_2[KK(1\sigma^{св})^2(2\sigma^*)^2(3\sigma^{св})^2(1\pi^{св})^4(2\pi^*)^4] \text{ или}$$

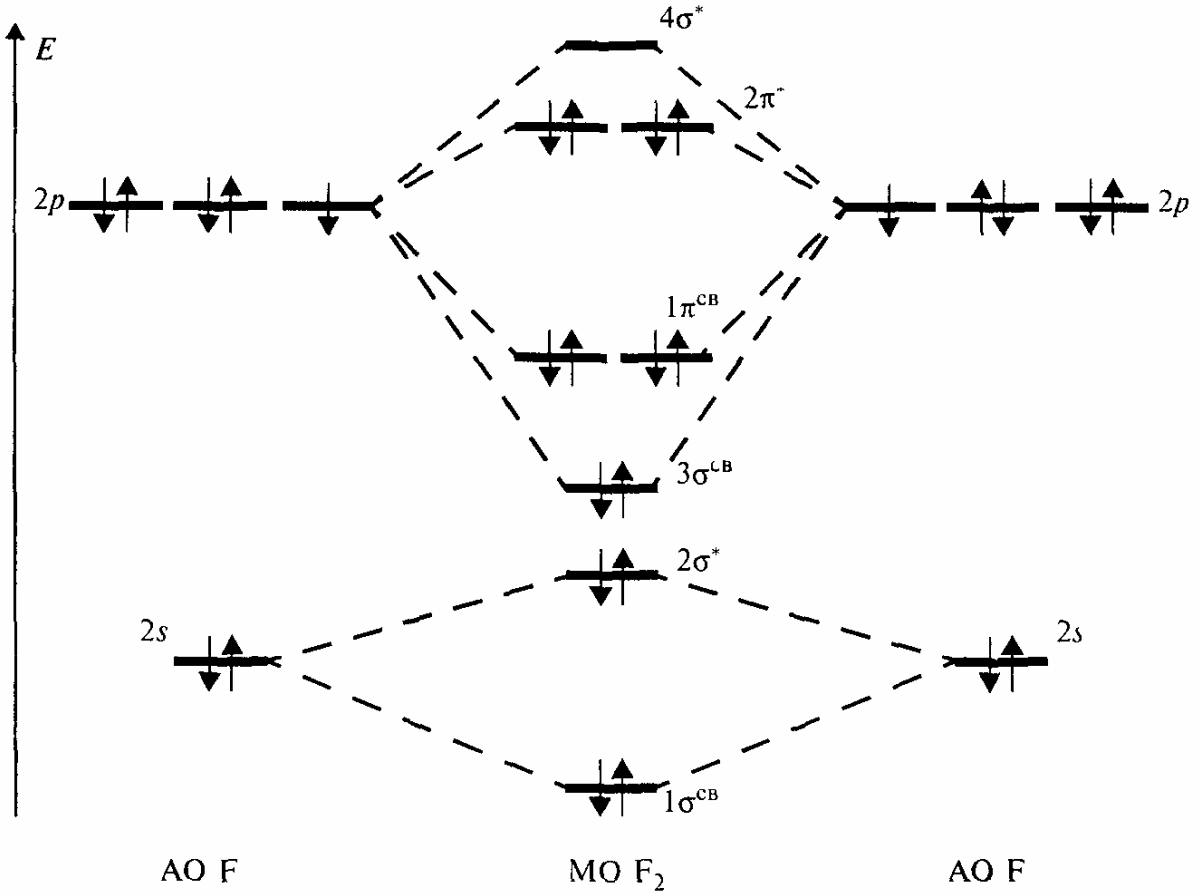


Рис. 17.1. Энергетическая диаграмма МО молекулы F_2

Указанный на рис. 17.1 порядок МО объясняют тем, что у элементов конца второго периода велика разница в энергии 2*s*- и 2*p*-АО, поэтому при образовании МО фтора взаимодействие этих орбиталей практически отсутствует, т. е. $1\sigma^{св}$- и $2\sigma^*$-МО формируются только из 2*s*-АО, а $3\sigma^{св}$- и $4\sigma^*$-МО — из 2*p*-АО (как и в случае МО O_2, см. разд. 16.2.1.1).

Таким образом, связь F—F осуществляется за счет одной связывающей σ-орбитали ($3\sigma^{св}$). Остальным связывающим МО «противостоят» заполненные электронные разрыхляющие орбитали, нейтрализующие эффект связывания. Согласно МВС, существование молекулы фтора (и других X_2) обусловлено химической связью X—X, состоящей из одного «нового» электронного дублета.

При переходе к молекулам хлора, брома и иода вследствие уменьшения разницы энергий атомных *ns*- и *np*-орбиталей в образовании $3\sigma^{св}$ МО участвуют не только *np*- (как у фтора), но и *ns*-орбитали. Поэтому энергия $3\sigma^{св}$ МО оказывается выше энергии $1\pi^{св}$-орбиталей. Таким образом, для хлора, брома и иода электронная конфигурация молекул будет отличаться от фтора:

$$2X[ns^2np^5] = X_2\ [(1\sigma^{св})^2(2\sigma^*)^2(1\pi^{св})^4(3\sigma^{св})^2(2\pi^*)^4(4\sigma^*)^0].$$

Таблица 17.4 **Свойства простых веществ — галогенов**

Соединение	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta H°_{298\ дисс}$, кДж/моль	Цвет	Сродство к электрону, кДж/моль	
					X_2	X^0
F_2	−219,6	−188,1	158,8	Бледно-желтый	297	327,9
Cl_2	−101,0	−34,0	242,6	Желто-зеленый	232	348,7
Br_2	−7,2	59,5	192,8	Красно-коричневый	250	324,5
I_2	113,6	185,2	151,1	Черный с металлическим блеском (кристаллы), фиолетовый (пары)	240	295,3
At_2	244 (расчет)	309 (расчет)	—	—	—	270

Следует отметить, что от фтора к иоду уменьшается и разница между энергиями наивысшей занятой электронами МО ($2\pi^*$) и наинизшей свободной МО ($4\sigma^*$).

При образовании двухатомных молекул X_2 (из нейтральных атомов X^0) выделяется значительное количество энергии (табл. 17.4).

Максимальная в ряду галогенов энергия связи X—X — у хлора. Причиной меньшей прочности связи F—F по сравнению со связью Cl—Cl является сильное отталкивание четырех электронов на разрыхляющих МО фтора и очень малые размеры атома фтора.

17.2.2. Свойства галогенов

Молекулы галогенов **диамагнитны**, так как не содержат неспаренных электронов.

Температура плавления и кипения галогенов монотонно возрастает в группе сверху вниз (см. табл. 17.4.). Это объясняется тем, что галогены в твердом состоянии имеют кристаллическую структуру молекулярного типа, причем с ослаблением внутримолекулярной связи увеличивается прочность межмолекулярных связей, повышающая $T_{пл}$ и $T_{кип}$. Если бы в узлах кристаллической структуры находились не молекулы X_2, а атомы X^0, возникала бы кристаллическая структура атомного типа, и можно было бы ожидать обратной закономерности: в группе галогенов сверху вниз возрастает размер атомов, а это уменьшает прочность образуемой атомами ковалентной связи X—X, что обусловило бы падение $T_{пл}$ и $T_{кип}$ веществ с атомной структурой. Вместе с тем прочная атомная структура у галогенов возникнуть не может из-за малого числа неспаренных электронов на внешнем уровне и соответственно из-за

малого числа ковалентных связей, которые может образовать каждый атом. Следствием является насыщение валентных сил атомов галогенов путем образования ковалентных двухатомных молекул.

Межмолекулярная связь между ковалентными молекулами очень слаба и существует за счет остаточных деформационных и ориентационных эффектов в электронной оболочке молекулы (*силы Ван-дер-Ваальса*). Очевидно, что чем ближе располагается внешняя электронная оболочка атома к положительно заряженному ядру (или электронная оболочка молекулы к центру положительного заряда), тем она является более «жесткой» и менее склонной к деформации. Именно по этой причине молекулы F_2 или Cl_2 существенно слабее взаимодействуют с себе подобными, чем молекулы тяжелых галогенов, атомы которых имеют более рыхлые и слабее притянутые к ядру электронные оболочки. Поэтому тяжелые галогены значительно проще (путем охлаждения или повышения давления) перевести в жидкое, а затем в твердое состояние, чем легкие галогены.

Таким образом, причиной изменения агрегатного состояния галогенов от газа к твердому веществу при переходе от F_2 к I_2 является рост прочности связи между молекулами, хотя основная тенденция в изменении прочности внутримолекулярной связи в этом ряду — ее уменьшение.

Изменение окраски галогенов — от светло-желтого фтора к черному иоду — также обусловлено особенностями строения электронных оболочек их молекул.

Окраска возникает из-за поглощения видимого света, т. е. при возбуждении электронов с $2\pi^*$- на $4\sigma^*$-орбитали При переходе от фтора к иоду разница в энергии E этих орбиталей уменьшается, а длина волны λ поглощенного света увеличивается: $\lambda = hc/E$. Это приводит к смещению полос поглощения от фиолетовой у фтора к желто-зеленой части спектра у иода. Окраска связана с дополнительным к поглощенному цветом. Поэтому пары иода окрашены в фиолетовый цвет, а фтора — в светло-желтый.

Несмотря на значительную прочность двухатомных молекул, образуемых галогенами (см. табл. 17.4.), при определенных условиях возможна **диссоциация молекул X_2 на атомы**, например, $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$. Степень диссоциации α (%) возрастает при переходе от хлора к иоду и увеличивается с ростом температуры:

t, °C	700	1700	2000
α_{Cl_2}	0,04	52	100
α_{Br_2}	0,2	72,4	100
α_{I_2}	2,8	89,5	100

Данные о термической диссоциации молекул фтора не точны из-за очень высокой реакционной способности атомного фтора при повышенной температуре (не удается найти материал для изготовления аппаратуры, достаточно инертной к фтору).

Диссоциация F_2 изучена только в газовых разрядах, а также под действием электронного пучка, мощного УФ-излучения и в «термокаталитических» условиях (нагревание молекулярного фтора над фторидом никеля). Согласно сообщению Б. Б. Чайванова с сотр (ИАЭ им.И В. Курчатова) удалось сконструировать реактор, дающий потоки атомного фтора мощностью $\sim 10^{19}$ ат/см · с; тогда и были изучены важнейшие реакции атомного фтора

Наиболее характерным для *галогенов в молекулярном состоянии* химическим процессом является **участие в окислительно-восстановительных реакциях**, сопровождающихся *разрывом связи* X—X *с присоединением к нейтральному атому галогена одного электрона* $X^0 + e^- = X^-$. Сродство к электрону у атомов галогенов очень велико (см. табл. 17.4), причем максимально оно у хлора. Меньшее, чем у хлора, сродство к электрону у фтора обычно объясняют малыми размерами атома фтора и проистекающим отсюда сильным возрастанием межэлектронного отталкивания во внешней электронной оболочке фтора при образовании иона F^-.

При окислительно-восстановительных реакциях с участием двухатомных молекул галогенов возникновению отрицательно заряженного аниона X^- (экзотермический процесс) предшествует разложение молекул X_2 на атомы (эндотермический процесс). Превышение энергии образования ионов $2X^-$ из $2X^0$ над энергией диссоциации X_2 не очень значительно, однако ионы X^- все же существуют, что объясняется выделением большого количества энергии при формировании кристаллической структуры возникающего при этом галогенида. Например, при взаимодействии ионов Na^+ и Cl^- с образованием NaCl выделяется 774 кДж/моль, при образовании из соответствующих ионов KI 637,5 кДж/моль и т. д. Эта энергия добавляется к суммарному тепловому эффекту, в частности, она компенсирует затрату энергии на диссоциацию молекулы Cl_2 (или иода), испарение металлического натрия (или калия), отрыв электрона от атома Na (K) и т. д.

Присоединение электрона к нейтральному атому галогена, приводящее к возникновению иона X^- с устойчивой 8-электронной конфигурацией внешней электронной оболочки, достигается в громадном числе реакций взаимодействия X_2 с металлами и неметаллами.

Например, металлический натрий, помещенный в атмосферу **хлора**, сгорает с образованием белого дыма, состоящего из мелких кристаллов хлорида натрия:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl.$$

Нагретая медная фольга также реагирует с хлором:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2.$$

Порошок металлической сурьмы при высыпании в колбу, заполненную хлором, воспламеняется и превращается в пентахлорид сурьмы с выделением тепла и света:

$$2Sb + 5Cl_2 = 2SbCl_5.$$

Белый фосфор загорается в атмосфере хлора уже при комнатной температуре с выделением белого дыма:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3, \quad P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5.$$

Подожженный на воздухе красный фосфор продолжает гореть, когда его вносят в атмосферу хлора (продукты реакции те же, что и для $P_{бел}$).

Очень важной является реакция взаимодействия газообразного хлора и водорода:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Она носит *цепной* (*свободнорадикальный*) и по этой причине *взрывной характер* (как и реакция H_2 и O_2, см. разд. 1.2.1).

При смешении равных объемов газов и освещении смеси (или инициировании другими видами энергии) происходит взрыв с образованием HCl. Однако можно провести эту реакцию и в спокойном режиме, если предварительно струю водорода поджечь на воздухе и внести газоотводную трубку с факелом горящего водорода в атмосферу хлора.

Бром и **иод** также активно взаимодействуют с металлами и неметаллами:

$$3I_2 + 2Al = 2AlI_3, \quad 2Br_2 + 2Al = 2AlBr_3, \quad 2P + 5Br_2 = 2PBr_5.$$

Взаимодействие иода с порошком алюминия протекает (в присутствии небольшого количества воды, ускоряющей процесс) очень эффектно. После смешения реагентов некоторое время реакция не идет (инкубационный период), затем появляется небольшой дымок, смесь раскаляется, наконец, вырывается пламя и поднимаются вверх клубы фиолетового дыма (пары иода и иодида алюминия). Реакция алюминиевой фольги с бромом также сопровождается эффектным горением металла, быстро двигающимся на поверхности жидкости, выделением бурых паров (белого бромида алюминия, захватывающего бром) и начинается не сразу — существование инкубационного периода объясняется затрудненным во времени процессом диффузии галогенов через оксидную пленку, покрывающую алюминий (в фольге и в крупинках порошка). Красный фосфор сгорает в жидком броме.

Особенно высокую химическую активность проявляет газообразный **фтор**. Фтор является наиболее электроотрицательным из всех элементов ПС (см. табл. 17.1). С ним непосредственно реагируют простые вещества почти всех элементов ПС, даже некоторые благородные газы (Rn, Xe, Kr, см. разд. 18.2). Его реакция с водородом протекает со взрывом даже в темноте. Таким образом, несмотря на меньшее по сравнению с хлором сродство к электрону и меньшую прочность связи X—X в двухатомной мо-

лекуле F_2 (см. табл. 17.4), фтор все же является практически наиболее активным галогеном: благодаря самому маленькому среди других анионов X^- размеру F^- в образующихся фторидах максимален энергетический выигрыш за счет очень значительного электростатического взаимодействия ионов F^- и положительно заряженных катионов.

Взаимодействие с водой — важнейшая характеристика свойств галогенов. Простые вещества — галогены «физически», т. е. без химического взаимодействия, растворяются в H_2O лишь в малой степени (ковалентные молекулы в полярном растворителе растворяются плохо). Так, хлор, бром и иод, растворяясь в воде, гидратируются с образованием гидратов. Например, для хлора выделен клатрат $Cl_2 \cdot 7{,}3H_2O$ (см. разд. 1.3.1.1), существующий при низкой температуре. Однако *одновременно протекают химические реакции* взаимодействия с водой, которые сдвигают вправо равновесие: $X_{2,газ} \rightleftarrows X_{2,р\text{-}р}$, что резко повышает суммарную («физическую» плюс «химическую») растворимость галогенов в воде.

Особенно энергично взаимодействует с водой фтор. Он разлагает ее с выделением большого количества тепла:

$$F_2 + H_2O = (HF)_2 + [O].$$

Образующийся при этом атомный кислород превращается в O_2 и O_3, а фтороводород димеризуется. Остальные галогены химически реагируют с водой менее бурно, и при этом получаются другие продукты: кроме соответствующего галогеноводорода образуется кислородсодержащая кислота (см. разд. 17.3.1.2). Для хлора эта реакция имеет вид

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Несмотря на протекание процессов химического взаимодействия галогенов с водой, в водных растворах хлора, брома и иода (**хлорная, бромная** и **иодная вода**) всегда присутствует значительное количество молекулярной формы галогена.

Для хлора при 20 °С суммарная растворимость в воде (учитываются все химические формы галогена) равна 0,73% (мас.), что отвечает переходу в 1 л водного раствора 2,3 л Cl_2. Бром имеет растворимость 3,6%, иод — 0,03% при тех же условиях.

Константа равновесия процесса взаимодействия галогенов с водой для Cl_2 составляет 0,062; для Br_2 и I_2 она равна 0,21 и 0,013 соответственно.

Растворимость иода в воде можно увеличить, добавив в воду KI, так как I_2 образует с KI хорошо растворимый комплекс $K[I_3]$ (бурого цвета). В результате равновесие $I_{2,тв} \rightleftarrows I_{2,р\text{-}р}$ смещается вправо. Для брома аналогичный комплекс $K[Br_3]$ менее устойчив.

В неполярных растворителях галогены растворяются лучше, чем в воде. Это их свойство используется для **экстракции** галогенов из водной фазы в органическую, что применяется в практике препаративной, аналитической и технической химии. Так, если встряхнуть бромную или иодную воду с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, например с эфиром, тетрахлоридом углерода и т. п., произойдет обесцвечивание водного слоя, а слой органического растворителя окрасится (вследствие перехода галогенов из воды в органический растворитель) в случае иода в красно-фиолетовый цвет, в случае брома — в оранжевый. При использовании органических растворителей с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, например спиртов, образуются комплексные соединения галогенов с молекулами растворителя. Возникающий при этом комплекс имеет окраску, отличную от окраски «свободного» X_2, что связано с переносом заряда с молекулы растворителя на молекулу галогена. В частности, взаимодействием иода со спиртом обусловлен коричневый (а не фиолетовый) цвет хорошо всем известной спиртовой настойки иода, используемой как антисептик.

Иногда переход галогенов X_2 из воды в органический неполярный растворитель, не смешивающийся с водой, неправильно объясняют более сильным химическим взаимодействием галогенов с органическими веществами, чем с водой. В действительности причиной экстракции в органический растворитель является энергетическая невыгодность присутствия галогенов в водной фазе. Как известно, молекулы H_2O в жидкой воде взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты (см. разд. 1.3.1.1). Этот процесс сопровождается выделением энергии. Присутствие в водном растворе объемистых неполярных молекул X_2 препятствует взаимодействию молекул воды друг с другом, и система становится энергетически неустойчивой. Если такой водный раствор привести в контакт с органическим неполярным растворителем, не смешивающимся с водой, молекулы X_2 переходят в органическую фазу, структура воды восстанавливается (с выделением энергии), и система становится более устойчивой. Нахождение галогенов в органической фазе, таким образом, выгоднее (чем в воде) не потому, что молекулы X_2 взаимодействуют с органическим растворителем, а потому, что они не нарушают его структуру. В самом деле, органические растворители в отличие от полярной воды не являются «структурированными», и проникновение молекул X_2 в органическую фазу не уменьшает энергетическую устойчивость системы.

Процесс экстракции галогенов в органический растворитель подчиняется **закону распределения**, согласно которому соотношение концентраций X_2 в органическом растворителе и в воде есть величина постоянная для данной температуры:

$$P = [X_2]_{орг}/[X_2]_{водн} = \text{const}.$$

17.2.3. Получение галогенов

В связи с большим сродством галогенов к электрону для получения галогенов из хлоридов и особенно фторидов в промышлен-

ности используют электрохимические методы: электролиз растворов (или расплавов) хлоридов и фторидов элементов-металлов и HX.

Фтор в промышленности получают электролизом HF в расплаве гидрофторидов калия — KH_2F_3 (80—120 °C) или (реже) KHF_2 (240—300 °C).

Возникает вопрос, можно ли каким-либо из химических способов оторвать электрон от иона фтора (в HF или фторидах элементов-металлов) и перевести фтор в электронейтральное состояние. Такие реакции химического окисления иона F^- известны. Первая была открыта учеником Д. И Менделеева Б. Браунером (впоследствии профессором Пражского университета) Оказалось, что при термической обработке (>500 °C) тетрафторида церия CeF_4 происходит образование CeF_3 и выделяется молекулярный фтор:

$$2CeF_4 = 2CeF_3 + F_2.$$

Сейчас известны аналогичные реакции термолиза фторидов большого числа элементов, например: $2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2$. Наиболее чистый фтор получается при термолизе PrF_4, а также комплексных фторидов $Cu[TbF_5]_2$, $Ag[TbF_5]_2$ (Киселев Ю. М , МГУ). Предложен и способ «химического» получения фтора взаимодействием пентафторида сурьмы с комплексным фторидом марганца в растворе плавиковой кислоты. Образующийся неустойчивый тетрафторид марганца быстро разлагается с выделением F_2 уже при 150 °C:

$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 = 2KSbF_6 + [MnF_4], \qquad 2[MnF_4] = 2MnF_3 + F_2.$$

Хлор в промышленности получают электролизом водных растворов NaCl. На угольном электроде (анод) выделяется Cl_2, а на железном (катод) $-H_2$. На катоде разряжаются не ионы Na^+, а ионы водорода из воды (при напряжении 1,6В), поскольку для разрядки ионов натрия необходимо более высокое напряжение ~2В. Раствор NaCl подают через отверстие в верхней части электролизера. На железный электрод особым способом наносят асбестовую массу, через которую отфильтровывают образующийся в катодном пространстве раствор NaOH. Использование диафрагмы для отделения катодного и анодного пространства предотвращает взаимодействие и соответственно потери хлора и щелочи. Таким образом, при электролизе раствора NaCl получают сразу три ценных продукта: Cl_2, H_2 и NaOH. Кроме того, взаимодействием газообразных Cl_2 и H_2 синтезируют хлороводород, который используют для получения соляной кислоты (см. разд. 17.3.2).

В лаборатории источником молекулярного хлора является соляная кислота, которую окисляют различными окислителями, чаще всего диоксидом марганца или перманганатом калия:

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O,$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Для получения **брома** и **иода** пригодны реакции вытеснения их газообразным хлором (или хлорной водой) из соответствующих галогенидов (так поступают и в промышленности), например:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Используют также окисление бромидов и иодидов (MnO_2, $KMnO_4$ и др.) или восстановление броматов и иодатов, например:

$$2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2\downarrow + 2NaHSO_4 + 3H_2SO_4.$$

Выделившийся бром (иод) экстрагируют органическим растворителем или отгоняют из раствора с водяным паром при нагревании. Для **получения брома в промышленности** часто используют маточные растворы от очистки поваренной соли, в которых обычно содержание бромидов достаточно велико.

17.2.4. Применение галогенов

Галогены X_2 являются важными стратегическими веществами. Без них невозможно осуществить органический синтез, а также многие направления неорганического синтеза.

Фтор используют как фторирующий агент при получении многочисленных фторорганических соединений, а в неорганическом синтезе — фторидов различных элементов, например UF_6, WF_6, SF_6, ClF_3, BrF_5.

Хлор необходим для производства поливинилхлорида, хлоропренового каучука, хлорбензола, CCl_4 и т. д., а также неорганических хлоридов. Его используют при отбеливании тканей, для дезинфекции, в водоочистке.

Бром — бромирующий агент в тонком органическом и неорганическом синтезе (бромиды элементов-металлов). Бром используют для получения фотоматериалов, красителей, в фармацевтической промышленности.

Иод применяют в металлургии — иодидное рафинирование таких важных для промышленности металлов, как Ti, Zr, Hf, Th (см. разд. 4.6.3). Иод необходим при синтезе полупроводников. Его используют как катализатор в органическом синтезе, в аналитической химии (иодометрия), а в медицине — как антисептик и средство лечения заболеваний щитовидной железы. Радиоизотопы ^{125}I (60,2 сут) и ^{131}I (8,05 сут) применяют для диагностики и лечения заболеваний щитовидной железы.

17.2.5. Межгалогенные соединения

Простые вещества — галогены способны взаимодействовать друг с другом, образуя так называемые **межгалогенные соединения (МГС)**.

Межгалогенные соединения представляют собой гетероатомные соединения, однако мы их рассматриваем в разделе «Простые вещества»: МГС образуются главным образом путем взаимодействия разноименных галогенов в молекулярной форме, и поэтому образование МГС в какой-то мере характеризует химические свойства галогенов — простых веществ. Кроме того, многие свойства МГС сходны со свойствами входящих в их состав галогенов (в молекулярной форме).

Название «межгалогенные соединения» более удачно, чем «межгалоидные соединения», иногда используемое, так как термин «галоид» означает «похожий на соль» (похож ли на соль F_2, Cl_2^- ?), тогда как «галоген» означает «рождающий соль».

Наиболее изученные и практически важные **бинарные МГС** представлены в табл. 17.5, из которой видно, что они являются в основном фторидами, причем число атомов легкого и тяжелого галогена в молекуле МГС либо одинаково, либо легкого галогена больше, чем тяжелого.

Таблица 17.5. **Свойства бинарных межгалогенных соединений**

XX^1_n	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Средняя энергия связи X—X¹, кДж/моль
ClF	−156	−100	Бесцветный	−56,5	252,5
ClF_3	−76,3	11,8	Бесцветный	−164	174
ClF_5	−103	−13,1	Бесцветный	−255	154
BrF	−33	20	Красный	−58,6	248,6
BrF_3	20	125,8	Бледно-желтый	−301	202
BrF_5	−60,5	41,3	Бесцветный	−458,6	187
IF	$T_{разл} = -14$	—	Красный	−95,4	277
IF_3	$T_{разл} = -28$	—	Желтый	−485 (расчет)	275 (расчет)
IF_5	9,4	104,5	Бесцветный	−885	269
IF_7	6 (2 атм)	4,8 (субл.)	Бесцветный	−962	232
BrCl	−66	5 (с разл.)	Желтый	14,6	215,1
ICl	27,2(α), 13,9 (β)	97 (с разл.)	Красный (α), коричневый (β)	−35,3 (α)	207,7
I_2Cl_6	101 (16 атм)	64 (с разл.)	Желтый	−89,3	—
IBr	41	116 (с разл.)	Красный	−10,5	175,4

Устойчивость МГС растет с увеличением числа атомов фтора в молекуле, а также при переходе от фторидов хлора к фторидам иода, о чем можно судить по стандартным энтальпиям образования: у фтора самая высокая электроотрицательность, и он охотно вступает в ковалентные связи с другими галогенами, достраивая свою электронную оболочку до восьмиэлектронной, а иод легче, чем другие галогены, «лишается своей самостоятельности». Прочность связи в МГС, как правило, возрастает с увеличением разницы в электроотрицательности образующих их галогенов, а для данного тяжелого галогена — с уменьшением числа атомов легкого галогена в молекуле МГС. Это фиксируется как уменьшение степени окисления тяжелого галогена. Значения средней энергии связи X—F в МГС иллюстрируют эту закономерность.

Многие МГС непрочны и легко разлагаются с высвобождением исходных галогенов X_2 или с образованием другого МГС и выделением молекулы одного из галогенов, например:

$$2ICl = I_2 + Cl_2, \qquad I_2Cl_6 = 2ICl + Cl_2.$$

Физические свойства бинарных МГС являются промежуточными между свойствами молекулярных форм галогенов, образующих соединения (см. табл. 17.4 и 17.5). Это относится к $T_{пл}$ и $T_{кип}$, а также к окраске. Все бинарные МГС диамагнитны, поскольку все электроны спарены и содержат четное число атомов галогенов.

Химические свойства МГС во многом подобны свойствам индивидуальных X_2. Так, бинарные межгалогенные соединения реагируют с водой, при этом *более электроотрицательный галоген переходит в HX*, а *менее электроотрицательный — в оксокислоту* (в той же степени окисления, что и в исходном МГС), например:

$$BrF_5 + 3H_2O = 5HF + HBrO_3.$$

Если же оксокислота HXO_n неустойчива (см. разд. 17.3.1.2), происходит ее диспропорционирование, например:

$$5\,ICl_3 + 9H_2O = 15HCl + I_2 + 3HIO_3.$$

Реакции «гидролиза» всех фторидов галогенов сильно экзотермичны и часто сопровождаются взрывом. При взаимодействии МГС с растворами щелочей образуются соли галогеноводородной и оксокислоты, например:

$$3\,ICl_3 + 12NaOH = NaI + 2NaIO_3 + 9NaCl + 6H_2O.$$

К числу МГС относятся не только их молекулярные формы, но и **полигалогенидные анионы $[XX^{I}_{2n}]^-$**, где $n = 1 \div 4$, такие как $[XF_2]^-$ (X = Cl, Br, I), $[IX_2]^-$ (X = Cl, Br), $[BrCl_2]^-$, $[Br_2Cl]^-$, $[I_2X]^-$ (X = Cl, Br), $[ICl_4]^-$, $[XF_4]^-$ (X = Cl, Br, I), $[BrF_6]^-$, $[IF_6]^-$, $[IF_8]^-$ и др. Они,

как правило, устойчивы только в присутствии больших малополяризующих катионов типа Cs^+ или $[(C_4H_9)_4N]^+$. То же относится к **«тройным» межгалогенидным анионам: $[IBrF]^-$, $[IBrCl]^-$, $[ICl_3F]^-$**

Большинство полигалогенидных анионов стабильны лишь в твердых кристаллических солях (стабилизация энергией кристаллической структуры). Так, например, тетрахлороиодат(III) калия разлагается водой с выделением иода и иодноватой кислоты:

$$5K[ICl_4] + 9H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 15HCl + 5KCl.$$

Термическая устойчивость полигалогенидных анионов для данного катиона тем выше, чем симметричнее анион и чем больше центральный атом, например, устойчивость понижается в ряду: $[I_3]^- > [IBr_2]^- > [ICl_2]^- > [Br_3]^- > [BrCl_2]^-$. Константы образования тригалогенид-анионов в водных растворах при 25 °С ($X_2 + X^- \rightleftarrows [X_3]^-$) также уменьшаются при переходе от иода к хлору:

X	I	Br	Cl
$K_{обр}$	800	17	0,12

Интересно, что константы образования анионов $[AtBr_2]^-$ и $[AtI_2]^-$ (из AtX и X^-) равны 320 и 2000 соответственно.

В растворах соли **гомополигалогенидных анионов** относительно устойчивы. Образованием полииодидных ионов $[I_{2n+1}]^-$ объясняют резкое увеличение растворимости иода в воде при добавлении раствора иодида калия (см. разд. 17.2.2). Спектральным методом показано, что и трииодид-ион в растворе CCl_4 умеренно диссоциирует: $[I_3]^- \rightleftarrows I_2 + I^-$, причем $K_{равн} \approx 10^{-1}$. Анион $[I_3]^-$ имеет линейное строение, но в $Cs[I_3]$ одна связь I—I значительно короче, чем другая, хотя и длиннее, чем в I_2 (так что взаимная координация I_2 и I^- является слабой), а в $[Ph_4As]^+[I_3]^-$ анион симметричен.

Известны и **межгалогенные катионы $[XX'_{2n}]^+$,** где $n = 1, 2, 3$, например $[XF_2]^+$, $[XF_4]^+$, $[XF_6]^+$ (X = Cl, Br, I), $[ICl_2]^+$, $[IBrCl]^+$, $[I_3Cl_2]^+$. Они устойчивы в соединениях, содержащих крупные анионы, как правило комплексные: $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[PtF_6]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[AlCl_4]^-$.

Молекулярные формы бинарных МГС обычно **получают** прямым синтезом, варьируя соотношения реагентов, условия проведения реакции и способы выделения продуктов. Например, трихлорид иода синтезируют взаимодействием порошкообразного иода с жидким хлором или действием газообразного хлора на иод под слоем тетрахлорида углерода.

Соединения, содержащие межгалогенные катионы и межгалогенидные анионы, получают разными способами.

Примером может служить синтез соединений, содержащих межгалогенидные анионы: $Cs[BrCl_2]$ и $K[ICl_4]$

Дихлоробромат(I) цезия $Cs[BrCl_2]$ получают, добавляя Br_2 в водный раствор CsCl с последующим слабым нагреванием. При этом в растворе образуется $Cs[Br_2Cl]$

Затем полученный раствор насыщают хлором для выделения продукта реакции в виде блестящих желтых кристаллов. Суммарное уравнение реакции

$$2CsCl + Br_2 + Cl_2 = 2Cs[BrCl_2].$$

То же вещество синтезируют, насыщая раствор бромида цезия хлором:

$$CsBr + Cl_2 = Cs[BrCl_2].$$

Тетрахлороиодат(III) калия $K[ICl_4]$ можно синтезировать несколькими способами:

1) взаимодействием ICl_3 и концентрированной соляной кислоты в присутствии KCl (60 °C):

$$ICl_3 + KCl = K[ICl_4].$$

2) насыщением хлором раствора KI в концентрированной соляной кислоте:

$$KI + 2Cl_2 = K[ICl_4];$$

3) обработкой смеси хлората калия и иода концентрированной соляной кислотой при слабом нагревании (в присутствии воды):

$$I_2 + 2KClO_3 + 12HCl = 2K[ICl_4] + 6H_2O + 3Cl_2;$$

4) медленным добавлением концентрированной соляной кислоты к твердому иодату калия:

$$KIO_3 + 6HCl = K[ICl_4] + Cl_2 + 3H_2O.$$

Во всех случаях при охлаждении растворов кристаллизуется дигидрат $K[ICl_4]\,2H_2O$

Соли с полигалогенидными (гомоатомными) анионами типа $K[I_3]$ синтезируют, насыщая растворы солей, например KI, соответствующим галогеном.

Бинарные МГС **используют** как более сильные, чем гомоатомные X_2, галогенирующие агенты. Так, действием ClF_3 на металлический уран (при 50 — 90 °C) получают гексафторид урана:

$$U + 3ClF_3 \rightleftarrows UF_6 + 3ClF.$$

С помощью ClF_3 многие оксиды элементов-металлов (Al_2O_3, Ta_2O_5, MoO_3 и др.) также переводят в высшие фториды, например:

$$2Co_3O_4 + 6ClF_3 = 6CoF_3 + 3Cl_2 + 4O_2.$$

Кроме того, межгалогенные соединения применяют в качестве неводных растворителей. Так, свойства хороших **ионизирующих растворителей** (высокое значение диэлектрической проницаемости) имеют жидкие BrF_3 и IF_5. Считается, что это следствие самоионизации, например, жидкий BrF_3 диссоциирует с образованием межгалогенного катиона (**сольвооснования**) и межгалогенидного аниона (**сольвокислоты**):

$$2BrF_3 \rightleftarrows [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-.$$

В среде таких растворителей можно проводить различные реакции, в том числе с образованием сольвооснований и сольвокислот, а также реакции нейтрализации между ними:

$$KF + BrF_3 = K[BrF_4], \quad BrF_3 + SbF_5 = [BrF_2][SbF_6],$$

$$[BrF_2][SbF_6] + Ag[BrF_4] = Ag[SbF_6] + 2BrF_3.$$

Иногда МГС выполняют одновременно роль галогенирующего агента и растворителя. Например, в современном неорганическом синтезе BrF_3 часто используется как растворитель и как фторирующий агент:

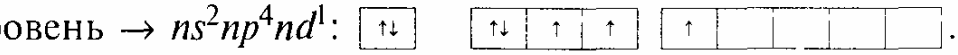
$$Ag + Au \xrightarrow{+\ BrF_3} \{Ag[BrF_4] + [BrF_2][AuF_4]\} \xrightarrow{-\ 2BrF_3} Ag[AuF_4].$$

Аналогичное применение имеют IF_5 и IF_7, с помощью которых получены соответственно $K^+[IF_6]^-$, $[IF_4]^+[SbF_6]^-$ и $[IF_6]^+[SbF_6]^-$, $Cs^+[IF_8]^-$.

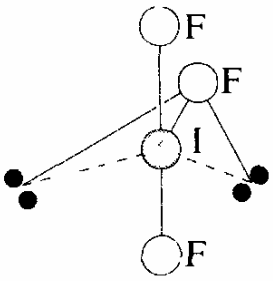
Для объяснения или предсказания геометрии газообразных МГС применяют два подхода: МВС и модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО), основной вклад в развитие которой внес Р. Дж. Гиллеспи (его именем часто и называют эту модель).

С позиций МВС связь в МГС типа XX^1_n образуется за счет электрона «легкого» галогена X^1 и электронов «тяжелого» галогена X, находящихся на гибридных орбиталях. В зависимости от типа гибридизации электронных орбиталей тяжелого галогена наблюдается та или иная **геометрия молекул МГС**. В качестве примера рассмотрим молекулы и ионы, образованные иодом и фтором.

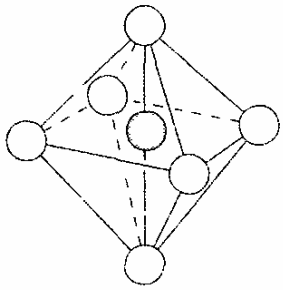
Молекула IF. Очевидно, что она может быть только **линейной**, так как в ней образуют связь два атома.

Молекула IF_3. Конфигурация внешней электронной оболочки иода ns^2np^5 . Для того чтобы могли образоваться 3 двухэлектронные связи в молекуле IF_3, необходимо «распаривание» одной пары электронов иода с переходом одного из электронов на *nd*-уровень → $ns^2np^4nd^1$:  . Это предположение не подтверждается энергетическими расчетами. В этом состоит несовершенство такого подхода к объяснению геометрии молекул. Но простота его и правильность прогнозов позволяют «закрыть глаза» на этот недостаток. Следующий этап состоит в *sp^3d-гибридизации орбиталей атома иода.* Оптимальное положение для максимумов электронной плотности при такой гибридизации представляют собой вершины **тригональной бипирамиды**. Неподеленные электронные пары находятся в экваториальных позициях, поскольку занимают больший объем в пространстве, чем поделенные (в аксиальных положениях, согласно

модели МВС, свободного пространства меньше, чем в экваториальных). Образующаяся при этом **молекула IF_3** должна иметь **Т-образное строение (XLVI):**



XLVI

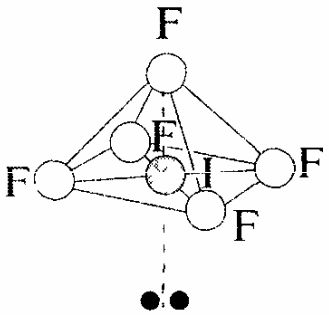


XLVII

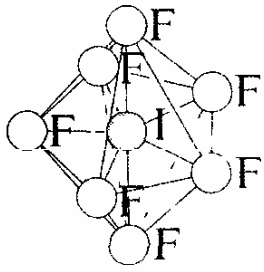
Конечно, влияние неспаренных электронов приводит к некоторому искажению размеров углов F—I—F и расстояний I—F, характерных для правильной тригональной бипирамиды.

В молекуле IF_5 необходимо распаривание уже двух пар электронов атома иода и переход двух электронов на *nd*-уровень → $ns^2np^3nd^2$: . Происходит *sp^3d^2-гибридизация орбиталей атома иода.* Оптимальное расположение максимумов электронной плотности в этом случае — вершины **октаэдра (XLVII).**

Одна оставшаяся у иода неподеленная пара и пять его неспаренных электронов занимают вершины октаэдра — они эквивалентны. Атомы фтора, образуя двухэлектронные связи с неспаренными электронами иода, располагаются в пяти вершинах октаэдра. Таким образом, **молекула IF_5** представляет собой **квадратную пирамиду (XLVIII)**:

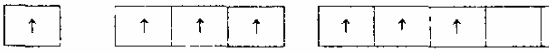


XLVIII



XLIX

Здесь (также из-за влияния неподеленной электронной пары электронов на расстояния I—F и углы F—I—F) пирамидальная структура претерпевает искажения — поделенные и неподеленные электронные пары неэквивалентны.

Для образования семи связей в **молекуле IF_7** необходимо распаривание трех пар электронов атома иода с переходом еще одного электрона на *nd*-уровень → $ns^1np^3nd^3$:  . Происходит *sp^3d^3-гибридизация*

орбиталей атома иода. В этом случае предполагается, что оптимальным расположением максимумов электронной плотности являются вершины пентагональной бипирамиды. Таким образом, **молекула IF_7 — пентагональная бипирамида (XLIX)**.

Согласно модели ОЭПВО, расположение в пространстве ковалентных связей вокруг центрального атома зависит от полного числа электронных пар в его валентной оболочке, включая также неподеленные электронные пары. Если к центральному атому X присоединены n атомов X^1, а также имеется m неподеленных электронных пар (E), то в целом в валентной оболочке центрального атома находится $(n + m)$ электронных пар. В этом случае формула молекулы межгалогенного соединения имеет вид $XX^1_n E_m$, и структура МГС зависит от расположения $(n + m)$ электронных пар в валентной оболочке атома X.

Основное положение модели ОЭПВО состоит в том, что *расположение электронных пар в валентной оболочке центрального атома должно обеспечивать максимальное взаимное удаление этих пар друг от друга.* Положение электронных пар, максимально удаленных друг от друга в сферической оболочке, можно определить, представляя каждую электронную пару как точечный заряд, находящийся на поверхности сферы, и максимизируя наименьшие расстояния между любой парой зарядов.

Два заряда располагаются **линейно, три** — в вершинах **правильного треугольника, четыре** и **шесть** в вершинах **тетраэдра** и **октаэдра** соответственно. Для **пяти** точечных зарядов наибольшее удаление электронных пар друг от друга достигается в двух случаях: в структурах квадратной пирамиды и тригональной бипирамиды. Однако в **тригональной бипирамиде** пять точечных зарядов в среднем расположены дальше друг от друга, чем в квадратной пирамиде. Для **семи** электронных пар оптимально расположение в вершинах **одношапочного октаэдра**. Однако известны молекулы, имеющие форму **пентагональной бипирамиды** и **трехшапочной тригональной призмы**. Для молекул типа XX^1_7 нельзя однозначно выбрать одну из этих трех фигур.

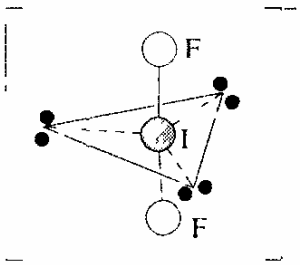
Молекула IF_3 в валентной оболочке содержит $7e^-$ атома иода и $3e^-$ трех атомов фтора. Всего 7 + 3 = 10 электронов, т. е. 5 электронных пар. Тогда общая формула молекулы IF_3 с учетом неподеленных электронных пар имеет вид $XX^1_3E_2$ (от общего числа электронных пар, равного 5, следует отнять 3 пары, обеспечивающие связь I—F, остаются 2 неподеленные пары). Ожидаемый полиэдр — **тригональная бипирамида**, в двух экваториальных вершинах которой располагаются неподеленные пары электронов, так как они занимают большее пространство, чем связывающие пары (допущение метода ОЭПВО). Таким образом, **молекула IF_3** должна иметь **Т-образную** форму (как и с позиций МВС).

У **молекулы IF_5** в валентной оболочке центрального атома находятся $7e^-$ атома иода и $5e^-$ пяти атомов фтора. Всего 7 + 5 = 12 электронов, т. е. 6 электронных пар. Общая формула молекулы IF_5 с учетом неподеленных электронных пар XX_5^1E: имеется 5 пар электронов, обеспечивающих связь атома иода с пятью атомами F, и одна неподеленная пара. Следовательно, ожидаемый полиэдр — **октаэдр**, в одной вершине которого располагается неподеленная пара электронов. Таким образом, как и в случае использования МВС, для **молекулы IF_5** прогнозируется строение **квадратной пирамиды**.

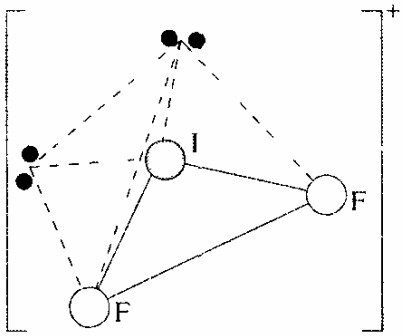
Здесь также надо указать на возможность влияния неподеленной электронной пары на расстояния I—F и углы F—I—F.

Пользуясь подходом ОЭПВО, можно предсказать **геометрию катионов** и **анионов**, образованных различными галогенами. Методика подсчета общего числа электронов, определения предполагаемого полиэдра и установления геометрии частицы аналогичны тому, как это было описано для IF_3 и IF_5.

Анион IF_2^- : $\Sigma e^- = 7 + 2 + 1 = 10$ электронов ($1e^-$ — за счет отрицательного заряда), т. е. 5 пар (формула $XX_2^1E_3$). Предполагаемый полиэдр — **тригональная бипирамида**, в экваториальных вершинах которого расположены три неподеленные электронные пары. Строение **иона IF_2^- — линейное (L)**.



L



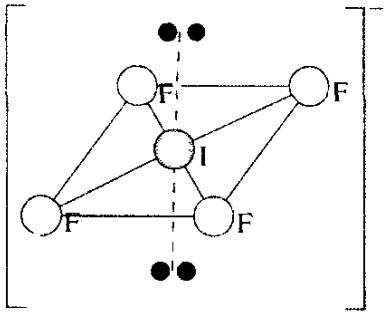
LI

Катион IF_2^+ : $\Sigma e^- = 7 + 2 - 1 = 8$ электронов (минус $1e^-$ — за счет положительного заряда катиона), т. е. 4 электронные пары (формула $XX_2^1E_2$). Предполагаемый полиэдр — **тетраэдр,** в двух вершинах которого располагаются две неподеленные пары. Форма **катиона IF_2^+ — угловая**, или **V-образная (LI).**

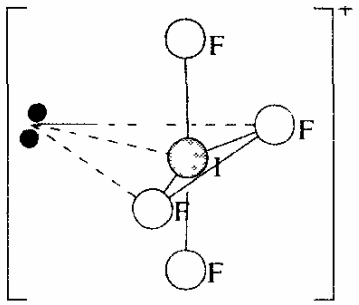
Анион IF_4^- : $\Sigma e^- = 7 + 4 + 1 = 12$ электронов, т. е. 6 электронных пар (формула $XX_4^1E_2$). Предполагаемый полиэдр — **октаэдр**, в двух вершинах которого, находящихся в *транс*-положении друг к другу (максимальное удаление), расположены две неподеленные пары. Отсюда форма **иона IF_4^- — квадрат (LII).**

Катион IF_4^+ : $\Sigma e^- = 7 + 4 - 1 = 10$ электронов, т. е. 5 пар (формула XX_4^1E). Предполагаемый полиэдр — **тригональная бипирамида**, в одной из экваториальных вершин которой располагается

неподеленная пара. Таким образом, форма **иона IF_4^+ — дисфеноид («качели») (LIII):**

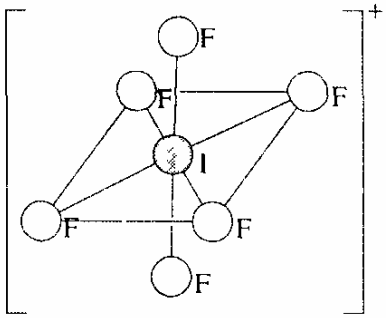


LII



LIII

Катион IF_6^+: $\Sigma e^- = 7 + 6 - 1 = 12$ электронов, т. е. 6 пар (формула XX_6^I). Предполагаемый полиэдр — **октаэдр.** Форма **иона IF_6^+ — октаэдр (LIV).**



LIV

Для **молекулы IF_7** и **аниона IF_6^-** сумма электронов в валентной оболочке атома иода равна 14. Число электронных пар равно 7. Формула в первом случае XX_7^I, во втором — $XX_6^I E$. Ожидаемые полиэдры — **одношапочный октаэдр**, **пентагональная бипирамида** или **трехшапочная тригональная призма**. Как уже указывалось, модель ОЭПВО не может предсказать, какой из этих многогранников соответствует рассматриваемым частицам. *Экспериментально установлено*, что IF_7 представляет собой **пентагональную бипирамиду**, IF_6^- **— одношапочный октаэдр**. Метод колебательной спектроскопии указывает на правильную октаэдрическую структуру аниона BrF_6^-, следовательно, неподеленная пара электронов находится на внутренней орбитали *s*-типа.

Таким образом, МВС и модель ОЭПВО могут объяснять или предсказывать геометрию молекул и ионов МГС. Однако использовать эти предсказания надо с осторожностью, учитывая ограничения обоих методов (особенно это относится к модели ОЭПВО применительно к геометрии молекул, включающих атомы переходных элементов, а также частиц, имеющих кратные связи). Кроме это-

го, надо помнить, что пространственная неравноценность неподеленных электронных пар, занимающих большее пространство, чем пары электронов связи элемент — элемент, оказывает влияние (часто заметное) на размеры углов и расстояний между атомами в рассматриваемых частицах, вызывая искажение геометрии идеальных фигур.

17.3. Сложные соединения элементов 17-й группы

17.3.1. Кислородные соединения

Галогены могут проявлять в кислородных соединениях различные степени окисления (от +7 до +1). *Связь между атомами кислорода и галогенов не носит ионного характера и близка к чисто ковалентной.* Например, положительный заряд на атоме хлора в его кислородных соединениях, как показывают экспериментальные определения электронной плотности и теоретический расчет, даже меньше единицы.

Из табл. 17.1 видно, что рассчитанные радиусы гипотетических ионов Cl^{7+}, Br^{7+} и I^{7+} очень малы. Такие маленькие частицы должны были бы оказывать весьма сильное поляризующее действие. Поэтому, даже если бы эти ионы существовали, под действием их высокого положительного заряда неизбежно произошло бы смещение электронной плотности от атомов — партнеров по связи к иону галогена и возникла бы ковалентная связь, погасившая заряд положительно заряженного иона X^{n+}.

Действительный механизм образования кислородных соединений галогенов отличается от только что рассмотренного, так как энергия отрыва n электронов от нейтральных атомов $X^0 - ne^- = X^{n+}$ очень велика (значения $ПИ_1$—$ПИ_7$ см. в табл. 17.1). Только величина $ПИ_1$ имеет «химический смысл» — энергетические затраты такого уровня (например, $ПИ_1$ брома ~12 эВ) могут быть компенсированы экзоэффектом за счет создания прочных связей X—O и выделения энергии образования кристаллической структуры. Но уже отрыв второго электрона от X^+(в нашем примере $ПИ_2$ для брома ~21 эВ) химически нереален. Поэтому образование связи X—O не включает стадию возникновения положительно заряженных ионов X^{n+}.

Кислородные соединения всех галогенов неустойчивы, многие взрывоопасны. Из диаграмм Латимера (см. разд. 17.1.2) следует, что все они являются окислителями.

Причиной неустойчивости кислородных соединений галогенов, особенно фтора, является принадлежность обоих партнеров по химической связи к числу наиболее электроотрицательных элементов ПС. Именно фтор (4,1) и кислород (3,5) имеют самое высокое значение электроотрицательности, что обостряет их конкуренцию

за электронную плотность при образовании связи F—O и делает эту связь непрочной.

Положение усугубляется еще и тем, что фтор не способен образовывать кратные связи, в том числе с кислородом, из-за отсутствия у фтора свободных орбиталей, и поэтому кислород не может, реагируя со фтором, реализовать свою склонность к двоесвязности. К тому же одинарные ковалентные связи, в которые вступает кислород (например, связь O—O в H_2O_2), непрочны. Реагируя с другими соседями по периоду, тоже высокоэлектроотрицательными азотом и углеродом, кислород образует с ними кратные связи, благодаря наличию у N и C не полностью занятых электронами 2*p*-орбиталей. Это объясняет значительно бóльшую прочность кислородных соединений азота и углерода по сравнению с такими же соединениями галогенов, особенно фтора.

На устойчивость ковалентных связей галоген—кислород оказывает влияние электронная «подкладка», предшествующая электронам валентности, непосредственно участвующим в образовании ковалентных связей. Если фтор и хлор имеют жесткую, мало деформируемую 8-электронную предвнешнюю оболочку, то у брома и иода электронам валентности предшествует легко деформируемая 18-электронная оболочка. Это сказывается на свойствах кислородных соединений галогенов. Из-за увеличения размера атома галогена при переходе от фтора к хлору поляризующее действие атомов галогенов уменьшается и соответственно возрастает устойчивость кислородных соединений. При переходе от хлора к брому устойчивость и число известных кислородных соединений существенно уменьшаются, благодаря относительному росту поляризующего действия атома брома по сравнению с атомом хлора (18-электронная оболочка у брома). Устойчивость кислородных соединений у иода вновь возрастает, поскольку увеличивается радиус атома галогена. Дополнительный эффект поляризации меньше влияет на свойства кислородных соединений Br и I, чем изменение размера их атомов, но у производных At он должен быть ярко выражен. Можно прогнозировать, что высоковалентное состояние астата в кислородных соединениях еще менее устойчиво, чем у иода. Диаграммы Латимера (см. разд. 17.1.2) подтверждают это.

Таким образом, в отличие от галогенидов и галогеноводородов (в которых строение наружной 8-электронной оболочки ионов X^- совершенно идентично у разных галогенов), у кислородных соединений галогенов проявляется **вторичная периодичность**.

Одним из проявлений вторичной периодичности в изменении свойств кислородных соединений галогенов является неустойчивость кислородных соединений фтора содержащих более двух атомов O на один атом F. Напротив, соединения хлора, в которых он имеет степень окисления +7, например, хлорная кислота $HClO_4$, перхлорат натрия $NaClO_4$ и др., — обычные химические

реактивы. Соединения брома(VII) долгое время не были известны. Но благодаря совершенствованию техники неорганического синтеза их удалось получить (см. разд. 17.3.1.2). Производные иода(VII) достаточно устойчивы и давно известны.

Таким образом, в группе галогенов можно выделить **две подгруппы**: **1-я — F** и **Cl**, **2-я — Br** и **I**, в которых наблюдается увеличение числа и устойчивости кислородных соединений от первого члена подгруппы ко второму (от F к Cl и от Br к I), а затем — разрыв этой закономерности при переходе от 1-й подгруппы ко 2-й (от Cl к Br).

Наиболее важными представителями кислородных соединений галогенов являются кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли. Оксиды галогенов менее устойчивы и часто мало изучены. Однако мы все же начнем рассмотрение кислородных соединений галогенов именно с оксидов, подчиняясь последовательности рассмотрения, принятой в настоящей книге для элементов других групп ПС.

17.3.1.1. Оксиды

Некоторые характеристики оксидов галогенов представлены в табл. 17.6, откуда видно, что кислород и галогены образуют бинарные соединения различного состава.

Общим их свойством является неустойчивость, часто взрывчатость. Это газы, летучие жидкости или легкоплавкие твердые вещества. Неустойчивость этих соединений препятствует их доскональному изучению, однако очевидно, что ионный вклад в образование оксидов одинакового стехиометрического состава возрастает при переходе от F к его тяжелым аналогам ($T_{пл}$ и $T_{кип}$ растут сверху вниз по группе).

Оксиды фтора (фториды кислорода)

Фтор непосредственно не реагирует с кислородом в интервале температур 100—1000K. Термодинамический расчет указывает на практически полный сдвиг равновесия в сторону продуктов диссоциации фторидов кислорода. Например, концентрация OF_2 в смеси [F] : [O] = 1 : 1 при оптимальных условиях синтеза (700—1000K) составляет только 0,0015%. В отличие от других галогенов фтор при обычных условиях не образует кислородсодержащих кислот (см., однако, разд. 17.3.1.2). Действуя на воду, фтор связывает водород воды во фтороводород и выделяет из H_2O газообразный кислород (и даже озон):

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2.$$

Таблица 17.6 **Свойства оксидов галогенов**

Оксид	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Цвет	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль	Условия разложения
OF_2 (F_2O)	−223,8	−145,3	Бесцветный	24,5	200 °C
O_2F_2 (F_2O_2)	−154	−57	Оранжевый	21	−100 °C
O_3F_2	−189	−179	Темно-красный	25	−160 °C
O_4F_2	−199	—	Красновато-коричневый	—	−196 °C, взрывчат
Cl_2O	−120,6	2,0	Желто-коричневый	80,3	20 °C, при нагревании взрывается
ClO_2	−59	11	Желто-зеленый	102,6	На свету в присутствии H_2O диспропорционирует на HCl и $HClO_3$
Cl_2O_4 $\{Cl^{I}[Cl^{VII}O_4]\}$	−117	44,5	Светло-желтый	180	20 °C
Cl_2O_6 (газ $\rightleftarrows 2ClO_3$), $\{[Cl^{V}O_2][Cl^{VII}O_4]\}$	3,5	203	Красный	155	20 °C
Cl_2O_7	−91,5	81	Бесцветный	272	Взрывается при 120 °C и от удара
Br_2O	−17,5 (с разл.)	—	Красно-коричневый	—	−40 °C
Br_2O_3 $\{Br^{I}[Br^{V}O_3]\}$	—	—	Оранжевый	—	−40 °C, взрывается при быстром нагревании до 0 °C
Br_2O_4 $\{Br^{I}[Br^{VII}O_4]\}$	−40 (с разл.)	—	Светло-желтый	54	−40 °C
Br_2O_5	Твердый полимер	—	Бесцветный	—	—
I_2O_4 $\{[I^{III}O][I^{V}O_3]\}$	Кристаллы	—	Лимонно-желтый	—	85 °C
I_4O_9 $\{I^{III}(I^{V}O_3)_3\}$	Твердый полимер	—	Желтый	—	75 °C
I_2O_5	300 (с разл.)	—	Бесцветный	−158,1	300 °C
I_2O_6 $\{[I^{V}O_2][I^{VII}O_4]\}$	Кристаллы	—	Светло-желтый	—	100 °C, водой разлагается на HIO_3 и H_5IO_6

Интересная реакция протекает, когда газообразный фтор пропускают через разбавленный, например 1%-й раствор NaOH. Здесь можно было бы ожидать по аналогии с такими же системами для хлора и других галогенов образования солей фторноватистой HFO и фтористоводородной HF кислот. В действительности же образуется дифторид кислорода OF_2. Его можно формально интерпретировать как ангидрид фторноватистой кислоты HFO. Кроме того, получаются фторид натрия и вода:

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O.$$

Оксид F_2O довольно устойчив. При нормальных условиях — это бесцветный газ, плохо растворимый в воде и не гидратируемый ею (см. разд. 16.3.1.5). Разложение F_2O при нагревании начинается только при 200 °С, его можно хранить в баллонах. Молекула FOF имеет угловое строение (угол FOF = 103°).

Оксид F_2O проявляет свойства фторокислителя. С его помощью можно получать высшие фториды и оксофториды элементов-металлов и элементов-неметаллов. Оксид F_2O считается перспективным компонентом ракетного топлива (в сочетании с дибораном B_2H_6).

Оксид фтора F_2O правильнее рассматривать как фторид кислорода, если в основу классификации положить соотношение электроотрицательности кислорода и фтора, но нужно учитывать, что F_2O — ковалентное соединение, в котором нет катионов O^{2+} или F^+ и анионов O^{2-} или F^-. На отсутствие ионного взаимодействия указывает, в частности, очень малый экспериментально определенный дипольный момент F_2O (только 0,297Д). Если принять концепцию ионной модели $O^{2+}(F^-)_2$, дипольный момент должен быть равным 8,2Д.

Известен и другой оксид фтора — **диоксодифторид O_2F_2** (или **F_2O_2**). Это твердое, очень неустойчивое (при 222K распадается наполовину за 220 мин) взрывчатое вещество, структурный аналог пероксида водорода H_2O_2. Диоксодифторид используют в криогенных условиях в качестве мощного фторирующего агента.

Получен также **оксид фтора состава F_2O_3**. Это вязкая темно-красная взрывчатая жидкость (при 90K). Есть сообщение о синтезе оксида фтора F_2O_4, представляющего собой красновато-коричневые кристаллы, разлагающиеся при 77K. Предполагают, что O_3F_2 представляет собой смесь O_2F_2 и O_4F_2.

Отметим, что все оксиды фтора представляют интерес как **фторокислители** — будучи неустойчивыми, они способны генерировать атомный фтор даже при очень низких температурах.

Оксиды хлора

Монооксид хлора Cl_2O — желто-коричневый газ при комнатной температуре. При нагревании взрывается, распадаясь на Cl_2 и O_2 ($\Delta_f H^\circ_{298} = 80{,}3$ кДж/моль, т. е. реакция прямого синтеза Cl_2O — эндотермическая). Монооксид — ангидрид хлорноватистой кислоты, но, хорошо растворяясь в воде, он почти не взаимодействует с ней и образует раствор (желто-красного цвета), содержащий лишь очень небольшое количество HClO. Однако при растворении в щелочах Cl_2O образует гипохлориты (ЩЭ)ClO.

В индивидуальном состоянии Cl_2O получают взаимодействием желтой формы HgO и газообразного хлора (реакцию можно проводить и в CCl_4):

$$2Cl_2 + 2HgO = HgO \cdot HgCl_2 + Cl_2O.$$

Для синтеза Cl_2O используют также и оксид висмута:

$$2Cl_2 + Bi_2O_3 = 2BiOCl + Cl_2O.$$

Диоксид хлора ClO_2 при обычных условиях желто-зеленый газ. Молекула ClO_2 — «нечетная», угловая, парамагнитная, но не склонная к димеризации, в отличие, например, от NO_2 (см. разд. 15.3.1.1); до сих пор нет доказательств димеризации ClO_2 даже в жидкой и в твердой фазах. Возможно, что несклонность к димеризации объясняется делокализацией неспаренного электрона в системе химических связей молекулы ClO_2.

На свету ClO_2 в присутствии H_2O медленно превращается в HCl и $HClO_3$ (реакция диспропорционирования). Диоксид хлора хорошо растворяется в воде, образуя растворы зеленого цвета, разлагающиеся в темноте очень медленно. При низкой температуре из таких растворов выделены гидраты $ClO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 6 \div 10$.

В щелочных растворах ClO_2 дает смесь хлорат- и хлорит-ионов. В кислых растворах хлористая кислота $HClO_2$, образующаяся по реакции

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3,$$

разлагается на HCl и $HClO_3$

Диоксид хлора — сильный окислитель, взаимодействует как с органическими, так и с неорганическими веществами (серой, фосфором, тригалогенидами фосфора и др.). С некоторыми порошкообразными металлами (Mg, Al, Zn, Cd, Ni) в водной среде при 20 °С он образует хлориты, например:

$$Mg + 2ClO_2 = Mg(ClO_2)_2.$$

Взаимодействие ClO_2 с пероксидом натрия в водном щелочном растворе приводит к получению хлорита натрия:

$$Na_2O_2 + 2ClO_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

Диоксид хлора используют как отбеливающее средство, но поскольку это взрывчатое вещество, его не транспортируют, а производят на месте. Лучший лабораторный способ получения — взаимодействие разбавленной H_2SO_4 с бертолетовой солью $KClO_3$ в присутствии восстановителя (щавелевая кислота). Выделяющийся при этом CO_2 разбавляет ClO_2 и уменьшает его взрывчатость:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2KHSO_4 + 2H_2O.$$

Газовую смесь осушают, пропуская через колонки с фосфорным ангидридом, а затем охлаждают и очищают ClO_2 фракционной перегонкой в вакууме.

Диоксид хлора синтезируют и действием концентрированной H_2SO_4 на кристаллический хлорат калия при 0 °С:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 3KHSO_4 + HClO_4 + H_2O.$$

В промышленности ClO_2 получают по экзотермической реакции хлората натрия с SO_2 (в ~4,5 *М* растворе H_2SO_4, содержащем 0,05—0,25 *М* хлорат-иона):

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 2NaHSO_4.$$

Очень чистый ClO_2 синтезируют хлорированием хлората серебра при 90 °С:

$$2AgClO_3 + Cl_2 = 2ClO_2 + O_2 + 2AgCl.$$

Оксид Cl_2O_6 — красная маслообразная жидкость, разлагается при температуре плавления с образованием ClO_2 и O_2, взрывается при соприкосновении с органическими веществами. Является смешанным ангидридом хлорноватой и хлорной кислот:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4.$$

В газовой фазе Cl_2O_6 находится в равновесии с мономером ClO_3. В кристаллическом состоянии (−70 °С) Cl_2O_6 представляет собой смешанно-валентное ионное соединение $[ClO_2^+][ClO_4^-]$, в котором катионы углового строения и анионы тетраэдрической симметрии располагаются в узлах искаженной структуры типа CsCl (см. разд. 1.3.3).

Оксид Cl_2O_6 образуется при УФ-облучении ClO_2 или при действии на ClO_2 озона:

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2.$$

Оксид хлора(VII), или **хлорный ангидрид**, $\mathbf{Cl_2O_7}$ — наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, но и он взрывается при нагревании или от удара. Это бесцветная маслообразная жидкость, являющаяся ангидридом хлорной кислоты: растворяясь в воде или водных растворах щелочей, Cl_2O_7 дает $HClO_4$ и перхлораты соответственно. В газовой фазе и в кристаллах молекула Cl_2O_7 представляет собой два искаженных тетраэдра ClO_4 с общей вершиной, расположенных под углом друг к другу.

Хлорный ангидрид получают дегидратацией концентрированной $HClO_4$ фосфорным ангидридом с последующей осторожной перегонкой в вакууме:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + 4HPO_3.$$

Оксиды брома и иода

Оксиды брома и иода (см. табл. 17.6) неустойчивы. При работе с ними необходимы использование низкотемпературной техники синтеза, полная изоляция от веществ-восстановителей, строгое выполнение жестких требований техники безопасности, поскольку многие оксиды галогенов — взрывчатые вещества. Идентификация синтезированных оксидов проводится, как правило, современными физико-химическими методами.

Монооксид брома $\mathbf{Br_2O}$ — красно-коричневая жидкость, разлагается при −40 °С. Монооксид брома окисляет I_2 до I_2O_5, в щелочных растворах превращается в гипобромит-ион BrO^-. Оксид Br_2O получают действием паров брома на HgO или разложением BrO_2 в вакууме при низкой температуре.

Оксид $\mathbf{Br_2O_3}$ выделен в виде оранжевых кристаллов при −90 °С из дихлорметанового раствора после озонирования брома в $CFCl_3$. Он разлагается при −40 °С, взрывается, если его быстро нагревают до 0 °С. Рентгенографически установлено, что этот оксид содержит атомы брома в разных степенях окисления: $Br^I(Br^VO_3)$, т. е. он формально является ангидридом бромноватистой и бромноватой кислот.

Диоксид брома $\mathbf{BrO_2}$ (или Br_2O_4) — желтое твердое вещество, устойчивое лишь ниже −40 °С, нагревание до 0 °С приводит к диссоциации на бром и кислород, а медленное нагревание в вакууме дает смесь Br_2O и Br_2O_3. Спектры комбинационного рассеяния при −200 °С указывают на димерное строение диоксида со связью Br—Br. Однако исследование структуры показало, что диоксид брома представляет собой перброматброма(I), т. е. $Br^IBr^{VII}O_4$.

Взаимодействие ClO_2 с пероксидом натрия в водном щелочном растворе приводит к получению хлорита натрия:

$$Na_2O_2 + 2ClO_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

Диоксид хлора используют как отбеливающее средство, но поскольку это взрывчатое вещество, его не транспортируют, а производят на месте. Лучший лабораторный способ получения — взаимодействие разбавленной H_2SO_4 с бертолетовой солью $KClO_3$ в присутствии восстановителя (щавелевая кислота). Выделяющийся при этом CO_2 разбавляет ClO_2 и уменьшает его взрывчатость:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2KHSO_4 + 2H_2O.$$

Газовую смесь осушают, пропуская через колонки с фосфорным ангидридом, а затем охлаждают и очищают ClO_2 фракционной перегонкой в вакууме.

Диоксид хлора синтезируют и действием концентрированной H_2SO_4 на кристаллический хлорат калия при 0 °С:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 3KHSO_4 + HClO_4 + H_2O.$$

В промышленности ClO_2 получают по экзотермической реакции хлората натрия с SO_2 (в ~4,5 *М* растворе H_2SO_4, содержащем 0,05—0,25 *М* хлорат-иона):

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 2NaHSO_4.$$

Очень чистый ClO_2 синтезируют хлорированием хлората серебра при 90 °С:

$$2AgClO_3 + Cl_2 = 2ClO_2 + O_2 + 2AgCl.$$

Оксид Cl_2O_6 — красная маслообразная жидкость, разлагается при температуре плавления с образованием ClO_2 и O_2, взрывается при соприкосновении с органическими веществами. Является смешанным ангидридом хлорноватой и хлорной кислот:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4.$$

В газовой фазе Cl_2O_6 находится в равновесии с мономером ClO_3. В кристаллическом состоянии (−70 °С) Cl_2O_6 представляет собой смешанно-валентное ионное соединение $[ClO_2^+][ClO_4^-]$, в котором катионы углового строения и анионы тетраэдрической симметрии располагаются в узлах искаженной структуры типа CsCl (см. разд. 1.3.3).

Оксид Cl_2O_6 образуется при УФ-облучении ClO_2 или при действии на ClO_2 озона:

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2.$$

Оксид хлора(VII), или **хлорный ангидрид**, $\mathbf{Cl_2O_7}$ — наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, но и он взрывается при нагревании или от удара. Это бесцветная маслообразная жидкость, являющаяся ангидридом хлорной кислоты: растворяясь в воде или водных растворах щелочей, Cl_2O_7 дает $HClO_4$ и перхлораты соответственно. В газовой фазе и в кристаллах молекула Cl_2O_7 представляет собой два искаженных тетраэдра ClO_4 с общей вершиной, расположенных под углом друг к другу.

Хлорный ангидрид получают дегидратацией концентрированной $HClO_4$ фосфорным ангидридом с последующей осторожной перегонкой в вакууме:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + 4HPO_3.$$

Оксиды брома и иода

Оксиды брома и иода (см. табл. 17.6) неустойчивы. При работе с ними необходимы использование низкотемпературной техники синтеза, полная изоляция от веществ-восстановителей, строгое выполнение жестких требований техники безопасности, поскольку многие оксиды галогенов — взрывчатые вещества. Идентификация синтезированных оксидов проводится, как правило, современными физико-химическими методами.

Монооксид брома $\mathbf{Br_2O}$ — красно-коричневая жидкость, разлагается при −40 °С. Монооксид брома окисляет I_2 до I_2O_5, в щелочных растворах превращается в гипобромит-ион BrO^-. Оксид Br_2O получают действием паров брома на HgO или разложением BrO_2 в вакууме при низкой температуре.

Оксид $\mathbf{Br_2O_3}$ выделен в виде оранжевых кристаллов при −90 °С из дихлорметанового раствора после озонирования брома в $CFCl_3$. Он разлагается при −40 °С, взрывается, если его быстро нагревают до 0 °С. Рентгенографически установлено, что этот оксид содержит атомы брома в разных степенях окисления: $Br^I(Br^VO_3)$, т. е. он формально является ангидридом бромноватистой и бромноватой кислот.

Диоксид брома $\mathbf{BrO_2}$ (или Br_2O_4) — желтое твердое вещество, устойчивое лишь ниже −40 °С, нагревание до 0 °С приводит к диссоциации на бром и кислород, а медленное нагревание в вакууме дает смесь Br_2O и Br_2O_3. Спектры комбинационного рассеяния при −200 °С указывают на димерное строение диоксида со связью Br—Br. Однако исследование структуры показало, что диоксид брома представляет собой перброматброма(I), т. е. $Br^IBr^{VII}O_4$.

При повышении температуры диоксид брома мономеризуется с образованием радикала BrO_2 (с неспаренным электроном). В щелочной среде происходит диспропорционирование:

$$6BrO_2 + 6OH^- = 5BrO_3^- + Br^- + 3H_2O.$$

Оксид BrO_2 получают действием тлеющего разряда на смесь Br_2 и O_2 (или O_3), охлаждаемую жидким кислородом:

$$Br_2 + 4O_3 = 2BrO_2 + 4\ O_2.$$

Наиболее изученный оксид иода — **оксид иода(V), или иодноватый ангидрид, I_2O_5**. Это белое кристаллическое вещество, получаемое нагреванием иодноватой кислоты при 200 °С в токе сухого воздуха:

$$2HIO_3 \rightleftarrows I_2O_5 + H_2O.$$

Оксид I_2O_5 — ангидрид иодноватой кислоты, приведенная выше реакция обратима. Строение I_2O_5 передается формулой O_2IOIO_2 (две пирамиды IO_3 связаны общим атомом кислорода и угол $IO_{общ}I$ составляет 139°). Выше 300 °С I_2O_5 разлагается на иод и кислород. Иодноватый ангидрид гигроскопичен; на воздухе быстро превращается в так называемую ангидроиодноватую кислоту HI_3O_8 (т. е. в $I_2O_5 \cdot HIO_3$), а затем в иодноватую кислоту HIO_3. Возгонкой можно получить хорошо образованные иглообразные кристаллы I_2O_5. Известны аддукты $I_2O_5 \cdot 2SO_3$, $I_2O_5 \cdot 3SO_3$, $I_2O_5 \cdot SeO_3$ и др.

Иодноватый ангидрид быстро и количественно окисляет CO при комнатной температуре, что используется в аналитической химии для определения CO в газовых смесях:

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2.$$

Другие оксиды иода малоустойчивы и плохо изучены. К их числу относятся **I_2O_4** и **I_4O_9** — желтые твердые вещества. Структура этих оксидов неизвестна, но предполагается, что они представляют собой иодаты соответственно $[IO^+][IO_3^-]$ и $I^{III}(IO_3)_3$.

Их разложение происходит при нагревании с образованием иодноватого ангидрида:

$$4I_4O_9 \xrightarrow{75^\circ C} 6I_2O_5 + 2I_2 + 3O_2, \qquad 5I_2O_4 \xrightarrow{135^\circ C} 4I_2O_5 + I_2.$$

17.3.1.2. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли

Степень окисления +1

Кислородсодержащие кислоты галогенов в степени окисления +1 принято обозначать стехиометрическими формулами **HXO**. В действительности правильнее записывать **HOX**, так как в молекулах кислот атом галогена не образует связи с атомом водорода. Однако с этой точки зрения кислородсодержащие кислоты галогенов в более высоких степенях окисления (HXO_2, HXO_3, HXO_4), а также оксокислоты, образованные другими элементами-неметаллами, например серную, азотную, тоже нужно изображать формулами HOXO, $HOXO_2$, $HOXO_3$, $(HO)_2SO_2$, $HONO_2$ и т. д., отличными от общепринятых. Поэтому мы будем далее пользоваться традиционным способом написания HXO, HXO_2, HXO_3, HXO_4 и т. д., учитывая условность этих формул.

Оксокислоты HXO *для хлора, брома и иода в индивидуальном состоянии не получены и известны только в растворах.* Исключение составляет фторноватистая кислота HFO.

Фторноватистая кислота HFO — бесцветное твердое вещество ($\Delta_f H^\circ_{298} = -98{,}2$ кДж/моль), при −117 °C превращающееся в светло-желтую жидкость. Определенная экстраполяцией ее $T_{кип}$ ниже комнатной температуры, летучесть HFO близка к летучести HF. Спектроскопически установлено нелинейное строение молекулы фторноватистой кислоты: связи H—O и O—F составляют соответственно 0,96 и 1,44 Å, угол HOF = 97,2°; в твердой HFO (−160 °C) связи H—O немного короче (0,78 Å), а угол HOF = 101°. Фторноватистая кислота — неустойчивое соединение, самопроизвольно разлагающееся на HF и O_2, иногда со взрывом, даже в тефлоновых контейнерах. При комнатной температуре период полуразложения составляет 30 мин при 100 мм рт. ст. Разложение ускоряется на свету, а также в присутствии F_2 или металлических поверхностей. Фторноватистая кислота быстро реагирует с водой:

$$4HFO + 2H_2O = 4HF + 2H_2O_2 + O_2.$$

Впервые следовые количества HFO были получены при фотолизе смесей F_2 и H_2O в матрице твердого N_2 при 14—20K:

$$F_2 + H_2O = HFO + HF.$$

Весомые количества HFO синтезированы действием фтора на лед при −40°C, при этом использовалась сложная система очистки продуктов реакции от исходных реагентов и HF, катализирующих распад фторноватистой кислоты.

Солей фторноватистой кислоты получить не удалось, но выделены ее ковалентные производные — очень неустойчивые, легко взрывающиеся газы O_2NOF, F_5SOF и O_3ClOF.

Оксокислоты HClO, HBrO, HIO носят название **хлорноватистая**, **бромноватистая**, **иодноватистая**. Соли, содержащие анионы XO^-, называются **гипохлоритами**, **гипобромитами**, **гипоиодитами**, или **хлоратами(I)**, **броматами(I)**, **иодатами(I)** соответственно.

Хлорноватистая кислота более устойчива, чем HBrO и HIO. В газовой фазе имеет нелинейное строение: расстояния H—O и O—Cl составляют 0,97 и 1,69 Å соответственно, а угол HOCl = 103°.

Оксокислоты HXO хлора, брома и иода образуются при взаимодействии соответствующих X_2 с водой и известны только в растворах, но соответствующие им соли значительно более устойчивы и некоторые получены в твердом виде.

Химическому взаимодействию X_2 с H_2O предшествует так называемое физическое растворение, не сопровождающееся изменением состава X_2 (см. разд. 17.2.2). При химическом взаимодействии X_2 с водой протекает реакция диспропорционирования, и образуются соединения с более высокой (+1) и более низкой (−1) степенями окисления, чем в молекуле X_2 (нулевая степень окисления):

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HXO + X^- + H^+.$$

Константы равновесия этого процесса для Cl_2, Br_2 и I_2 равны соответственно $4{,}2 \cdot 10^{-4}$, $7{,}2 \cdot 10^{-9}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-13}$. Максимальное значение $K_{равн}$ химического взаимодействия с водой соответствует хлору. Поэтому хотя суммарная растворимость (физическое растворение и химическое взаимодействие с водой) у брома больше, чем у хлора и иода, все же концентрация кислоты HXO максимальна в случае хлора (0,030 моль/л), а в растворах брома и иода она очень мала ($1{,}15 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}4 \cdot 10^{-6}$ моль/л соответственно).

Реакцию химического взаимодействия галогенов с водой можно назвать **гидролитической,** так как вода разлагается на ионы H^+ и OH^-. Ионы водорода H^+ из HX остаются в растворе в «свободном» (хотя и в гидратированном) состоянии и обеспечивают кислую среду Им соответствуют анионы сильной галогеноводородной кислоты, например ионы Cl^-. А вот анионы OH^- из молекул воды, участвующих в реакции гидролиза, входят в состав малодиссоциирующей кислородсодержащей, например хлорноватистой HClO, кислоты и посылают свои ионы водорода в раствор лишь в малой степени

Степень гидролиза X_2 колеблется в зависимости от разбавления. В частности, изменение общей концентрации хлора от 0,3 до 0,06 % (мас.) приводит к росту степени гидролиза хлора от 33 до 73%. Таким образом, чем разбавленнее раствор, тем в большей степени протекает взаимодействие хлора с водой. В пределе в очень разбавленном растворе практически весь Cl_2 взаимодейст-

вует с водой. Степень гидролиза брома в бромной воде не превышает нескольких процентов, а для иода она еще ниже.

Если галогены X_2 растворяют в водном растворе щелочи, то образующиеся по гидролитической реакции кислоты HXO и HX в результате нейтрализации превращаются в соли — производные соответствующей галогеноводородной и кислородсодержащей кислот, например:

$$Cl_2 + 2NaOH \rightleftarrows NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Равновесие этой реакции практически полностью сдвинуто вправо. Однако введение в реакционную среду ионов водорода (подкисление раствора какой-либо сильной кислотой) сдвигает равновесие влево, в сторону образования молекулярной формы X_2, в данном случае Cl_2.

Влияние концентрации водородных ионов на положение равновесия «галоген — вода» можно проследить, используя выражение константы равновесия этого процесса, которая для реакции H_2O с хлором имеет вид

$$K_{равн} = [H^+][Cl^-][HClO]/ [Cl_2][H_2O].$$

Константы равновесия, при расчете которых используют величины концентраций, а не активностей реагентов, называются **концентрационными** Для расчета термодинамических $K_{равн}$ необходимо использовать активности. *Концентрационные* $K_{равн}$ сохраняют свое *постоянство* при изменении концентраций реагентов *только при неизменной ионной силе раствора*

Очевидно, что рост $[H^+]$ увеличивает числитель в выражении $K_{равн}$, а это приводит к росту знаменателя — из-за постоянства константы равновесия увеличивается концентрация Cl_2 (знаменатель), а это возможно только за счет уменьшения концентрациий Cl^- и HOCl в результате их взаимодействия (числитель). Таковы причины смещения влево при добавлении сильной кислоты равновесия гидролиза Cl_2 и равновесия нейтрализации щелочных водных растворов хлора.

Среди соединений, в которых хлор имеет степень окисления +1, важную роль играет **белильная (хлорная) известь $CaOCl_2 \cdot aq$**. Ее получают действием хлора на гашеную известь. Она представляет собой гидратированную смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот: катион Ca^{2+} имеет связь с двумя разными анионами Ca(Cl)(OCl). При действии H_2SO_4 на $CaOCl_2$ образуются хлорноватистая и соляная кислоты:

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + HCl + HOCl.$$

Если концентрация кислот превышает равновесную в реакции

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl,$$

равновесие смещается влево, и поэтому в кислой среде $CaOCl_2 aq$ выделяет хлор То же происходит и в результате гидролиза хлорной извести под воздействием собственной гидратной воды и паров воды, содержащихся в воздухе. Кроме того, медленно при обычных условиях и быстро при нагревании, а также в присутствии

катализаторов протекает реакция разложения хлорной извести с выделением кислорода:

$$2CaOCl_2 = 2CaCl_2 + O_2.$$

Выделение хлора и кислорода объясняет эффективность хлорной извести (бытовое название «хлорка») для дешевой дезинфекции.

Смещение равновесия гидролиза X_2 при изменении реакции среды (вправо при подщелачивании, влево при подкислении) происходит и в растворах брома и иода.

Из-за низкой концентрации HXO в водных растворах хлора, брома и иода **растворы кислот HXO,** не содержащие примеси других соединений, **получают** иным путем, например по реакции

$$2X_2 + 2HgO + H_2O = HgO \cdot HgX_2\downarrow + 2HOX$$

(вместо HgO можно использовать Ag_2O).

Кислоты HXO хлора, брома и иода — **слабые**. Даже у хлорноватистой кислоты, наиболее сильной из рассматриваемых, константа диссоциации очень мала: $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$. Так, при 10 °C в 0,1 *M* растворе степень диссоциации HClO $\alpha = 0{,}03\%$. Еще слабее бромноватистая и иодноватистая кислоты ($K_a = 5 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-11}$ соответственно). Причиной уменьшения кислотного характера HXO в ряду Cl—Br—I является рост ковалентного радиуса атомов галогенов, вызывающий ослабление ковалентной связи кислород — галоген и одновременное упрочение связи O—H. Становясь менее ионной, связь O—H труднее разрушается при электролитической диссоциации. Поэтому HIO уже проявляет **амфотерные свойства**. Она может диссоциировать не только как кислота ($HIO \rightleftarrows H^+ + OI^-$), но и как основание:

$$HIO \rightleftarrows OH^- + I^+ \ (K_b = 10^{-10}).$$

Существование положительно заряженного иона I^+ — одно из проявлений "металлических" свойств иода. На образование иона I^+ в растворе HIO указывает, в частности, повышение растворимости иода в соляной кислоте по сравнению с «чистой» водой, что объясняется смещением вправо равновесия

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows HI + HIO$$

вследствие образования межгалогенного соединения $I^{\delta+}Cl^{\delta-}$ (см. разд. 17.2.5).

Вследствие слабости кислот HXO растворы их солей имеют щелочную среду, так как равновесие ($XO^- + H_2O \rightleftarrows HXO + OH^-$) сильно смещено вправо.

Кислоты HXO проявляют свойства **сильных окислителей.** Об этом, в частности, говорит большое значение стандартного ОВП реакции восстановления хлорноватистой кислоты до иона Cl^- или Cl_2 (см. диаграммы Латимера, разд.17.1.2)

Интересно, что HClO — более сильный окислитель, чем Cl_2. Действительно, значение ОВП реакции восстановления молекулярного хлора до иона Cl^- (1,358 В) меньше, чем E^0 восстановления HClO до Cl^- (1,484 В).

Этот факт можно подтвердить экспериментально. Если опустить кусочки окрашенной ткани в колбы с «сухим» и «мокрым» хлором, то можно увидеть, что «сухой» хлор менее эффективно отбеливает ткань, нежели «сырой», содержащий H_2O, а следовательно, и HClO: Cl_2 слабее окисляет (обесцвечивает) красящие вещества, чем продукты взаимодействия Cl_2 и H_2O (HClO + HCl).

Восстановление HClO (в том числе, красителями) может происходить по нескольким схемам:

$$1)\ HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O \quad E^0 = 1{,}484\ В,$$

$$2)\ 2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O \quad E^0 = 1{,}630\ В.$$

Сравнение значений E^0, характеризующих эти две реакции, показывает, что более сильные окислительные свойства HClO проявляет, восстанавливаясь до молекулярного хлора, нежели до иона Cl^-.

Отметим здесь, что окисление хлором в водных средах не сопровождается образованием атомного кислорода [O], т. е. «кислорода в момент выделения» (как об этом ранее сообщали школьные учебники). В действительности окисляет сам Cl_2 или HClO.

Растворы **гипохлоритов** (раствор Cl_2 в щелочи), как и растворы хлорноватистой кислоты, проявляют **окислительные свойства**, но последние выражены слабее, чем у хлорноватистой кислоты: E^0 (ClO^-/Cl^-) = 0,89 В. Меньшее значение E^0 у хлора(I) в щелочной среде вызвано большей химической устойчивостью гипохлорит-иона ClO^- по сравнению с недиссоциированной хлорноватистой кислотой, в которой протон оказывает сильное деформирующее действие на связь O—Cl, делая ее менее стабильной. В щелочной среде анион ClO^- не испытывает такого влияния, поэтому, будучи более стабильным к восстановлению, является менее сильным окислителем.

Способность восстанавливаться до X_2 или X^- проявляют и HBrO, и HIO. Сравнение со значениями E^0 аналогичных процессов для HClO (см. диаграммы Латимера, разд. 17.1.2) показывает, что *окислительные свойства HXO ослабевают от Cl к I.*

Щелочные растворы Br_2 и I_2, содержащие **гипобромиты** и **гипоиодиты**, также проявляют **окислительные свойства**, но они, как и в системе с хлором, выражены слабее, чем у кислых растворов, и ослабевают при переходе от гипохлоритов к гипоиодитам (см. диаграммы Латимера).

Скорость реакций окисления действием HXO (и XO^-) в ряду HClO—HIO (и ClO^-—IO^-) увеличивается, что объясняется ростом радиуса галогена и его доступности для восстановителя. Таким образом *термодинамическая и кинетическая стабильность в ряду HClO—HIO изменяются в противоположных направлениях.*

Кислородные соединения галогенов(I), кроме реакций, в которых они проявляют окислительные свойства, участвуют и в **реакциях диспропорционирования**:

$$2HXO = HX + HXO_2 \quad \text{и} \quad 3HXO = 2HX + HXO_3.$$

Первая из этих реакций характерна только для производных хлора, вторая — для тяжелых галогенов (в системах с хлором она протекает только при нагревании). Для брома и иода диспропорционирование $3X^{I} = 2X^{-I} + X^{V}$ фиксируется только в щелочных растворах, поскольку концентрации кислот HXO, образующихся в кислых растворах Br_2 и I_2, как уже было показано выше, очень малы (низкие значения $K_{равн}$).

Значения $K_{равн}$ для реакции в щелочном растворе $X_2 + 2OH^- \rightleftarrows X^- + XO^- + H_2O$, напротив, достаточно высоки, чтобы стало возможным получить гипобромиты и гипоиодиты:

X_2	Cl_2	Br_2	I_2
$K_{равн}$	$7{,}5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{6}$	30

В соответствии с этими значениями $K_{равн}$ достаточно высоки и стандартные ОВП Заметим, что $K_{равн}$ и E^0 — величины зависимые $\lg K_{равн} = n(E_1^0 - E_2^0)/0{,}059$, где n — число электронов Значения $K_{равн}$ часто рассчитывают по экспериментально определенным значениям E^0 Например, для хлора

$$E_1^0(Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-) = 1{,}358 \text{ В}, \quad E_2^0(ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-) = 0{,}890 \text{ В},$$

$$\lg K_{равн} = 2(1{,}358 - 0{,}890)/0{,}059 = 15{,}864,$$

$$K_{равн} = 7{,}32 \cdot 10^{15} \text{ (что близко к табличному } 7{,}5 \cdot 10^{15})$$

Несмотря на благоприятные термодинамические характеристики, *задача получения гипобромитов и гипоиодитов в отличие от гипохлоритов трудно осуществима из-за очень быстрого протекания конкурирующей реакции их диспропорционирования*:

$$3XO^- \rightleftarrows 2X^- + XO_3^-.$$

Константы равновесия этой реакции имеют следующие значения:

XO^-	ClO^-	BrO^-	IO^-
$K_{равн}$	10^{27}	10^{15}	10^{20}

Казалось бы, диспропорционирование в максимальной степени должно мешать получению гипохлоритов, так как $K_{равн}$ максимальна для хлора. Однако гипохлорит удается выделить из щелочных растворов хлора (если упаривание раствора проводить при низкой температуре), поскольку *скорость диспропорционирования гипохлорита мала* при комнатной температуре и реакция становится заметной лишь выше 70 °C (в отличие от таких же реакций в системе с гипобромитами и гипоиодитами).

Наиболее устойчивыми гипохлоритами в твердом состоянии являются соли Li, Ca, Sr и Ba. Гипохлорит натрия очень неустойчив, а гипохлорит калия известен только в растворе. По-видимому, главным стабилизирующим фактором здесь является прочность образуемой гипохлоритами ионной кристаллической структуры: чем меньше размер катиона и чем выше его заряд, тем прочнее гипохлорит (при обычной температуре).

Гипобромиты и гипоиодиты, в отличие от гипохлоритов, при тех же температурных условиях полностью диспропорционируют. Гидраты гипобромитов $NaBrO \cdot nH_2O$ (n = 5, 7) и $KBrO \cdot 3H_2O$ можно выделить из растворов (полученных добавлением брома к холодным концентрированным растворам соответствующих щелочей), но они разлагаются выше 0 °С. Гипоиодиты быстро разлагаются на иодид и иодат при любой температуре и практически даже в растворе не могут быть обнаружены: взаимодействие I_2 со щелочами приводит к образованию смеси иодида и иодата.

Этот пример показывает, что *благоприятные термодинамические характеристики не определяют однозначно возможности использования конкретных реакций для получения того или иного соединения.* Необходимо принимать во внимание и *кинетические факторы.* Однако именно термодинамика дает решение вопроса о принципиальной возможности синтеза того или иного соединения.

Гипогалогениты можно использовать для **галоформного расщепления** алкилметилкетонов на карбоновую кислоту, в молекуле которой на один атом углерода меньше, чем в исходном соединении, и галоформ (CHX_3) Например, действием хлорной извести на ацетон получают ацетат и хлороформ

$$CH_3COCH_3 + 3OCl^- = CH_3COO^- + 2OH^- + CHCl_3$$

Степень окисления +3

В предыдущем разделе показано, что получить гипогалогениты взаимодействием галогена с водными растворами щелочей в системах с I_2 и Br_2 нельзя из-за конкуренции процесса диспропорционирования, протекающего параллельно с основной реакцией. Аналогичное положение создается и при попытке синтезировать оксокислоты галогенов (и их соли) в степени окисления +3. Так, не удается выделить **хлористую кислоту $HClO_2$** и ее соли — **хлориты**, или **хлораты(III)**, из растворов хлорноватистой кислоты или гипохлоритов, несмотря на благоприятное значение $K_{равн} = 10^7$ реакции $2HClO \rightleftarrows HClO_2 + HCl$. Этот процесс неосуществим из-за большой скорости протекания конкурирующей реакции образования хлорат-иона ClO_3^-. Поэтому хлориты синтезируют косвенным путем, например:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O.$$

Среди галогенов кислоту состава HXO_2 и соответствующие соли образует только хлор.

Хлористая кислота $HClO_2$ имеет **среднюю силу**: $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$. Хлористая кислота и хлориты обладают **окислительными свойствами** (см. диаграммы Латимера, разд.17.1.2). Как и в предыдущих случаях, значение E^0 выше для кислых сред, поскольку поляризующее действие протона делает атом Cl^{III} в $HClO_2$ менее устойчивым к восстановлению, чем в «свободном» ионе ClO_2^-.

Интересно, что реакции восстановления хлорноватистой и хлористой кислот до Cl_2 имеют весьма близкие термодинамические характеристики: E^0 равны 1,659 и 1,630 В соответственно. То же относится и к реакциям восстановления Cl^{III} и Cl^{I} до Cl^{-I}, протекающим в щелочной среде (E^0 = 0,79 и 0,89 В). Тем не менее подкисленные растворы хлоритов (они содержат хлористую кислоту) для практических целей (например, для отбеливания тканей) предпочтительнее из-за более быстро идущих реакций восстановления соединений Cl^{III} до низких степеней окисления.

Хлористая кислота при хранении диспропорционирует:

$$4HClO_2 = 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O.$$

Одновременно протекают конкурирующие реакции:

$$5HClO_2 = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O, \qquad 3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl,$$
$$HClO_2 = O_2 + HCl.$$

Хлористую кислоту $HClO_2$ обычно получают действием разбавленной H_2SO_4 на водную суспензию хлорита бария:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4\downarrow.$$

На промышленных предприятиях, использующих хлористую кислоту для отбеливания тканей, ее изготавливают непосредственно перед использованием, а не транспортируют с других химических заводов.

Хлориты ЩЭ и ЩЗЭ бесцветны или окрашены в бледно-желтый цвет. Ион ClO_2^- имеет угловое строение: расстояние Cl—O составляет 1,56 Å, угол OClO равен 111°. Хлориты NH_4^+, Cu^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+ взрываются при нагревании и от удара. Самым стабильным является хлорит натрия, который кристаллизуется выше 37,4 °C в безводном состоянии, а ниже — в виде $NaClO_2 \cdot 3H_2O$. Безводная соль разлагается при 175—200 °C с образованием хлорида, хлората и небольшого количества кислорода.

Хлориты элементов-металлов обычно получают восстановлением водных растворов ClO_2 пероксидом водорода в щелочной среде:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 2ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2.$$

Хотя состояние со степенью окисления +3 для брома нехарактерно, взаимодействием гипобромита бария с бромом при pH = 11,2 и 0 °С с последующим медленным упариванием полученного водного раствора выделен бромит бария $Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$:

$$Ba(BrO)_2 + 2Br_2 + 4KOH = Ba(BrO_2)_2 + 4KBr + 2H_2O.$$

Аналогичным способом синтезирован $Sr(BrO_2)_2\,2H_2O$. Иодистая кислота и иодиты не известны.

Степень окисления +5

Оксосоединений со степенью окисления галогена +5 не имеет только фтор. Производные других галогенов в этом валентном состоянии достаточно устойчивы. Это **хлорноватая**, **бромноватая**, **иодноватая кислоты** и соответствующие соли — **хлораты**, **броматы**, **иодаты**.

Хлорноватая кислота $HClO_3$ в индивидуальном состоянии не выделена. В холодном водном растворе, получающемся при действии на $KClO_3$ кислот (в отсутствие восстановителя), она устойчива до концентрации ~30%. Упариванием раствора в вакууме удается повысить концентрацию $HClO_3$ до 40%, но далее она диспропорционирует с образованием хлорной кислоты $HClO_4$ и диоксида хлора ClO_2:

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O.$$

Возможно также разложение хлорноватой кислоты с выделением хлора и кислорода:

$$8HClO_3 = 4HClO_4 + 2Cl_2 + 3O_2 + 2H_2O.$$

Бромноватая кислота $HBrO_3$ также известна только в растворах. Упариванием раствора в вакууме удается достичь концентрации $HBrO_3$ ~50%, затем она диспропорционируют по реакции

$$4HBrO_3 = 2H_2O + 2Br_2 + 5O_2.$$

Иодноватая кислота HIO_3 — единственная из кислот состава HXO_3, выделенная в твердом состоянии. При кристаллизации из кислых водных растворов выпадают бесцветные кристаллы, состоящие из тригонально-пирамидальных молекул, соединенных друг с другом водородными связями: расстояния I—O = 1,81 и I—OH = 1,89 Å, углы O—I—O = 101,4 и O—I—OH = 97°. При нагревании до ~100°С происходит частичная дегидратация с образованием $HI_3O_8(I_2O_5 \cdot HIO_3)$, дальнейшее нагревание до 200 °С приводит к полной дегидратации с выделением I_2O_5.

Водные **растворы HXO_3** являются **достаточно сильными кислотами**:

HXO_3	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
pK_a	−1,2	0,7	0,8

Уменьшение силы кислот от $HClO_3$ к HIO_3 можно объяснить ослаблением кратных связей X=O с ростом размера атома галогена, что приводит к уменьшению полярности связи H—O (следовательно, и уменьшению легкости отрыва от нее водорода молекулами воды).

Все производные галогенов(V) проявляют **окислительные свойства**, восстанавливаясь при этом преимущественно до состояния X^-. Как видно из диаграмм Латимера (см. разд. 17.1.2), в кислой среде окислительное действие галогенов(V) выражено сильнее, чем в щелочной среде. При этом Cl^V и Br^V проявляют примерно одинаковое окисляющее действие (E^0 перехода в X_2 = 1,47 и 1,48 В, а в X^- = 0,62 и 0,58 В соответственно), а соединения иода(V) — более слабое (1,20 и 0,26 В). Например, в кислой среде возможно протекание реакций

$$2NaBrO_3 + X_2 = 2NaXO_3 + Br_2 \ (X = Cl, I).$$

Кроме того, сравнение значений стандартных ОВП перехода кислородных соединений X^I и X^V в X_2 или X^- указывает в основном на бóльшую устойчивость соединений галогенов в степени окисления +5 как в кислой, так и в щелочной среде, т. е. окислительные свойства X^V выражены слабее.

Примером окислительно-восстановительных реакций, в которые вступают галогены(V), может служить взаимодействие бертолетовой соли с глюкозой, при котором хлорат калия $KClO_3$ превращается в KCl, а глюкоза в CO_2. Реакция после поджигания смеси протекает бурно, с выделением света, тепла и большого объема газообразных продуктов:

$$4KClO_3 + C_6H_{12}O_6 = 4KCl + 6CO_2 + 6H_2O.$$

В кислой среде соединения Cl^V проявляют еще более сильные окислительные свойства. Так, смесь $KClO_3$ с сахаром, обработанная серной кислотой, воспламеняется уже при обычной температуре:

$$8KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8KCl + 12CO_2 + 11H_2O.$$

Сильные окислительные свойства хлоратов используют на практике. Так, бертолетова соль — составная часть взрывчатых веществ, зажигательных смесей для головок спичек, хлорат кальция — окислитель в пиротехнических составах.

Бромноватая и иодноватая кислоты и их соли похожи по своим свойствам на соответствующие производные хлора. Например, при действии на бромную воду или на жидкий бром раствором

щелочи при нагревании получается раствор броматов (ЩЭ)BrO_3. Однако каждый галоген проявляет свои особенности, и используемые в лабораторной практике способы синтеза соединений со степенью окисления +5 неодинаковы для разных галогенов. Важную роль играет кинетический фактор: *скорость реакций окисления действием* XO_3^- *увеличивается в ряду* $ClO_3^- < BrO_3^- \ll IO_3^-$, так как с ростом размера атома галогена уменьшается энергия связи X—O и степень экранирования атомами кислорода соответствующего атома галогена.

Броматы и иодаты ЩЭ проявляют способность *к «мягкому» окислительному действию* — реакции протекают с измеримой скоростью, часто ступенчато, что позволяет выделить промежуточные продукты окисления. Именно мягкость окислительного действия броматов и иодатов обусловливает возможность осуществления с помощью этих веществ так называемых **колебательных реакций**. Одной из первых колебательных реакций, при которых восстановленные и окисленные формы реагентов периодически появляются и исчезают, является взаимодействие в среде серной кислоты бромата калия $KBrO_3$, сульфата церия(IV) $Ce(SO_4)_2$ и малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$, обнаруженное и изученное в МГУ Б. П. Белоусовым (1959 г.).

Присутствующие в системе два окислителя церий(IV) и бромат-ион по разным временны́м законам реагируют с восстановителем — малоновой кислотой, взятой в избытке. Получающийся в результате реакции церий(III) является восстановителем и может окисляться под действием бромат-иона и продукта восстановления бромат-иона — Br_2. Таким образом, в системе накладываются во времени несколько окислительно-восстановительных процессов, что и приводит к периодическому возобновлению первоначальной ситуации на фоне уменьшающейся, но все же достаточно высокой концентрации малоновой кислоты. Если ввести в реакционную смесь окрашенный индикатор, позволяющий обнаруживать какой-либо из ее компонентов, колебания концентраций можно наблюдать визуально. Пульсирующий характер происходящего окислительно-восстановительного процесса производит впечатление модели живого существа или какого-то органа живого организма, например бьющегося сердца.

Колебательные реакции были предметом изучения на физическом факультете МГУ. Научной группой А. М. Жаботинского был расширен набор реагентов, обеспечивающих «пульсирование» в окислительно-восстановительных системах Были найдены новые органические восстановители и показано, что окисленная и восстановленная формы ионов элемента-металла должны характеризоваться значением ОВП, близким к 1,4 В. Такому значению, в частности, кроме пары Ce^{IV}/Ce^{III} удовлетворяет также пара Mn^{III}/Mn^{II} Колебательные реакции такого рода получили название реакций Белоусова—Жаботинского.

Сходный характер имеют окислительно-восстановительные реакции с участием иода(V), известные как **реакции Ландольта** (1885 г.). Это так называемые **химические часы**. В водном растворе реагируют иодат- и сульфит-ионы в присутствии H_2SO_4:

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} = I^- + 3SO_4^{2-}.$$

В результате образуется иодид-ион, который в кислой среде может вступать в реакцию сопропорционирования с иодат-ионом:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O.$$

Образующийся I_2 в свою очередь способен восстанавливаться под действием сульфит-ионов:

$$3I_2 + 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 6I^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+.$$

Поэтому, если в систему ввести индикатор на I_2 (крахмал), реакционное пространство через какое-то время окрашивается в синий цвет.

Скорость медленно текущей окислительно-восстановительной реакции можно регулировать, варьируя концентрации реагентов. Поскольку время изменения окраски раствора при данных условиях эксперимента хорошо воспроизводится, можно с уверенностью предсказать, что раствор «посинеет» через определенное число минут. Поскольку прогноз оправдывается, лекционная демонстрация «химических часов» обычно производит на аудиторию сильное впечатление.

Известны и другие такого рода реакции, например, изученная в 1921 г. Бреем:

$$2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O, \qquad I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O.$$

Здесь, как и в реакции Ландольта, можно прогнозировать время появления окраски раствора в результате выделения молекулярного иода

Кислородные соединения галогенов(V) могут вступать в реакции сопропорционирования, противоположные реакциям диспропорционирования. Например, нагревание подкисленного соляной кислотой раствора хлората ЩЭ или действие концентрированной HCl на кристаллическую бертолетову соль приводит к выделению газообразного хлора:

$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2\uparrow + 3H_2O + KCl.$$

Соли галогенов(V) более устойчивы к **нагреванию**, чем соответствующие кислоты. Характер их разложения зависит как от термодинамических, так и кинетических факторов. В основном для данного катиона термическая устойчивость падает в ряду: иодат > хлорат > бромат. Однако направление и легкость разложения могут существенно различаться. Так, хлораты ЩЭ после плавления диспропорционируют (соль лития при 270, натрия при 265 и калия при 400 °C):

$$4ClO_3^- = 3ClO_4^- + Cl^-.$$

Надо заметить, что осторожное нагревание (100 °C) хлората калия в присутствии катализатора, например, диоксида марганца MnO_2, приводит к выделению кислорода:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Это классический метод лабораторного получения небольших количеств кислорода.

Для броматов и иодатов диспропорционирование на галогенид и пергалогенат термодинамически невозможно, и разложение в зависимости от поляризующей силы катиона проходит с выделением кислорода или сопровождается образованием оксида. Соли ЩЭ, ЩЗЭ и серебра разлагаются по первому пути, соли переходных элементов, магния и лантанидов — по второму, например:

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2, \qquad 2Cu(BrO_3)_2 = 2CuO + 2Br_2 + 5O_2.$$

Особый путь разложения установлен для иодата бария:

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2.$$

Хлораты (например, бертолетову соль) обычно **получают** электролитическим окислением хлоридов. При этом сначала на аноде образуется гипохлорит-ион ClO^-, затем хлорит-ион ClO_2^- и потом хлорат-ион ClO_3^-. Суммарное уравнение процессов для синтеза бертолетовой соли электролизом водного раствора хлорида калия имеет вид

$$KCl + 3H_2O = KClO_3 + 3H_2\uparrow.$$

Химический способ получения $KClO_3$ (пропусканием газообразного Cl_2 через нагретый раствор KOH с последующей очисткой хлората перекристаллизацией) невыгоден: из шести молей KOH только один моль используется непосредственно для получения $KClO_3$:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Так же неполно используется и хлор. Электрохимическое окисление дает значительно больший выход бертолетовой соли.

Броматы ЩЭ синтезируют, окисляя хлором бром или бромиды:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 12KOH = 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O,$$

$$KBr + 3Cl_2 + 6KOH = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O.$$

От примеси KCl, образующегося одновременно с броматом калия, освобождаются перекристаллизацией выделенной смеси солей, используя разницу в растворимости:

Соль	KCl		$KBrO_3$	
Температура, °C	0	80	0	80
Растворимость, г в 100 г воды	27,6	51,1	3,1	34,0

Иодаты получают, предварительно окисляя твердый I_2 действием 96%-й HNO_3 до иодноватой кислоты:

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Затем HIO_3 нейтрализуют щелочью для получения соответствующего иодата.

Возможен и другой способ синтеза иодатов, например:

$$I_2 + 2NaClO_3 = 2NaIO_3 + Cl_2\uparrow.$$

Среди производных галогенов(VII) наиболее устойчивыми и часто применяемыми являются хлорная кислота, ее соли перхлораты, а также иодные кислоты и их соли периодаты. Соединения брома(VII), как уже упоминалось в начале разд. 17.3.1, неустойчивы (вследствие вторичной периодичности).

Хлорная кислота $HClO_4$ — бесцветная жидкость с $T_{пл} = -102$ °C и $T_{кип} = 110$ °C (экстраполяционное значение). Концентрированная хлорная кислота взрывоопасна, поэтому в продажу поступают ее водные 60—62 или 70—72% растворы (концентрация азеотропа 71,6%, $T_{кип} = 203$ °C). Известны по крайней мере 6 гидратов хлорной кислоты. Гидратация не повышает КЧ хлора в хлорной кислоте, что отличает ее от иодной (см. ниже). Аналогичное различие наблюдается между серной и теллуровой кислотами (см. разд. 16.3.2.1).

Хлорная кислота принадлежит к числу **наиболее сильных** из известных **кислот** ($pK_a = -10$). Высокая степень ионности связи $H—OClO_3$ может быть объяснена тем, что три атома кислорода, не связанные с атомом водорода, вследствие большей электроотрицательности (3,50 у O и 2,83 у Cl) оттягивают электронную плотность от атома хлора, а тот в свою очередь для компенсации возникшего частичного положительного заряда сильно оттягивает электронную плотность от атома кислорода, связанного с атомом водорода. В случае хлорноватой и хлористой кислот число атомов кислорода, оттягивающих электронную плотность от атома хлора, меньше (соответственно два и один), а у хлорноватистой их нет вообще. Поэтому сила оксокислот хлора падает в ряду $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$.

Хлорная кислота и **перхлораты**, или **хлораты(VII)**, проявляют **окислительные** свойства (см. диаграммы Латимера, разд. 17.1.2). Значения E^0 для $HClO_4$ ниже, чем для HClO, $HClO_2$, $HClO_3$ в аналогичных реакциях восстановления как в кислых, так и в щелочных растворах. При обычной температуре окисление под действием водных растворов $HClO_4$ протекает медленно (влияние кинетики). Например, активные металлы растворяются в 70%-й кислоте с выделением водорода, а оксиды менее активных не окисляются и образуют перхлораты:

$$Mg + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2\uparrow,$$

$$Ag_2O + 2HClO_4 = 2AgClO_4 + H_2O.$$

При повышенной температуре $HClO_4$ и перхлораты реагируют с восстановителями бурно, со взрывом. Особенно легко взрываются металлоорганические перхлораты (т. е. соли, содержащие

органические катионы). Очень сильным окислителем является безводная хлорная кислота.

Окислительно-восстановительной стабильности хлорной кислоты способствует то обстоятельство, что, будучи очень сильной кислотой, $HClO_4$ является одновременно и **наиболее прочной в термическом отношении**: реакция дегидратации

$$2HClO_4 = H_2O + Cl_2O_7$$

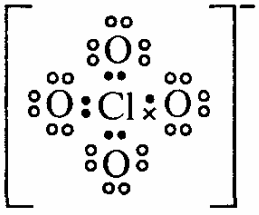
в водных растворах при обычных условиях не протекает (ее можно провести с помощью фосфорного ангидрида или олеума). В отличие от $HClO_4$ растворы более слабых кислородсодержащих кислот хлора нельзя сконцентрировать, так как протон, образующий в этих соединениях более прочную связь с кислородом, ослабляет связь Cl—O и вызывает дегидратацию кислоты, т. е. распад на ангидрид и воду. Именно легкость образования ангидрида во многом определяет очень сильные окислительные свойства хлорноватистой, хлористой и хлорноватой кислот: ангидриды всех оксокислот менее устойчивы к восстановлению, чем соответствующие кислоты и особенно соли, что связано с менее симметричной структурой ангидридов по сравнению с анионами кислот, иногда с меньшим экранированием кислородом атома галогена, а в ряде случаев — с полимерным характером дегидратированных оксидов и соответственно с неодинаковой длиной и прочностью связей различных атомов кислорода и элемента-неметалла, образующего оксоанион.

Хлорную кислоту **получают** действием концентрированной соляной кислоты на безводный перхлорат натрия (с последующим отделением хлорида натрия, выпавшего в осадок, и концентрированием фильтрата перегонкой):

$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl.$$

Как и в случае $HClO_2$, хлорную кислоту можно синтезировать обменной реакцией соли бария с концентрированной серной кислотой. Для получения $HClO_4$ используют и ионообменные смолы. Хлорную кислоту выделяют в индивидуальном состоянии путем упаривания ее водных растворов в вакууме.

Тетраэдрическое строение **перхлорат-иона ClO_4^-** можно объяснить с позиций МВС, предположив sp^3-гибридизацию атомных орбиталей хлора, которые используются при образовании четырех σ-связей с кислородом, стабилизированных π-связями, делокализованными по всему перхлорат-аниону. Все связи Cl—O в ClO_4^- равноценны, порядок каждой из них считают равным 1,5. Таким образом, в анионе ClO_4^- все 7 валентных электронов хлора принимают участие в образовании связей. Поэтому этот анион более устойчив к восстановлению по сравнению с другими анионами оксокислот хлора. Происхождение σ-связей в ClO_4^- -ионе можно изобразить по Льюису следующим образом:



По-видимому, для стабильности ClO_4^--иона существенное значение имеет бóльшее экранирование хлора(VII) атомами кислорода (чем в анионах ClO^-, ClO_2^- или ClO_3^-), что препятствует непосредственному воздействию восстановителя на связи между атомами хлора и кислорода.

По той же причине анионы ClO_4^- по сравнению с другими неорганическими анионами являются достаточно слабыми лигандами — они образуют наименее прочные ковалентные или донорно-акцепторные связи с катионами элементов-металлов. На этом основании в тех случаях, когда надо исключить ковалентное взаимодействие между катионом и анионом, используют растворы перхлоратов.

Перхлораты известны для большинства элементов-металлов. Растворимость в воде солей ЩЭ уменьшается от натрия и лития к калию, рубидию и цезию, что позволяет применять последние три перхлората для гравиметрического анализа (например, при 20 °С в 100 г воды растворяется 2 г $KClO_4$). Очень высокая растворимость перхлората серебра (557 г соли в 100 г воды при 25 °С) используется для получения многих перхлоратов, в том числе органических. Перхлораты устойчивее солей других оксокислот хлора как в твердом виде, так и в растворах при комнатной температуре. При нагревании перхлораты ЩЭ обычно теряют кислород и образуют хлориды, например, выше 500 °С протекает разложение $KClO_4$:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

Соль аммония уже при 200 °С быстро сгорает:

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O.$$

Перхлорат аммония взрывается при ударе и трении, а также в присутствии окисляющихся веществ. Соли калия и аммония **используют** как окислитель ракетного топлива, в пиротехнических составах и взрывчатых смесях. Перхлорат магния применяют как осушитель (см. разд. 2.3.2).

Перхлораты получают электролизом растворов соответствующих хлоратов (анодное окисление). Кроме того, для этой цели используют уже упомянутую выше реакцию диспропорционирования хлоратов, протекающую при их осторожном прокаливании.

Производные иода(VII) известны в нескольких химических формах. Так, периодат-ионы существуют в виде гидратов $IO_4^- \cdot H_2O$ и $IO_4^- \cdot 2H_2O$. Наиболее обычная форма иодной кислоты $\mathbf{H_5IO_6}$ — **ортоиодная**, или **параиодная**, **кислота**. В этом проявляется сходство иода с ранее рассмотренными элементами пятого периода ПС, образующими соединения с большим числом гидроксогрупп: в 16-й — это теллур (теллуровая кислота H_6TeO_6, см.

разд. 16.3.2.1), в 15-й — сурьма (сурьмяная кислота $H[Sb(OH)_6]$, см. разд. 15.3.1.8). Ортоиодная кислота — бесцветные кристаллы, плавящиеся с разложением при 128,5 °С. Она состоит из почти правильных октаэдрических молекул $IO(OH)_5$, соединенных между собой водородными связями в трехмерный каркас: расстояния I—O = 1,78, I—OH = 1,89, O—H = 0,96 Å. В водных растворах H_5IO_6 проявляет свойства слабой пятиосновной кислоты: $K_a^{I} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$, $K_a^{II} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$, $K_a^{III} = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$, константы диссоциации по 4-й и 5-й ступеням столь малы, что возможно оттитровать только первые три протона с образованием солей типа KH_4IO_6, $K_2H_3IO_6$ и $K_3H_2IO_6$.

В концентрированных сильнокислых растворах существуют еще более гидратированные формы — $HIO_4 \cdot 3H_2O$ и т. д. Возможно также образование димеров, например, существует **мезопериодат-ион $I_2O_9^{4-}$**, представляющий собой два октаэдра IO_6, имеющих общую грань $[O_3I—(\mu\text{-}O)_3—IO_3]^{4-}$. При нагревании H_5IO_6 до 120 °С выделяют **триодную кислоту $H_7I_3O_{14}$**, в то время как нагревание H_5IO_6 при 100 °С в вакууме приводит к **метаиодной HIO_4**. Попытки дальнейшей дегидратации не позволяют получить иодный ангидрид I_2O_7 — выделяются кислород и оксид I_2O_5.

При растворении ортоиодной кислоты при 120 °С в 95%-й серной кислоте образуются бесцветные кристаллы $[I(OH)_6]^+[HSO_4]^-$ и после дальнейшей обработки — гигроскопичный порошок $[I(OH)_6]_2SO_4$.

Иодные кислоты и периодаты — сильные окислители (см. диаграммы Латимера, разд. 17.1.2), для них значения E^0 в кислой и щелочной средах ненамного выше, чем у соединений иода(V). В кислой среде периодат является одним из немногих реагентов, которые могут быстро и количественно перевести соединения Mn^{II} в ион MnO_4^-. Как и иодаты, периодаты реагируют с восстановителем спокойно, без взрыва. Поэтому их часто используют в качестве окислителей.

Из солей иодных кислот наиболее известны **ортопериодаты** ($NaH_4IO_6 \cdot H_2O$, $Na_2H_3IO_6$, $Na_3H_2IO_6$, Ag_5IO_6), **метапериодаты** ($NaIO_4$) и другие (например, $K_4I_2O_9$, Ag_3IO_5).

Водные растворы ортоиодной кислоты **получают** обменной реакцией кислого ортопериодата бария с концентрированной азотной кислотой:

$$Ba_3(H_2IO_6)_2 + 6HNO_3 = 2H_5IO_6 + 3Ba(NO_3)_2\downarrow.$$

Отделив нерастворимый в азотной кислоте нитрат бария, осторожным упариванием фильтрата выделяют кристаллы H_5IO_6. Можно использовать вместо азотной серную кислоту.

Периодаты получают окислением иодидов, иода или иодатов в водных растворах. В промышленности окисляют щелочной раствор иодата натрия электрохимически или действием хлора:

$$IO_3^- + 4OH^- - 2e^- = H_2IO_6^{3-} + H_2O,$$

$$IO_3^- + 4OH^- + Cl_2 = H_2IO_6^{3-} + H_2O + 2Cl^-.$$

Выделенная соль является исходным веществом для получения других периодатов, например:

$$2Na_3H_2IO_6 + 3Ba(NO_3)_2 = Ba_3(H_2IO_6)_2\downarrow + 6NaNO_3.$$

Метапериодат калия синтезируют окислением хлором иодата (который образуется при взаимодействии иода и хлората) с последующим подкислением раствора, что вызывает кристаллизацию плохорастворимого KIO_4

Кислородные соединения брома(VII) менее устойчивы, чем аналогичные по составу соединения хлора и иода. В течение долгого времени $HBrO_4$ не могли получить (в отличие от хлорной и иодной кислот). *Неустойчивость бромной кислоты и пербромата служит доказательством наличия вторичной периодичности* в свойствах кислородных соединений галогенов.

Однако, преодолев все трудности, бромную кислоту $HBrO_4$, а также пербромат все же получили. Один из методов, с помощью которого в 1968 г. была доказана принципиальная возможность синтеза оксосоединений брома(VII), состоял в облучении нейтронами селената рубидия Rb_2SeO_4 (или бария $BaSeO_4$). В результате из стабильного изотопа ^{82}Se получался радиоактивный изотоп ^{83}Se: $^{82}Se\ (n, \gamma)^{83}Se$.

Излучая β-частицы, он превращался в радиоактивный изотоп ^{83}Br. При таком превращении сохранялось число кислородных атомов, окружающих радиоактивный атом в исходном селенат-ионе SeO_4^{2-}, а следовательно, образовывался пербромат-ион BrO_4^-. К полученному раствору предполагаемого пербромата рубидия добавили бромат рубидия $RbBrO_3$. Оказалось, что радиоактивный изотоп брома, получившийся при β-распаде ^{83}Se, не соосаждается с броматом рубидия. Соосаждение, однако, происходило, когда в раствор добавили перхлорат рубидия. Это указывало на изоморфизм синтезированного соединения брома и пербромата рубидия. Отсюда был сделан достаточно хорошо обоснованный вывод: радиоактивный бром присутствует в растворе не в виде бромата, а в виде пербромат-иона BrO_4^-.

Позже получили кристаллический пербромат рубидия при действии на бромат такого сильного окислителя, как фторид ксенона:

$$BrO_3^- + XeF_2 + H_2O = BrO_4^- + Xe + 2HF.$$

Максимальный (20%-й) выход бромной кислоты удалось достичь при барботировании газообразного фтора через щелочной раствор бромата ЩЭ до достижения нейтральной реакции:

$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- = BrO_4^- + 2F^- + H_2O.$$

Фторид-ионы и избыток бромат-ионов удаляли, осаждая CaF_2 и $AgBrO_3$ соответственно. Фильтрат пропускали через колонку, заполненную катионообменной смолой в водородной форме. Происходил обмен катионов $ЩЭ^+$ на H^+, в результате получался разбавленный раствор бромной кислоты, который затем удалось сконцентрировать до 55%-й концентрации (6 моль/л) без разложения $HBrO_4$. Такой раствор не изменял своего состава продолжительное время даже при 100 °С.

Бромная кислота и пербромaты — более **сильные окислители**, чем аналогичные соединения хлора и иода (см. диаграммы Латимера, разд. 17.1.2). Это также проявление вторичной периодичности, которая наблюдается и у соседей брома по четвертому периоду ПС мышьяка и селена (см. разд. 15.3.1.6 и 16.3.2.1). Видимо, такие аномалии в поведении пербромaтов можно объяснить понижением прочности связи бром—кислород по сравнению со связями хлор—кислород и иод—кислород. Энергии 4*s*- и 4*p*-орбиталей атома брома (−24,1 и −12,5 эВ соответственно) выше, чем энергии 3*s*- и 3*p*-орбиталей атома хлора (−25,3 и −13,7 эВ) и тем более, чем энергии 2*s*- и 2*p*-орбиталей атома кислорода (−32,4 и −15,9 эВ). Поэтому перекрывание орбиталей брома и кислорода меньше, чем хлора и кислорода. Прочность связи иод—кислород в октаэдрическом пероротоиодат-ионе выше, чем в тетраэдрическом пербромат-ионе, вследствие увеличения числа координируемых атомов кислорода, которое приводит к росту числа электронов на связывающих МО.

Однако кинетические закономерности не совпадают с термодинамическими: реакции окисления с участием пербромaтов протекают медленнее, чем с периодатами. Например, разбавленные растворы $HBrO_4$ (<3*M*) медленно окисляют иодид- и бромид-ионы, но не реагируют с хлорид-ионами, а ортоиодная кислота выделяет хлор без кинетических затруднений:

$$H_5IO_6 + 2HCl = HIO_3 + 3H_2O + Cl_2\uparrow.$$

Увеличение скорости реакции окисления пергалогенатами в ряду перхлорат < пербромат < периодат обусловлено ростом радиуса атома галогена, увеличением доступности его к действию атомов восстановителя, а в случае ортоиодной кислоты существованием коротких и длинных связей I—O.

17.3.1.3. Сравнение окислительно-восстановительных свойств галогенов

Порядок взаимного вытеснения галогенов, согласно термодинамическим данным, изменяется в зависимости от условий проведения реакции, стабилизующих то или иное конечное состояние продуктов взаимодействия. Например, сопоставление положения равновесия

$$2XO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftarrows X_2 + 6H_2O$$

для X = Cl, Br и I в стандартных условиях показывает, что в наибольшей степени равновесие сдвинуто вправо в случае брома: значения E^0 равны 1,468; 1,478; 1,195 В для Cl, Br, I соответственно. Таким образом, *бромат-ионы являются самыми сильными окислителями в этом ряду, поэтому Cl_2 и I_2 должны вытеснять Br_2 из броматов.*

Для экспериментальной проверки такой закономерности добавляют к иодной воде хлороформ (в качестве экстрагента), встряхивают эти несмешивающиеся жидкости в цилиндре с притертой пробкой и убеждаются в том, что в органический растворитель перешел I_2 (фиолетовое окрашивание). После этого в тот же цилиндр добавляют раствор $KBrO_3$ и снова встряхивают содержимое цилиндра. После расслаивания фаз становится очевидным, что слой хлороформа окрасился в оранжевый цвет. Следовательно, произошла реакция

$$2KBrO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Br_2,$$

что свидетельствует о полном соответствии направления реакции с термодинамическим прогнозом ($E_r^0 = 1{,}478 - 1{,}195 = 0{,}283$ В).

Порядок взаимного вытеснения галогенов X_2 меняется в зависимости от химического состава реагирующих соединений, присутствующих, например, в водном растворе. Действительно, в условиях протекания реакции

$$X_2 + 2e^- \rightleftarrows 2X^-$$

наблюдается другой порядок вытеснения галогенов X_2 друг другом: $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$.

Поскольку для этой реакции значения стандартного ОВП составляют 1,358, 1,065 и 0,535 В для Cl, Br и I соответственно, сильнее всего равновесие смещено вправо в случае хлора, слабее — в системе с бромом и особенно с иодом. Таким образом, термодинамика указывает на вытеснение в таких системах молекулярного иода из растворов иодидов молекулярным хлором и бромом, а брома — из растворов бромидов молекулярным хлором. Эксперимент это подтверждает.

При сопоставлении окислительно-восстановительных свойств галогенов интересно сравнить поведение галогенов в смеси, учитывая все возможные реакции, которые могут протекать в систе-

ме, в том числе взаимодействие X_2 с водой, а также влияние кинетики.

Если в пробирку внести по капле растворов иодида и бромида калия, разбавить водой, добавить органического растворителя и прибавлять по каплям хлорную воду с последующим сильным перемешиванием, то можно наблюдать следующее изменение цвета слоя растворителя. Сначала будет фиолетовое окрашивание за счет выделения иода:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2, \qquad E_r^0 = 1{,}358 - 0{,}535 = 0{,}823 \text{ В}$$

Затем окраска исчезает: иод реагирует с хлорноватистой кислотой, находящейся в хлорной воде, или с хлором (термодинамически менее вероятная реакция в стандартных условиях):

$$5HClO + I_2 + H_2O = 2HIO_3 + 5HCl \qquad E_r^0 = 1{,}484 - 1{,}195 = 0{,}289 \text{ В},$$

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl \qquad E_r^0 = 1{,}358 - 1{,}195 = 0{,}163 \text{ В}$$

Дальнейшее добавление хлорной воды приводит к повторному окрашиванию слоя органического растворителя, но уже за счет выделения брома, а потом к его обесцвечиванию вследствие окисления брома хлорноватистой кислотой:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2, \qquad E_r^0 = 1{,}358 - 1{,}065 = 0{,}293 \text{ В},$$

$$10HClO + Br_2 + H_2O = 2HBrO_3 + 5HCl, \qquad E_r^0 = 1{,}484 - 1{,}478 = 0{,}006 \text{ В}.$$

С позиций термодинамики предпочтительнее другая реакция:

$$5HClO + Br_2 = 2HBrO_3 + 5Cl_2 + 4H_2O, \qquad E_r^0 = 1{,}630 - 1{,}478 = 0{,}152 \text{ В},$$

однако истинный ход процесса зависит как от кинетики, так и от концентраций реагирующих веществ, которые отличаются от стандартных.

17.3.2. Галогеноводороды

Галогеноводороды HX — соединения с полярной связью. Электронная пара, осуществляющая химическую связь H—X, сильно сдвинута в сторону более электроотрицательного элемента — галогена. Поэтому можно условно принять, что в галогеноводородах атом галогена имеет завершенную восьмиэлектронную конфигурацию.

С позиций метода МО образование молекулы галогеноводорода на примере HF в некотором приближении можно изобразить следующим образом:

$$H[1s] + F[1s^2 2s^2 2p^5] = HF[KK\,(1\sigma^{св})^2(2\sigma^{несв})^2(1\pi^{несв})^4(3\sigma^{разр})^0].$$

Вследствие большой разницы в энергии 1*s*-орбитали водорода (−13,6 эВ) и 2*s*-орбитали атома фтора (−46,4эВ) $1\sigma^{св}$ МО формируется в основном 2*s*-орбиталью атома фтора. 1*s*-Орбиталь водорода и $2p_z$-орбиталь фтора образуют $2\sigma^{несв}$ и $3\sigma^{разр}$ МО. Таким образом, основной вклад (~90%) при формировании $1\sigma^{св}$ и $2\sigma^{несв}$ МО вносят орбитали атома фтора, т. е. эти МО в большей степени принадлежат фтору, чем водороду, а электроны, расположенные на них, практически локализованы на атоме фтора. Значит, электронная плотность в молекуле HF силь-

Таблица 17.7 **Свойства галогеноводородов**

HX	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Раствор в воде		Длина связи H—X, Å		Дипольный момент, Д
				Растворимость, л HX в 1 л H_2O	pK_a	Расчет	Эксперимент	
HF	−83,5	19,5	−271,12	Без ограничений	2,95*	0,917	0,40	1,86
HCl	−114,2	−85,1	−92,31	~450	−7	1,274	0,22	1,11
HBr	−86,9	−67,1	−36,40	~600	−9	1,414	0,17	0,788
HI	−51,0	−35,1	26,48	~425	−10	1,609	0,08	0,382

* Для равновесия $F^- \cdot aq + HF \rightleftharpoons HF_2^- \cdot aq$ $\quad K = 2{,}6 \cdot 10^{-1}$

но смещена к атому фтора, а связь H—F оказывается полярной $H^{\delta+}—F^{\delta-}$ Орбитали фтора $2p_x$ и $2p_y$ по условиям симметрии способны участвовать в образовании π-связей, но у атома водорода доступных по энергии и симметрии орбиталей нет Поэтому две 1π-орбитали остаются несвязывающими Электроны заполняют орбиталь $1\sigma^{св}$, обусловливающую связь между атомами водорода и фтора, $2\sigma^{несв}$ и две $1\pi^{несв}$ (шесть электронов на этих трех МО ослабляют связь водорода с фтором, так как участвуют в межэлектронном отталкивании)

В случае HCl диаграмма МО несколько изменяется Это связано с тем, что значения энергии 3*s*- и 3*p*-АО хлора больше, чем 2*s*- и 2*p*-АО фтора, и приближаются к энергии 1*s*-АО водорода Поэтому в образование $1\sigma^{св}$-МО HCl вклад орбитали водорода становится значительным, а это уменьшает смещение электронной плотности к атому хлора и понижает полярность молекулы по сравнению с HF При переходе к HBr и HI значения энергии МО увеличиваются, смещение электронной плотности к атому галогенов и полярность молекул HX уменьшаются

Поскольку электронная структура всех галогеноводородов однотипна, свойства HX изменяются в ряду F—I монотонно с ростом радиуса, если не считать особенностей HF, обусловленных образованием водородной связи (табл. 17.7).

Аномальные свойства HF (например, высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$, низкая степень диссоциации в водном растворе) объясняются повышенной склонностью фтороводорода к полимеризации. Даже при $T_{кип}$ безводный фтороводород в парáх полностью димеризован — $(HF)_2$. С понижением температуры степень полимеризации n в $(HF)_n$ возрастает. По способности полимеризоваться HF напоминает воду, которая в конденсированной фазе существует в виде ассоциатов $(H_2O)_n$ (см. разд. 1.3.1.1).

Полимеризация HF происходит вследствие высокой полярности связи $H^{\delta+}—F^{\delta-}$ (из-за очень высокой электроотрицательности фтора): атомы фтора образуют с атомами водорода соседних молекул HF максимально прочные водородные связи, которые возни-

кают главным образом в результате электростатического взаимодействия одновременно двух атомов водорода с каждым атомом F и одновременно двух атомов F с каждым атомом водорода. При этом плотность положительного заряда на атоме водорода и отрицательного заряда на атоме фтора не имеют себе равных среди молекул гидридов, образованных другими элементами ПС.

Электростатическая гипотеза, объясняющая причины образования водородной связи в HF, однако, плохо согласуется с установленной рентгеноструктурным методом зигзагообразностью полимеризованных молекул $(HF)_n$.

Угол HFH в цепях $\cdots H-F\cdots H-F\cdots H-F\cdots H-F\cdots$ равен ~120°. Этот факт можно объяснить, если принять, что в образование водородной связи вносят свой вклад не только электростатические силы, но и донорно-акцепторное взаимодействие ковалентной природы. Напомним, что электростатическое взаимодействие не имеет направленного характера, это свойство присуще только ковалентным связям. Можно принять, что σ-связь в $(HF)_n$ носит трехцентровый (двухэлектронный) характер и обусловливает взаимодействие каждого протона $(HF)_n$ с двумя атомами фтора.

Образованием водородных связей объясняется существование кислых фторидов (или гидрофторидов), не имеющих аналогов среди солей, производных других галогеноводородных кислот. В гидрофторидах, например в NH_4HF_2, анион HF_2^- содержит два иона фтора, соединенных *симметричной водородной связью*, т. е. оба расстояния H—F в группировке F · · · H—F одинаковы. Это довольно редкое явление: как правило, водородные связи не симметричны.

Гидрофториды имеют относительно низкую температуру плавления. Так, KHF_2 плавится при ~200 °С, а средняя соль KF — при ~700 °С. Низкая температура плавления гидрофторидов ЩЭ — причина их практической важности для технологии. Например, при электролизе расплавов фторидов с целью получения молекулярного фтора экономически целесообразно использовать KHF_2 или KH_2F_3, а не KF (см. разд. 17.2.3).

Высокая диэлектрическая проницаемость жидкого фтороводорода ($\varepsilon = 83{,}6$ при 0 °С), низкая вязкость и широкий температурный интервал жидкого состояния делают его хорошим неводным растворителем для большого числа соединений Он диссоциирует по уравнению

$$3HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$$

Ионное произведение при 0 °С ($[H_2F^+][HF_2^-] = 8 \cdot 10^{-12}$) больше, чем у воды ($10^{-14}$)

Значения энтальпии образования галогеноводородов (см. табл. 17.7) указывают на чрезвычайную **прочность связи H—F** по сравнению с другими HX, при этом вклад водородной связи в нее для HF несуществен (20—30 кДж/моль). Высокая прочность связи в

HF объясняется наложением сильного электростатического взаимодействия и достаточно прочной ковалентной связи. У других галогеноводородов вклад электростатического взаимодействия значительно меньше; преобладает ковалентный характер связи из-за более легкой деформируемости электронной оболочки ионов тяжелых галогенов под влиянием протона.

Как видно из табл. 17.7, полярность газообразной молекулы HF существенно выше, чем полярность молекул других галогеноводородов. Поэтому можно было бы ожидать, что HF будет не только лучше других HX растворяться в воде, но и образовывать наиболее сильную из галогеноводородных кислот. Действительно, **растворимость HF в воде** очень велика: жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях, образуя однофазную систему. Однако фтороводородная кислота уступает по силе другим галогеноводородным кислотам.

Сила кислот HX в ряду галогенов увеличивается от F к I, и водный раствор HI является одной из самых сильных минеральных кислот (сопоставима с хлорной кислотой $HClO_4$). Причина такого изменения кислотных свойств в ряду галогеноводородных кислот — увеличение радиуса атомов от F к I. Если расстояние между атомным ядром галогена и водорода в газообразных HX оценить как сумму радиусов атомов, то можно было бы ожидать усиления кислотных свойств с ростом радиуса галогена. Измерения показывают, однако, что длина диполя (расстояние между положительным и отрицательным электрическими центрами тяжести) и значение дипольного момента у газообразных галогеноводородов изменяются обратно пропорционально межъядерным расстояниям, рассчитанным как сумма радиусов атомов (см. табл. 17.7). *Полярность молекул газообразных галогеноводородов максимальна для* HF *и минимальна для* HI. Такой ход изменения величины диполя связан с резким увеличением деформируемости электронных оболочек у тяжелых галогенов. Именно в случае иодоводорода частично заряженный атом водорода максимально внедряется в электронную оболочку галогена (более рыхлую по сравнению с электронной оболочкой F, Cl, Br) и действительное расстояние между ядрами водорода и галогена здесь вследствие сильной поляризации больше всего отличается от рассчитанного для ионной модели. С этой точки зрения иодоводородная кислота должна быть самой слабой среди HX.

Однако, *когда газообразный HX попадает в полярный растворитель*, в частности в воду, положение коренным образом меняется. Диполи воды гидратируют атом водорода, превращая его в ион гидроксония $[H_3O^+]$ (или $H_3O^+ \cdot nH_2O$), и таким образом изолируют протон от образующегося аниона X^-. При этом протон и анион галогена уже не поляризуют друг друга в сколько-нибудь значительной степени. Взаимодействие катиона H_3O^+ и аниона

X^- становится теперь электростатическим. Но поскольку ионный радиус I^- больше, чем у Cl^- и Br^-, то кулоновское взаимодействие между ионом гидроксония и анионом X^- оказывается самым слабым как раз у HI (наибольшее расстояние между центрами положительно и отрицательно заряженных ионов). Итак, *несмотря на наиболее ковалентный характер связи в газообразном* HI, *его раствор в воде представляет собой самую сильную галогеноводородную кислоту* (см. табл. 17.7).

Кажущаяся степень электролитической диссоциации HX в 0,1 *М* растворе при 18 °С изменяется в ряду галогенов следующим образом:

HX	HF	HCl	HBr	HI
α, %	10	92,6	93,5	95

Таким образом, относительно мало диссоциирует только $(HF)_n$, остальные галогеноводороды — очень сильные кислоты, и самая сильная — иодоводородная Это тем более удивительно, что молекулярный иод сильнее, чем его легкие аналоги, проявляет металлические свойства Прогнозируя, можно ожидать, что астат, у которого атомный радиус больше, чем у иода, будет обладать еще более ярко выраженными металлическими свойствами и ему будет отвечать еще более сильная, чем HI, бескислородная кислота HAt.

При низких температурах можно выделить соединения галогеноводородов с водой $HX \cdot nH_2O$, имеющие вполне определенный состав:

$HX \cdot nH_2O$	$HF \cdot nH_2O$			$HCl \cdot nH_2O$			
n	1	0,5	0,25	1	2	3	6
$T_{пл}$, °С	−35,5	−75,5	−100,4	−15,4	−17,7	−24,9	−70

$HX \cdot nH_2O$	$HBr \cdot nH_2O$					$HI \cdot nH_2O$		
n	1	2	3	4	6	2	3	4
$T_{пл}$, °С	—	−11,3	−47,9 (разл.)	−55,8	−88,2 (разл.)	−43	−48	−36,5

Все эти гидраты — твердые кристаллические бесцветные вещества. Их существование доказывает, что галогеноводороды, растворяясь в воде, взаимодействуют с ней химически.

Интересной особенностью галогеноводородов является способность к образованию с водой **азеотропных смесей** (*состав пара и жидкости одинаков*), которые при постоянном давлении кипят без изменения состава при постоянной температуре:

HX	HF	HCl	HBr	HI
$T_{кип}$ (при 1 атм), °С	112	108,6	124,3	126,7
Концентрация HX, % (мас.)	38	20,22	47,63	56,7

Если перегонке подвергать более разбавленный, чем азеотроп, раствор HX, например, 10%-ю соляную кислоту, то вначале отгоняется пар, обогащенный водой (концентрация HCl в жидкости при этом возрастает). Температура кипения раствора повышается до тех пор, пока не будет достигнут азеотропный состав (20,22% HCl). То же происходит, если перегонке подвергают более кон-

центрированный, чем азеотроп, раствор HCl, который можно получить насыщением воды газообразным HCl при достаточно низкой температуре (при 0 °С концентрация HCl в воде достигает 45,15%). В этом случае сначала отгоняется пар, обогащенный HCl (концентрация HCl в жидкости понижается), а потом (по достижении содержания HCl, равного 20,22%) — азеотроп.

Перегонку смесей постоянного состава пытались объяснять образованием в растворе и переходом затем в пар химических соединений, например гидратов галогеноводородов. Потом, однако, установили, что в зависимости от давления, при котором происходит перегонка, состав азеотропных смесей меняется Так, например, HCl при 700 мм рт. ст. и 106,42°С перегоняется в виде 20,36%-го раствора; при 50 мм рт. ст перегонка происходит при 48,72°С, а состав азеотропа отвечает содержанию 23,42% HCl Этот факт не согласуется с предположением о перегонке химических соединений как целого

Термическая устойчивость (реакция $2HX = X_2 + H_2$) газообразных галогеноводородов находится в хорошем соответствии с величинами их диполей. Хлороводород, в молекулах которого водород в наименьшей степени (в ряду HCl—HBr—HI) поляризует электронную оболочку X (соединение наиболее ионное среди перечисленных HX), при 1000 °С диссоциирует только на 0,014%. При тех же условиях HBr распадается на 0,5%, а HI — на 33%. Фтороводород отличается максимальной энергетической устойчивостью — при 1000 °С степень его диссоциации установить не удалось, настолько она мала.

Можно показать опытным путем, что HI действительно мало устойчив к действию повышенной температуры. Если опустить в колбу, заполненную газообразным HI, раскаленную спираль (700—800 °С), будет видно, что газ бурно разлагается — в колбе появляются пары иода. Протекает реакция $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$

Неодинаковые термическая устойчивость и **восстановительная активность** HX (уменьшающаяся с падением размера атома и ростом электроотрицательности) обусловливают специфику способов **получения галогеноводородов**.

Газообразный HCl *в лаборатории* обычно получают обработкой $NaCl_{крист}$ концентрированной H_2SO_4. При контакте реагентов содержимое сосуда вспенивается. Над сосудом появляется белый дым — это HCl образует с парами воды капельки соляной кислоты:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Если попробовать таким же способом получить **HBr** и для этого обработать $NaBr_{крист}$ концентрированной серной кислотой, то в первый момент реакция идет так же, как в предыдущем случае: выделяется бесцветный бромоводород. Но через несколько секунд содержимое сосуда становится темно-бурым — наряду с HBr здесь получается бром:

$$2NaBr + 3H_2SO_4 = Br_2 + 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

При действии H_2SO_4 на **KI** сразу образуется продукт, окрашенный молекулярным иодом в темно-бурый цвет:

$$4KI + 5H_2SO_4 = 2I_2 + 4KHSO_4 + H_2S\uparrow + 2H_2O.$$

Таким образом, серная кислота, окисляя атомы I^{-1} и Br^{-1}, сама восстанавливается до соединений серы со степенью окисления соответственно −2 (в H_2S) и +4 (в SO_2). Интересно, что такому воздействию подвергаются не сами галогенид-ионы в солях NaBr, NaI и т. д., а именно галогеноводороды, образующиеся из них на первой стадии.

Следствием высокой термической устойчивости **HCl** и **HF** является возможность **синтезировать их** *в промышленности* из соответствующих простых веществ (механизм — цепная реакция, см. разд. 17.2.2).

Менее термически устойчивые **HBr** и **HI** непосредственным синтезом (из-за сопутствующей ему повышенной температуры) в чистом виде получить нельзя (см. выше). Их, как и в лаборатории, получают обычно путем гидролиза галогенидов фосфора или действием на бромиды и иодиды ЩЭ неокисляющих кислот, например ортофосфорной. Так, для получения газообразного HBr используют следующие реакции:

$$2P + 3Br_2 + 6H_2O = 6HBr\uparrow + 2H_3PO_3,$$

$$KBr + H_3PO_4 = HBr\uparrow + KH_2PO_4.$$

Иодоводород синтезируют также взаимодействием иода с восстановителями — сероводородом или гидразином:

$$2I_2 + N_2H_4 = 4HI\uparrow + N_2.$$

Галогеноводороды, будучи кислотами, образуют **соли — галогениды**. В зависимости от величины ионных радиусов, поляризационной способности катионов элементов-металлов и поляризуемости анионов тип связи в кристаллических галогенидах может заметно отклоняться от чисто ионного. В этих случаях наблюдается понижение температуры плавления по сравнению с $T_{пл}$, прогнозируемой на основании расчета по ионной модели.

17.3.3. Соединения галогенов с другими элементами-неметаллами

Галогены образуют соединения со всеми элементами-неметаллами. Исключение составляют благородные газы, из галогенидов которых известны только **фториды радона**, **ксенона** и **криптона** (см. разд. 18.3.3).

Соединения галогенов с кислородом и водородом рассмотрены в разд. 17.3.1 и 17.3.2, а производные галогенов и элементов-не-

металлов 13-й—16-й и 18-й групп ПС — в таких же по номеру главах учебника.

Важнейшей особенностью галогенидов элементов-неметаллов является **ковалентный характер связи** в этих соединениях и их молекулярная структура. Общая закономерность состоит также в том, что в ряду F—I прочность внутримолекулярных контактов ослабляется, а межмолекулярных усиливается, что приводит к изменению агрегатного состояния соединений и уменьшает (как правило) их реакционную способность.

Для синтеза галогенидов элементов-неметаллов применяются различные методы, но чаще всего это синтез из простых веществ.

17.3.4. Соединения галогенов с элементами-металлами

Галогены образуют соединения со всеми элементами-металлами (см. гл. 1—16). **Тип химической связи** в галогенидах элементов-металлов изменяется от преобладающе ионного (галогениды ЩЭ, ЩЗЭ) до преобладающе ковалентного, например, в галогенидах ртути(II), алюминия(III), титана(IV). Общая закономерность состоит в том, что ионный характер связи реализуется, если катионы элементов-металлов имеют жесткую электронную оболочку, большой радиус и маленький заряд иона. В противном случае вследствие поляризационных эффектов химическая связь металл—галоген приобретает в значительной мере ковалентный характер, но все же связь не становится «чисто» ковалентной, как это часто происходит в галогенидах элементов-неметаллов. Наибольший вклад ковалентных сил в связь галоген—металл — у иодидов, в соответствии с принципом «мягкое—мягкое».

Однако все же подавляющее большинство галогенидов элементов-металлов имеют структуру ионного типа и соответственно высокие температуры плавления и кипения. Существуют также металлоподобные галогениды, в которых наряду со связью с атомами галогена есть связь металл—металл. Это характерно для кластерных галогенидов (например, элементов 6-й и 7-й групп ПС), а также для галогенидов, в которых элемент-металл проявляет аномально низкую степень окисления. К числу металлоподобных галогенидов этого типа относятся, например, галогениды РЗЭ(II).

Практическое использование галогенидов элементов-металлов и способы их синтеза отражены в главах 1—16 в разд. «Галогениды».

17.4. Комплексные галогениды

Анионы галогенов X^- находятся в левой части спектрохимического ряда и, таким образом, принадлежат к числу лигандов слабого поля (ТКП). Чаще всего галогенид-ионы проявляют монодентатность, однако есть много примеров соединений, где ионы X^- выполняют

мостиковую функцию, а следовательно, являются бидентатными. Несмотря на низкую устойчивость КС, образуемых этими лигандами, координационная химия комплексных галогенидов сильно развита, прежде всего благодаря доступности и простоте строения лигандов X^-, облегчающей прогнозирование свойств и способов получения КС.

Если преобладает ионный тип связи центрального иона КС и лиганда X^-, *наиболее прочные галогенидные КС образует* F^- (вследствие максимально сильного кулоновского взаимодействия в системе металл — лиганд). Фторидные комплексы, благодаря маленькому размеру ионов F^- образуют комплексные анионы с высоким КЧ, например, $Cs_3^+[CeF_7]^{3-}$, в которых центральный атом (или ион) плотно экранирован ионами F^- (см. разд. 3.5). Такие КС, как правило, имеют островную структуру, что способствует стабилизации во фторидных КС неустойчивых высших степеней окисления элементов-металлов, образовавших комплекс.

Если центральный атом (ион) имеет «мягкую» электронную оболочку, в результате поляризационных взаимодействий наиболее прочными оказываются иодидные КС. Правда, здесь есть ограничения, связанные с сильными восстановительными свойствами иодид-иона: «слишком сильный» поляризационный эффект может вызвать необратимый перенос электрона с иона I^- на центральный ион, понизив тем самым степень окисления последнего (вспомним иодиды Cu^{II} и Tl^{III}).

Комплексные галогениды элементов-неметаллов, такие как $H_2[SiF_6]$, или элементов-металлов, обладающих сильным поляризирующим действием, такие как $H_2[TiCl_6]$ и $H_2[PbCl_6]$, имеют важное значение в препаративной химии. В частности, они позволяют уберечь центральные ионы от гидролиза и полимеризации и делают возможной работу с ними в водных растворах.

Ковалентный вклад в связь центрального иона с лигандом часто определяет устойчивость КС. Например, комплексные хлориды Al^{III} и Ga^{III} сильно различаются по устойчивости, и более устойчивым является $[GaCl_4]^-$, а не $[AlCl_4]^-$, несмотря на существенно больший радиус Ga^{3+}, чем Al^{3+} (см. разд. 13.4.2). Причина — «мягкость» постпереходного элемента галлия, обусловливающая существенный ковалентный вклад в связь Ga—Cl, в отличие от связи Al—Cl, имеющей в водных растворах преобладающе ионный характер из-за «жесткости» алюминия.

Галогенидные КС часто используют в технологии синтеза и очистки неорганических соединений. Например, можно разделить смесь Al^{III}—Ga^{III}, используя ионообменные смолы, которые селективно сорбируют Al^{III} и Ga^{III} благодаря различию в устойчивости их хлоридных КС (разделение возможно и на катионитах, и на анионитах: в первом случае сильнее сорбируется Al^{3+}, во втором — $[GaCl_4]^-$).

17.5. Галогенорганические соединения

Поскольку галогены образуют прочные ковалентные связи галоген—углерод, галогенсодержащие органические соединения весьма многочисленны — известны тысячи таких соединений. Среди них есть вещества, имеющие важное промышленное значение — полимерные материалы, красители, лекарственные препараты, инсектофунгициды, растворители и др. Некоторые из них рассмотрены в разд. 14.3.2.1, посвященном галогенидам углерода.

17.6. Биологическая роль элементов 17-й группы

По распространенности в природе хлор занимает первое место в группе галогенов и относится к *макроэлементам*, в то время как фтор, бром и иод являются *микроэлементами*. Фтора в земной коре больше, чем хлора, тогда как в морской воде, напротив, хлора (1,89%) значительно больше, чем фтора ($1 \cdot 10^{-4}$%) Хлора в растениях (10^{-2}%) и животных (0,08%) также значительно больше, чем фтора (10^{-6}—10^{-4}%). Среднее содержание брома и иода в различных природных объектах составляет 10^{-5}—10^{-4}%.

Галогены являются жизненно необходимыми элементами. Хлор, бром и иод близки по свойствам и замещают друг друга в живых организмах. Эти элементы проявляют как синергизм, так и антагонизм. Резко отличается по своим свойствам фтор, который во многих биохимических процессах выступает как ингибитор, блокируя активные центры ферментов, содержащих ионы магния, кальция и других металлов· фторид-ион образует с катионами элементов-металлов (Ca, Mg, Fe) прочные нерастворимые соединения. Химическая и биологическая активность иода и брома ниже, чем у фтора и хлора.

Многое зависит от валентного состояния галогенов в организме Если ионы X^- не проявляют токсичности и агрессивности, то в молекулярном состоянии галогены могут вызвать тяжелые поражения живых организмов Однако окислительная способность галогенов в молекулярной форме, проявляющаяся в их действии на биоорганические вещества и ткани живых организмов, сильно различается.

Фтор. В организме человека содержится до 7 мг фтора (10^{-5}%). Он концентрируется в зубах (около 0,01%), костной ткани и ногтях. Составной частью эмали зуба является фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Недостаток фтора приводит к кариесу зубов.

До недавнего времени воду обогащали фтором для восполнения его недостатка в костных тканях. Однако выяснилось, что избыток фтора, как и его недостаток, приводит к заболеванию зубов кариесом. Следовательно, необходим естественный баланс содержания фтора в организме. Допустимым и достаточным является 1—1,5 мг фтора на 1 л питьевой воды. Кроме того, избыток фтора вызывает еще и остеохондроз, а также изменение цвета и формы зубов, огрубение суставов, их неподвижность, костные наросты. Фтор также регулирует магний-кальциевый баланс, и содержание фтора в организме является важнейшим фактором, влияющим на равновесие замещения на фторид-ион гидроксильных ионов в гидроксилапатите — основной минеральной составляющей костей:

$$Ca_5(PO_4)_3OH + F^- \rightleftarrows Ca_5(PO_4)_3F + OH^-.$$

Фторид-ионы также ускоряют реакции реминерализации (образование кристаллов) путем осаждения сульфата и фторида кальция:

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2F^- = 3Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2.$$

Хлор. Массовая доля хлора в организме составляет 0,15%. Ионы хлора, содержащиеся в плазме крови преимущественно в форме раствора хлоридов натрия и

калия, регулируют осмотическое равновесие, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, активируют ферменты. Суточная потребность в хлориде натрия составляет 5—10 г.

В желудке человека и животных находится соляная кислота, которая, как компонент желудочного сока (0,3%), необходима для нормального пищеварения, а также для уничтожения болезнетворных бактерий (уничтожает даже возбудителей холеры) Избыток воды в желудке приводит к разбавлению соляной кислоты, и эффективность ее антибактериального действия значительно падает. При понижении концентрации соляной кислоты в желудке нарушается нормальное пищеварение В медицинской практике разбавленный раствор соляной кислоты часто прописывают больным с пониженной кислотностью желудочного сока

Поваренная соль, поступающая в организм человека и животных с пищей, необходима в том числе и для выработки соляной кислоты в желудке Из клеток слизистой оболочки желудка соляная кислота выделяется в результате катализируемого пепсином взаимодействия хлорид-ионов из поваренной соли с угольной кислотой, содержащейся в крови·

$$H_2CO_3(\text{кровь}) + Cl^- \overset{\text{Фермент}}{\rightleftarrows} HCO_3^- \text{ (кровь)} + HCl \text{ (желудок)}.$$

Образовавшаяся в желудке соляная кислота необходима в свою очередь для переведения фермента пепсина в активную форму

Хлорид-ионы не обладают токсичными свойствами и, более того, являются жизненно необходимыми. Они входят в состав многих лечебных препаратов. Отличительной особенностью хлорид-ионов является индифферентность к кислой среде, что имеет важное физиологическое и медицинское значение. Широко применяют в медицинской практике физиологический (~0,9%-й) и гипертонический (3—10%-й) растворы хлорида натрия. При обескровливании организма потерю крови часто восполняют путем внутривенного введения физиологического раствора. Одним из наиболее полно имитирующих состав плазмы крови является раствор, предложенный Н А. Федоровым и П С. Васильевым. В 1 л такого раствора содержатся 8 г NaCl, 0,2 г KCl, 0,25 г $CaCl_2$, 0, 05 г $MgSO_4$, 0,8 г $NaHCO_3$, 0,138 г NaH_2PO_4, причем раствор насыщают CO_2 до pH = 6,0÷6,4. Такой бесцветный и прозрачный раствор изотоничен плазме крови.

Молекулярный хлор Cl_2 в отличие от хлорид-ионов относится к *высокотоксичным веществам*. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л Во время первой мировой войны этот газ применяли в качестве отравляющего вещества.

Очень сильным окислителем является содержащаяся в хлорной воде хлорноватистая кислота HClO, обесцвечивающая красители и убивающая микроорганизмы. HClO разрушает (денатурирует) белки, что приводит к гибели микроорганизмов, поэтому ее используют для обеззараживания воды. В качестве дезинфицирующего, отбеливающего и дегазирующего средства применяется также хлорная (белильная) известь $CaOCl_2$.

Бром. В организме человека бром концентрируется в гипофизе, локализуется преимущественно в железах внутренней секреции Соединения брома усиливают активность коры надпочечников, но угнетают функцию щитовидной железы Центральная нервная система очень чувствительна к бромид-ионам. Ионы брома оказывают успокаивающее действие, поэтому бромидсодержащие препараты используют для лечения нервновозбудимых больных Дозировка препаратов брома зависит от индивидуальной чувствительности и варьируется в пределах от 0,05 до 2,0 г в сутки Бромиды натрия и калия используют при лечении эпилепсии, бромид калия входит в состав знаменитой успокоительной микстуры Бехтерева. Бромид камфоры принимают при неврозах сердца.

Избыток брома в организме может привести к замещению иода на бром в гормонах щитовидной железы, что чревато гипертиреиодизмом. Есть возможность

замещения ионов хлора бромид-ионами, поэтому результатом повышения концентрации бромид-ионов в крови является быстрое выделение почками хлорид-ионов, что крайне нежелательно.

В желудочно-кишечном тракте происходит всасывание бромид-ионов, которые лишь медленно выводятся из организма. Несмотря на то, что токсичность бромид-ионов невысока, они могут накапливаться в различных органах, что приводит к развитию хронического отравления, которое называется бромизмом. Введение большого количества хлорида натрия (до 25 г в сутки) с обильным приемом воды увеличивает скорость выделения бромид-ионов. Таким способом лечат больных при хронических отравлениях бромом.

Иод. В организме человека содержится около 25 мг иода, причем больше половины от общего количества концентрируется в щитовидной железе. Важность иода для жизнедеятельности человека настолько велика, что его безоговорочно относят к числу незаменимых биогенных элементов. В процессах обмена веществ соединения иода играют исключительно важную роль, поскольку влияют на синтез некоторых белков, жиров, гормонов.

В плазме крови содержится в 25 раз меньше иода, чем в щитовидной железе, где иод находится преимущественно в виде МОС, входящих в состав гормонов (только 1% приходится на иодид-ион).

О заболевании, впоследствии названном базедовой болезнью, упоминается еще в древних китайских книгах, в Ветхом Завете и в индийских Ведах. В то время таким больным прописывали принимать внутрь водную суспензию золы сожженных морских губок, в которых содержался иод. Недостаток иода вызывает серьезные нарушения обмена веществ, способствует развитию базедовой болезни, возникновению эндемического зоба. Иод необходим для синтеза тироксина — гормона щитовидной железы, а также для создания фагоцитов, которые выполняют роль патрульных клеток в крови, уничтожают «мусор» и чужеродные тела в клетках.

Организму человека требуется ничтожно малое количество иода: всего 2—4 мкг на 1 кг массы тела (в среднем). Часть иода не выводится из организма и используется повторно. Детям и подросткам требуется иода больше, чем взрослым

Количество иода в растениях зависит от содержания этого элемента в почве и от способности данного вида растения концентрировать его: в 1 кг овощей содержится 20—30 мкг иода, в 1 кг зерна — около 30 мкг, в 1 л молока — около 35 мкг, в 1 кг сырых яиц, животных жиров — 35 мкг, в 1 кг рыбы — от 100 до 200 мкг иода Больше всего иода в природной воде, хотя в различных водах его содержание сильно колеблется.

В необработанной каменной соли содержатся все необходимые для жизни микроэлементы, включая иод, однако в очищенной (выпаренной, вываренной) соли типа «экстра» иод уже не обнаруживается.

Богаты иодом Балтийское и Черное моря, поэтому людям с заболеванием щитовидной железы полезно купание и пребывание на балтийских и черноморских пляжах. Следует только учесть, что под воздействием прямых солнечных лучей возможно провоцирование роста щитовидной железы.

В организм человека иод поступает с пищей, водой и воздухом (морские аэрозоли). Всасываясь, иод оказывает влияние на обмен веществ — усиливает окислительные процессы и функции щитовидной железы. Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением ее способности накопления иодид-ионов, а также с недостатком иода в пище (эндемический зоб).

Иодид калия применяют как при лечении эндемического зоба, так и при повышенной активности щитовидной железы (гипертиреозе). При эндемическом зобе введение в организм больного иодид-ионов приводит к повышению количества синтезируемых гормонов, в то время как при гипертиреозе введение иодид-ионов тормозит иодирование тирозина иодом.

Иодиды натрия и калия используют как отхаркивающие средства при воспалительных заболеваниях дыхательных путей. Иодид калия назначают при мастопатии

молочной железы и новообразованиях в железах внутренней секреции. Применяют иод также при лечении атеросклероза, сифилиса, при хронических отравлениях ртутью и свинцом. Радиоактивные изотопы иода используют при диагностике и для лечения заболеваний щитовидной железы.

Наружно иод применяют в виде спиртовых растворов или водного настоя как обеззараживающее, рассасывающее и прижигающее средство при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, небольших ранениях кожи, а также в хирургической практике для дезинфекции рук хирурга и операционного поля.

Рекомендуется использовать в пищу морскую капусту, которая концентрирует соли иода из морской воды. Выпускается поваренная соль с добавками солей иода с целью восполнить недостаток иода в пище и в воде, потребляемых городскими жителями.

При длительном применении иода может появиться повышенная чувствительность к нему и может развиться «иодизм» (насморк, крапивница, отек лица, слюнотечение, угревидная сыпь и т. д.); все эти проявления исчезают после прекращения приема препаратов иода.

Необходимые для жизни и полезные в медицинском отношении галогены в больших дозах, особенно в молекулярном виде, проявляют свойства отравляющих веществ ввиду их высокой окисляющей активности. Поэтому работа с ними в промышленности и в лаборатории допустима только при строжайшем выполнении правил техники безопасности.

18-Я ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ — БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

18.1. Общая характеристика

18.1.1. Положение в Периодической системе

В 18-ю группу входят гелий $_{2}$He, неон $_{10}$Ne, аргон $_{18}$Ar, криптон $_{36}$Kr, ксенон $_{54}$Xe и радиоактивный радон $_{86}$Rn. Их называют **благородными** (или **инертными**) **газами** из-за малой склонности к образованию соединений (как и Au, Pt называют благородными металлами). Термин «благородный» предпочтительнее, чем «инертный», поскольку отражает малую реакционную способность элементов, а не химическую инертность. Важнейшие характеристики элементов этой группы представлены в табл. 18.1.

18.1.2. Строение электронной оболочки, валентность, основные типы химических соединений

Как видно из табл. 18.1, на внешнем электронном уровне все элементы 18-й группы содержат электронный октет. Одним из следствий завершенности внешней электронной оболочки атомов являются высокие потенциалы ионизации благородных газов, что и обусловливает трудную разрушаемость их электронных оболочек и низкую реакционную способность элементов 18-й группы.

Значения ПИ существенно уменьшаются при переходе от легких благородных газов к тяжелым, что можно объяснить ростом радиуса атомов. При переходе от одного благородного газа к другому в периодах ПС потенциалы ионизации проходят через минимум у ЩЭ и резко возрастают у благородного газа. В связи с этим наблюдается нерегулярность в изменении $ПИ_1$ у элементов каждого периода. Например, во втором периоде имеется «подмаксимум» у Be и «подминимум» у кислорода:

Элемент	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$ПИ_1$, эВ	24,59	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

Максимум $ПИ_1$ в случае Be можно (на качественном уровне) объяснить завершением и поэтому повышенной прочностью электронного уровня $2s^2$, а минимум $ПИ_1$ у кислорода — наложением двух тенденций: повышением прочности наружного электронного уровня с увеличением степени его заполнения и одновременно понижением его прочности вследствие роста межэлек-

Таблица 18.1 **Важнейшие характеристики элементов 18-й группы**

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус $Э^0$, Å	Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Степень окисления*	Энергия перехода $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s^1$, эВ
				$ПИ_1$	$ПИ_2$	$ПИ_3$			
$_2$He	4,002602	$1s^2$	1,22	24,59	54,42		5,50		—
$_{10}$Ne	20,1797	$1s^2 2s^2 2p^6$	1,60	21,56	40,96	63,45	4,84		16,6
$_{18}$Ar	39,948	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	1,92	15,75	27,63	40,74	3,20		11,5
$_{36}$Kr	83,80	$3s^2 3p^6 4s^2 4p^6$	1,98	14,00	24,36	36,95	2,94	0, +2	9,9
$_{54}$Xe	131,29	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	2,18	12,13	21,20	32,13	2,40	0, +2, +4, +6, +8	8,3
$_{86}$Rn	222,018**	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$	2,20	10,75	21,8	29,0	2,06	0, +2, +4, +6, (+8)	6,8

* См. примечание к табл. 11.1

** Атомная масса наиболее стабильного нуклида

тронного отталкивания из-за увеличения числа электронов на наружной оболочке.

Сравнение $ПИ_1$ благородных газов и элементов других групп (на примере 2-го периода ПС) показывает, что уже для аргона, а тем более для его тяжелых аналогов эти значения сопоставимы:

$$ПИ_1 (Ar) < ПИ_1 (F),\ ПИ_1 (Kr) < ПИ_1 (N),\ ПИ_1 (Xe) < ПИ_1 (O),$$
$$ПИ_1 (Rn) < ПИ_1 (C).$$

Американский химик Н. Бартлетт, работавший в университете Британской Колумбии (Канада), получив взаимодействием O_2 и PtF_6 соединение $O_2^+[PtF_6]^-$, обратил внимание на близость значений $ПИ_1$ (O_2) и $ПИ_1$ (Xe): они равны соответственно 12,06 и 12,13 эВ. Он предположил, что PtF_6 может оторвать электрон не только от молекулярного кислорода, но и от атома ксенона. Поставив соответствующий эксперимент, Бартлетт впервые в мире осуществил синтез истинного (до его работ были известны только клатраты благородных газов) химического соединения ксенона и приписал ему состав $Xe^+[PtF_6]^-$. Позднее было показано, что это вещество имеет состав $Xe[PtF_6]_n$, где $1 < n < 2$. После сообщения Бартлетта (1962 г.) о результатах своих исследований интерес к химии благородных газов необычайно возрос, что привело к получению за короткое время большого числа их соединений (табл. 18.2).

18.1.3. Нахождение в природе, изотопный состав

По распространенности большинство благородных газов относятся к числу редких элементов (табл. 18.3). Будучи «четными» элементами, они образуют большое число стабильных (кроме радона) изотопов. Однако содержание отдельных изотопов в плеяде не всегда соразмерно с устойчивостью атомного ядра данного изотопа, так как некоторые изотопы благородных газов, особенно тяжелых элементов, образуются в результате радиоактивных превращений в семействах урана—тория—актиния (см. разд. 3.10.3).

Наиболее распространенные изотопы элементов 18-й группы имеют тип ядра по массе $4n$ в соответствии с геохимическим правилом Оддо (см. разд. 2.1.3). Лишь у самого тяжелого элемента этой группы — радона, не имеющего стабильных нуклидов, наиболее устойчивый из радиоактивных изотопов ^{222}Rn имеет тип ядра по массе $4n+2$ У ксенона изотоп ^{129}Xe, близкий по распространенности (26,4%) к главному, имеет тип ядра по массе $4n+1$, что не противоречит правилу Оддо.

Благородные газы входят в число ~15% элементов ПС, которые не подчиняются геохимическому правилу Гаркинса (см. разд. 2.1.3): хотя эти элементы четные, их кларки меньше, чем у рядом стоящих нечетных элементов. Это связано с малой реакционной способ-

Таблица 18.2 **Основные типы соединений элементов 18-й группы**

Класс соединения	Формула	Элементы, образующие соединение	Характерные свойства
Простые вещества	Э	He—Rn	Бесцветные газы, растворимость в воде увеличивается от He к Rn
Клатраты	$Э \cdot 5{,}75H_2O$ $Э[1,4\text{-}C_6H_4(OH)_2]_3$	Ne—Rn Ar—Xe	Устойчивость растет при переходе сверху вниз по группе
Оксиды	$ЭO_3$	Xe	Кристаллическое вещество, взрывается даже от прикосновения
	$ЭO_4$	Xe	Газ, устойчив только при низкой температуре, легко взрывается
Гидраты оксидов	$H_2ЭO_4$, $H_4ЭO_6$	Xe	Существуют в растворах, сильные окислители
Соли оксокислот	$(ЩЭ)_2ЭO_4$	Xe	Сильные окислители, соли K—Cs растворимы в воде
	$M^n_{4/n}[ЭO_6]$		
Фториды	$ЭF_2$	Kr, Xe	Устойчивость соединения Xe выше, чем Kr, все фториды энергичные фторокислители
	$ЭF_4$, $ЭF_6$	Xe	
Оксофториды	$ЭOF_2$, $ЭO_2F_2$		Кристаллические вещества, быстро гидролизуются Жидкости, быстро гидролизуются
	$ЭOF_4$, $ЭO_3F_2$	Xe	
Комплексные соединения	$[ЭF][MF_6]$ $[Э_2F_3][MF_6]$	Kr, Xe	Устойчивость больше, чем у бинарных фторидов
	$Э[MF_6]_n$ $M_m[ЭF_n]$ $[ЭF_n][MF_6]$ $[Э_2F_{11}][MF_6]$ $[ЭO_nF_m][MF_6]$	Xe	

ностью благородных газов: они не имеют тугоплавких минералов, которые могли бы находиться в земной коре. Вследствие этого элементы 18-й группы являются атмофильными, т. е. сосредоточены в атмосфере (около 1%), где находятся в атомном состоянии. Образовавшись в недрах Земли вследствие радиоактивного распа-

Таблица 18.3. **Распространенность, изотопный состав и содержание в атмосфере элементов 18-й группы**

Элемент	Кларк, % (мас.)	Место по распространенности	Изотопный состав		Содержание в атмосфере, % (об.)
			Число стабильных изотопов	Главный изотоп, тип ядра по массе (% в плеяде природных изотопов)	
He	$1 \cdot 10^{-6}$	80	2	^{4}He, тип $4n$ (99,999863%)	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
Ne	$5 \cdot 10^{-7}$	81	3	^{20}Ne, тип $4n$ (90,48%)	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Ar	$4 \cdot 10^{-4}$	54	3	^{40}Ar, тип $4n$ (99,60%)	$9{,}3 \cdot 10^{-1}$
Kr	$2 \cdot 10^{-8}$	83	6	^{84}Kr, тип $4n$ (57,0%)	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Xe	$3 \cdot 10^{-9}$	84	9	^{132}Xe, тип $4n$ (26,9%)	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$
Rn	$1 \cdot 10^{-15}$	Одно из последних	—	—	Практически отсутствует

да урана и тория (α-частицы — ядра атомов гелия) гелий выносится на поверхность термальными водами по трещинам в горных породах и, как самый легкий компонент воздуха, накапливается в верхних слоях атмосферы. Содержится он и в природном газе. Гелий в огромных количествах присутствует на Солнце и других звездах. По распространенности в космосе это второй элемент после водорода.

Следует отметить, что при работе ядерных реакторов в качестве продуктов деления урана («осколки») получаются радиоактивные изотопы, в частности радионуклиды Xe, служащие началом цепочек радиоактивного распада (см. разд. 3.15):

$$^{138}_{54}\mathrm{Xe} \xrightarrow{\beta^-} {}^{138}_{55}\mathrm{Cs} \xrightarrow{\beta^-} {}^{138}_{56}\mathrm{Ba},$$

$T_{1/2}$ ..... 17 мин 32 мин стабилен

$$^{139}_{54}\mathrm{Xe} \xrightarrow{\beta^-} {}^{139}_{55}\mathrm{Cs} \xrightarrow{\beta^-} {}^{139}_{56}\mathrm{Ba} \xrightarrow{\beta^-} {}^{139}_{57}\mathrm{La},$$

$T_{1/2}$ ..... 41 с 7 мин 85 мин стабилен

$$^{140}_{54}\mathrm{Xe} \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{55}\mathrm{Cs} \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{56}\mathrm{Ba} \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{57}\mathrm{La} \xrightarrow{\beta^-} {}^{140}_{58}\mathrm{Ce}.$$

$T_{1/2}$ ..... 16 с короткоживущий изотоп 12,8 сут 40 ч стабилен

В результате K-захвата, характерного для нуклида ^{40}K ($^{40}_{19}\mathrm{K} + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \gamma$), образуется изотоп ^{40}Ar, что объясняет аномально высокое содержание в природной плеяде аргона нуклида ^{40}Ar (см. табл. 18.3): содержание ^{36}Ar = 0,337%, ^{38}Ar = 0,063%, а ^{40}Ar = 99,6%. Это

причина одной из известных «аномалий» в ПС: атомная масса аргона несколько больше, чем у калия, следующего за ним по атомному номеру.

18.1.4. Краткие исторические сведения

Открытие благородных газов было затруднено из-за малого содержания этих элементов в природе и их химической пассивности.

Первыми были обнаружены **аргон и гелий.** Открытие **аргона** — результат высокой точности физико-химических определений. Английский физик Дж. У Рэлей выполнял точные определения атомных масс кислорода, водорода, азота Азот он получал двумя путями: пропусканием сухого, освобожденного от CO_2 воздуха, над раскаленной медью и термическим разложением нитрита аммония. В первом случае азот воздуха освобождался от кислорода, который связывался медью:

$$2Cu + O_2 = 2CuO.$$

Во втором — получался азот, легко поддающийся высушиванию:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Рэлей обнаружил (1892 г.), что плотность азота, выделенного из воздуха, на 0,0016 г/л (0,13%) больше плотности азота, полученного из NH_4NO_2. Эта разница превышала погрешность эксперимента. Объяснил эту разницу английский химик У. Рамзай, предположивший наличие в атмосферном азоте примесей более тяжелых газов. Ученый принял во внимание опыт Г. Кавендиша (Англия), который еще в 1784 г., пропуская электрические искры через обогащенный кислородом воздух, пытался превратить весь содержащийся там азот в оксиды, которые затем поглощались щелочью. Кавендиш нашел, что некоторая часть воздуха не вступает в реакцию с кислородом и щелочью не поглощается. Полученные результаты тогда не были объяснены Рамзай и Рэлей повторили (1894 г.) опыт Кавендиша и, исследовав пузырек нерастворившегося газа, обнаружили в нем новый, химически инертный элемент. Название его было составлено из греческой отрицательной приставки «а» и слова «эргон» — «дело», «деятельность». Отсюда «аргон» — «недеятельный», «вялый», «ленивый».

Сообщение Рэлея и Рамзая было неожиданным для научной общественности и вызвало всеобщее недоверие Однако за открытием аргона последовала серия исследований, приведших к обнаружению других благородных газов.

Еще в 1868 г французский астроном П. Ж. С. Жансен зафиксировал в спектре Солнца яркую желтую линию, обозначенную им D_3, которая не совпадала с желтой линией D натрия. Одновременно с ним эту же линию в спектре Солнца обнаружил английский астроном Дж. Н. Локьер, отнесший ее к неизвестному элементу, который он решил назвать **гелием** (от греческого «гелиос» — «солнце»).

Затем новая желтая линия была обнаружена другими учеными в спектрах «земных» веществ: в газах из кратера Везувия и в газообразных продуктах взаимодействия концентрированной серной кислоты с урансодержащими минералами. В 1895 г Рамзай нашел в газах, выделяющихся при кислотной обработке минерала клевеита, азот, аргон и неизвестный газ, дающий ярко-желтую спектральную линию. Рамзай установил, что этот газ химически инертен, как и аргон. Гелий идентифицировали спектроскопически английские ученые У. Крукс и Локьер, которым Рамзай прислал пробу газа на исследование.

Используя метод Менделеева, Рамзай решил определить место аргона и гелия в Периодической системе, для чего разместил новые элементы в ПС в порядке возрастания атомных масс. Оказалось, что между He и Ar остается пустая клетка. Ниже (между Br и Rb) и еще ниже (между I и Cs) также имелись пустые места. Рамзай предположил (1897 г), что благородные газы составляют особую группу

Д. И Менделеев поместил их в отдельной группе ПС, получившей название «нулевой»

В 1898 г. Рамзай со своим ассистентом М. Траверсом спектроскопически обнаружил в пробе аргона один из предсказанных им газов, а затем выделил его в чистом виде путем фракционного испарения жидкого воздуха. Пришлось переработать тонны жидкого воздуха, чтобы получить весомые количества неизвестного газа. В память об этих трудностях новый элемент и был назван **криптоном** от греческого «криптос» — «секретный», «скрытный».

Неон был открыт также Рамзаем и Траверсом через несколько дней после обнаружения криптона· в спектре первых пузырьков газа, образующегося при испарении жидкого аргона, присутствовали линии, принадлежащие новому элементу Название «неон» происходит от греческого «неос» — «новый».

В том же 1898 г. Рамзаем и Траверсом также в результате фракционирования жидкого воздуха в качестве примеси к криптону был открыт элемент **ксенон**, название которого происходит от греческого «ксенос» — «чужой», «странный», «необычный», «неслыханный».

При изучении ионизации воздуха радиоактивными веществами М. Склодовская-Кюри и П. Кюри заметили, что тела, находящиеся вблизи источника радиоактивности, приобретают радиоактивные свойства, которые сохраняются некоторое время после удаления радиоактивного препарата. Английский ученый Э Резерфорд и другие исследователи в 1899—1900 гг. пытались объяснить это явление тем, что радиоактивное тело образует некоторое радиоактивное истечение, или **эманацию** (от латинских «эманарэ» — «истекать» и «эманатио»— «истечение»), пропитывающее окружающие тела. Однако оказалось, что это явление свойственно не только препаратам радия, но и препаратам тория и актиния. Обнаружилось также, что эманация способна вызывать фосфоресценцию некоторых веществ, например, сульфида цинка.

Вскоре Резерфорду и Ф. Содди (Англия) удалось доказать, что эманация — это газообразное вещество, которое подчиняется закону Бойля, при охлаждении переходит в жидкое состояние и имеет химические свойства, характерные для благородных газов Название «эманация» предложено Резерфордом, обнаружившим, что ее образование из радия сопровождается выделением гелия ($_{88}Ra \rightarrow {}_{86}Rn + {}_{2}He$). Позже это название было изменено на «эманация радия», чтобы отличить от эманаций тория и актиния, которые в дальнейшем оказались изотопами эманации радия. В 1911 г. Рамзай дал эманации радия новое название «нитон» от латинского «нитенс» — «блестящий», «светящийся», чтобы подчеркнуть свойство радиоактивного газа вызывать фосфоресценцию некоторых веществ. Позже было принято название **радон** — производное от слова «радий». Эманации тория и актиния (изотопы радона) стали именовать **торопом** и **актипоном**.

История открытия благородных газов весьма поучительна — она показывает важность сочетания химических и физических методов исследования, а также необходимость точной оценки погрешности эксперимента. В то же время она показывает, что простыми методами можно достичь результатов, имеющих принципиальное значение для развития науки

18.2. Простые вещества

Простые вещества элементов 18-й группы при нормальных условиях являются *одноатомными газами* без цвета и запаха. Одноатомность молекул благородных газов отличает их от молекул других известных газообразных простых веществ — галогенов, кислорода, азота, водорода. Это объясняется тем, что на связывающих и разрыхляющих орбиталях гипотетических двухатомных молекул благородных газов ($Э_2$) находилось бы одинаковое число электро-

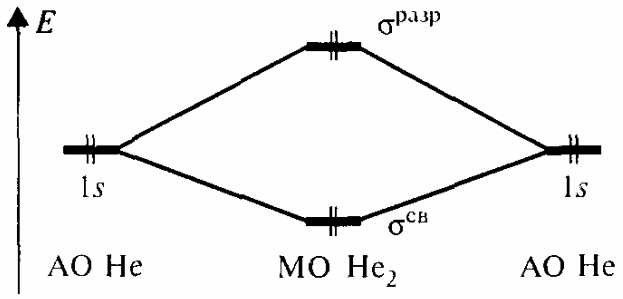


Рис. 18.1. Энергетическая диаграмма МО гипотетической молекулы He_2

нов, и, следовательно, порядок связи был бы равен нулю (рис. 18.1, см. также МО молекулы H_2, разд. 1.2.1).

Диаграмма МО делает понятным, почему возможно существование молекулярных ионов HeH^+ и He_2^+ (см. разд. 18.5), кратность связи в которых равна 1 и 0,5 соответственно.

Физические свойства благородных газов (табл. 18.4) закономерно изменяются с ростом их атомного номера (и атомного радиуса). Более высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$ имеют тяжелые благородные газы.

Таблица 18.4. **Физические свойства благородных газов**

Элемент	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм	Плотность, г/дм^3	
					при 0 °C и 1 атм	при $T_{кип}$
He	−272,2 (26 атм)	−268,9	−268	2,26	0,178	0,126
Ne	−248,6	−245,9	−229	26,19	0,900	1,20
Ar	−189,4	−185,8	−122	48,3	1,784	1,40
Kr	−157,3	−153,3	−63	54,3	3,749	2,60
Xe	−111,9	−108,1	−17	57,64	5,897	3,06
Rn	−71,0	−61,9	104	65	9,73	4,40

Элемент	Растворимость при 20 °C и 1 атм, см^3/кг H_2O	Коэффициент поляризуемости, $\alpha \cdot 10^{24}$, мл	Свечение в разряде
He	8,61	0,23	Желтое
Ne	10,5	0,38	Оранжевое
Ar	33,6	1,57	Красное
Kr	59,4	2,70	Зелено-фиолетовое
Xe	108,1	4,05	Фиолетовое
Rn	230	5,42	Белое

При переходе от легких к тяжелым аналогам увеличивается растворимость благородных газов в воде. Эти закономерности в изменении свойств определяются увеличением деформируемости электронной оболочки элементов по мере роста их радиуса и числа электронных слоев. Указанные в табл. 18.4 значения коэффициентов поляризуемости изменяются симбатно с другими величинами, приведенными там же. Это позволяет говорить об уменьшении «инертности» благородных газов по мере увеличения их атомного номера: несмотря на завершенность внешнего электронного слоя (октета), для тяжелых элементов этой группы характерно возрастание межатомного взаимодействия (рост $T_{пл}$ и $T_{кип}$), а также некоторое увеличение растворимости в воде, которое свидетельствует о росте взаимодействия с водой.

Особое место среди благородных газов занимает самый легкий из них — гелий, его температура плавления (даже при высоком давлении) весьма близка к абсолютному нулю. Это связано с предельной жесткостью (максимальным «благородством») электронной оболочки гелия $1s^2$. Практически полное отсутствие взаимодействия между атомами Не объясняет и тот факт, что при обычной температуре расширяющийся гелий не охлаждается, а нагревается. Только ниже −250 °С для гелия наблюдается *нормальный эффект Джоуля—Томсона* (охлаждение газа при его расширении). В связи с этим гелий сжижают и переводят в твердое состояние, применяя охлаждение жидким водородом ($T_{кип}$ = −252,6 °С). Твердый гелий устойчив только при давлении выше 25 атм.

У жидкого гелия имеются два состояния: He I, который проявляет свойства обычной жидкости (устойчив выше 2,19 К), и He II, существующий ниже 2,19 К. Жидкий He II — единственная из жидкостей, которая не затвердевает под давлением своих паров при температуре, близкой к 0 К. Теплопроводность He II во много десятков раз выше, чем у меди. Поэтому на стенках сосуда не образуются характерные для кипящей жидкости пузырьки газа Испаряется He II только с поверхности.

He II практически не имеет вязкости (она в ~10^5 раз меньше вязкости газообразного водорода). Поэтому он легко и быстро течет через щели и капилляры, вытекает по стенкам сосуда, не испытывая трения (**«сверхтекучесть»**) Именно сверхтекучесть является причиной образования пленок He II толщиной до 2 микрон, распространяющихся на поверхности твердых тел с большой скоростью (до 20 см/с) и способствующих вытеканию гелия из сосудов-хранилищ. Это явление было открыто советским физиком П. Л. Капицей в 1938 г., а теория сверхтекучести создана в 1941—1944 гг. советским ученым Л. Д. Ландау, который рассматривал сверхтекучий гелий как единственную из известных «квантовую» жидкость с присущим ей одной набором энергетических уровней. Аномальная текучесть возникает из-за двойственного энергетического состояния атомов гелия: He II состоит как бы из двух жидкостей (α и β), которые принципиально неразделимы, но движутся независимо друг от друга без взаимодействия (трения) При этом α-жидкость содержит в себе «все тепло» He II и движется обычным образом. В β-жидкости отсутствует тепловое движение, она как бы находится строго при 0 К

Изучено кристаллическое состояние всех благородных газов, кроме радона. Их структура обычно — кубическая плотнейшая упаковка. Связи между атомами осуществляются дисперсионны-

ми силами. Существуют также кристаллические модификации He, Ne, Kr и Xe со структурой типа гексагональной плотнейшей упаковки.

Интересно, что изотопный состав гелия сильно влияет на структурные параметры, которые для ^{3}He и ^{4}He отличаются приблизительно на 0,15 Å. Это один из немногих случаев, когда различия в физических свойствах изотопов сильно сказываются на характеристиках элемента. Сильнее всего изотопный состав влияет на физические и химические свойства соединений у предшественника гелия по ПС — самого легкого элемента водорода (см. разд. 1.1.3).

Несмотря на стабильность электронных оболочек, атомную структуру благородных газов можно преобразовать в металлоподобную, где взаимодействие между атомами будет существенным. Принцип, используемый при такой перестройке, аналогичен упомянутому при обсуждении металлоподобных водорода, азота и иода. Среди благородных газов проще всего получить металлоподобный ксенон — его электронная структура легче, чем у других элементов 18-й группы (за исключением Rn), подвергается модифицированию. Превращение твердого Xe с атомной (молекулярного типа) структурой, обладающего свойствами изолятора, в металлоподобное вещество со свойствами электрического проводника по оценке происходит при 500 000 атм.

Для проверки теоретических расчетов в камеру сверхвысокого давления, изготовленную из поликристаллического алмаза, охлажденную до температуры ниже −111,9 °C ($T_{пл}$ Xe), по подогреваемому капилляру вводили Xe. Твердый Xe обычной структуры заполнял камеру В камере создавали сверхвысокое давление и продолжали охлаждение системы Электрическое сопротивление резко понижалось, так как Xe переходил в металлическое состояние. При температуре, близкой к $T_{пл}$ жидкого He (−269 °C), Xe начинал проявлять свойства сверхпроводника Этот эксперимент доказал, таким образом, что Xe может иметь структуру, характерную для металлов, т. е. структуру с весьма сильным межатомным взаимодействием. Однако металлоподобный ксенон устойчив только при низкой температуре и очень высоком давлении

Ионизация атомов благородных газов происходит, когда на электроды разрядных трубок, содержащих благородные газы, подают высокое напряжение. При этом наблюдается свечение благородных газов (см. табл. 18.4).

Химические свойства благородных газов стали систематически изучаться лишь после обнаружения их «истинных» соединений (см. разд. 18.1.2).

Непосредственно с тяжелыми инертными газами (Kr, Xe, Rn) реагирует лишь фтор, образуя при этом фториды, состав которых зависит от условий эксперимента. Благородные газы взаимодействуют с водой, давая гидраты постоянного состава, имеющие клатратное строение В высокотемпературной плазме получены соединения всех благородных газов с рядом элементов (фтором, водородом и др.), правда, в чрезвычайно малых количествах, так что

идентифицировать их удалось только методами масс-спектрометрии и оптической спектроскопии.

Промышленными источниками благородных газов являются воздух, горные породы и природные газы. **Гелий** получают главным образом из газовой смеси, поступающей из недр Земли. При пропускании газов через поглотители из активированного угля, охлаждаемые жидким воздухом, гелий, в отличие от других составляющих газовой смеси, не сорбируется, а неон, если он в этой смеси присутствует, сорбируется плохо. Дальнейшую очистку гелия от других благородных газов проводят при охлаждении твердым водородом.

Остальные благородные газы, кроме Rn, выделяют методом фракционной дистилляции жидкого воздуха. Источником **радона** служат препараты урана, радия и других радиоактивных элементов. Для его получения через водные растворы солей радия продувают воздух, который захватывает присутствующий в растворе радон. Отделяют радон от воздуха охлаждением смеси газов твердым CO_2 или пропусканием через поглотитель из активированного угля: в первом случае радон конденсируется, во втором — адсорбируется.

Благородные газы **используют** для создания инертной атмосферы в ходе химического промышленного и лабораторного синтеза, если необходимо исключить процессы окисления (например, при литье металлов). С той же целью благородными газами (Kr и Xe) заполняют баллоны ламп накаливания — срок работы таких ламп удлиняется. Гелий применяют как охлаждающую жидкость в ЯМР-исследованиях, при электродуговой сварке, для заполнения метеорологических зондов, как газ для кессонов (гелий меньше растворим в плазме крови, чем азот). Благородными газами заполняют рекламные разрядные трубки. Благородные газы используют при консервировании продуктов. В лечебных целях применяют воды, содержащие радон (так называемые радоновые ванны)

18.3. Сложные соединения элементов 18-й группы

Первыми из соединений благородных газов были обнаружены их гидраты клатратного типа. С них мы и начнем рассмотрение гетероатомных соединений, а потом рассмотрим «истинные» соединения элементов 18-й группы с кислородом и фтором

Сейчас известны химические соединения тяжелых благородных газов: криптона, ксенона и радона. Наиболее многочисленными должны быть соединения радона, но их получению и исследованию мешает α-распад этого элемента, сопровождающийся большим выделением энергии, разрушающей соединения уже в процессе их изучения. Поэтому данных о них мало. Теоретически предсказано существование соединений аргона, но до сих пор они не получены.

Большой вклад в разработку химии благородных газов внесли советские ученые под руководством академика В. А. Легасова, трудами которых были внедрены в промышленность уникальные установки, позволяющие получать в промышленных масштабах фториды ксенона и криптона, а также ряд других соединений ксенона.

18.3.1. Клатраты благородных газов

Еще в 1939 г. Б. А. Никитин установил, что благородные газы образуют гидраты постоянного состава: $Ar \cdot 5{,}5H_2O$ (0°С, 105 атм); $Kr \cdot 5H_2O$ (0 °С, 14,5 атм). По структуре они сходны с гидратом $SO_2 \cdot 6H_2O$, имеющим клатратное строение: молекулы SO_2 располагаются в пустотах и каналах структуры льда. Хотя химическая связь между матрицей («хозяином») и распределяющимся веществом («гостем») в клатратных соединениях обычно слаба, все же образование благородными газами гидратов свидетельствует об их способности к химическому взаимодействию. Интересно, что тяжелые благородные газы в опытах Никитина образовывали более прочные соединения, чем легкие, что установили при исследовании распределения благородных газов между твердым $SO_2 \cdot 6H_2O$ и газом. Оказалось, что при −105 °С до 50% Ar из газовой фазы переходит в $SO_2 \cdot 6H_2O$, вытесняя SO_2; при −40 °С в твердую фазу переходило уже >97% Ar. В тех же условиях более легкий инертный газ неон только на 3,5% переходил в клатрат, а гелий таким путем перевести в твердую фазу вообще не удалось. Коэффициенты распределения D благородных газов между $SO_2 \cdot 6H_2O$ и газом существенно различались:

Элемент	Rn	Ar	Ne
D	0,57	0,0078	0,00004

В соответствии со значениями D радон при взаимодействии с водой преимущественно переходит в твердую фазу, а Ar и Ne остаются в газе; в других опытах были отделены друг от друга и Ar с Ne. Давления пара над кристаллогидратами благородных газов состава $Э \cdot 5{,}75H_2O$, или $[Э_8(H_2O)_{46}]$, при прочих равных условиях также существенно различаются:

Клатрат	$Ar \cdot 5{,}75H_2O$	$Kr \cdot 5{,}75H_2O$	$Xe \cdot 5{,}75H_2O$	$Rn \cdot 5{,}75H_2O$
Давление пара при 0 °С, атм	98	14,5	1,15	0,4

Падение давления над $Э \cdot 5{,}75H_2O$ в ряду Ar—Rn указывает, как и данные, приведенные выше, на бóльшую прочность гидратов тяжелых благородных газов. По-видимому, этот эффект связан с различием в поляризуемости атомов Э. Однако не исключено, что на устойчивость клатратов существенно влияют и размеры атомов благородных газов: атомы легких Ne, Ar слишком «свободно» входят

в пустоты структуры льда, в отличие от тяжелых Kr, Xe, Rn, большие атомы которых «плотно» входят и прочно ею удерживаются.

Позднее было найдено, что при кристаллизации гидрохинона 1,4-$C_6H_4(OH)_2$ из водного раствора в присутствии благородного газа под давлением 10—40 атм образуются клатраты аргона, криптона и ксенона состава Э[1,4-$C_6H_4(OH)_2]_3$, обладающие значительной устойчивостью, возрастающей в ряду Ar—Xe В полости, образованные молекулами гидрохинона, входят молекулы благородного газа, которые удерживаются там только силами Ван-дер-Ваальса. Разрушаются эти клатраты при растворении или плавлении.

Известны и другие соединения этого типа, например, клатраты с толуолом Rn · $2C_6H_5CH_3$, фенолом Э · $3C_6H_5OH$, где Э = Xe и Rn, и Э · $4C_6H_5OH$, где Э = Ar, Kr, *пара*-хлорфенолом Rn · $3ClC_6H_4OH$. Клатраты Ar, Kr и Xe с фенолом впервые синтезированы при взаимодействии газов с кристаллическим фенолом. Соединения Kr и Xe с фенолом образуются также в расплаве фенола.

Клатраты **используют** для хранения благородных газов.

Получение клатратных соединений благородных газов представляет существенный интерес как для теории, так и для практики, но все же образование ассоциатов типа Э · nL нельзя считать проявлением настоящей химической активности.

18.3.2. Кислородные соединения и соли кислородсодержащих кислот

Среди кислородных соединений благородных газов получены и охарактеризованы лишь производные ксенона.

18.3.2.1. Степень окисления +8

Тетраоксид ксенона XeO_4 — светло-желтый взрывчатый газ. Его молекула имеет тетраэдрическое строение. XeO_4 при 0 °С распадается по реакции

$$3XeO_4 = 2XeO_3 + Xe\uparrow + 3O_2\uparrow.$$

При действии воды на XeO_4 образуется **перксеноновая (гексаоксоксеноновая) кислота H_4XeO_6**, более сильная, чем оксокислоты соседей ксенона по периоду — иода и теллура в высших степенях окисления H_5IO_6 и H_6TeO_6 (см. разд. 17.3.1.2 и 16.3.2.1): K_a^{I} (H_4XeO_6) = 10^{-2}, K_a^{II} (H_4XeO_6) = 10^{-6}, K_a^{III} (H_4XeO_6) = 10^{-11}, в то время как K_a^{II} (H_5IO_6) = $4{,}9 \cdot 10^{-9}$, K_a^{II} (H_6TeO_6) = 10^{-11}. Простое объяснение этого факта — большее число в молекуле H_4XeO_6 атомов кислорода, не связанных с атомом водорода. Перксеноновая

кислота в индивидуальном состоянии не выделена: она разлагается с выделением кислорода:

$$2H_3XeO_6^- = 2HXeO_4^- + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Тем не менее получены ее соли — **перксенаты** состава $Na_3HXeO_6 \cdot H_2O$, $(ЩЭ)_4XeO_6$, $(ЩЗЭ)_2XeO_6$ и др. Соли калия, рубидия и цезия растворимы в воде, в то время как производные лития, натрия, бария, а также серебра, цинка, свинца, лантана и тория не растворимы. Среди солей ЩЭ наименее устойчиво производное лития (сильное поляризующее действие катиона Li^+ на анион XeO_6^{4-}). Структурный анализ показал, что перксенат-анионы в кристаллогидратах $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ и $K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$ имеют октаэдрическое строение, расстояние Xe—O равно 1,86 Å. При нагревании перксенаты разлагаются, например:

$$Li_4XeO_6 = 2Li_2O + Xe\uparrow + 2O_2\uparrow.$$

Кислородные соединения Xe^{VIII} являются очень сильными окислителями, в частности, они переводят Mn^{2+} в MnO_4^-, а IO_3^- в IO_4^-. Высокую окислительную активность Xe^{VIII} подтверждают **диаграммы Латимера**:

$$pH = 0:\ H_4XeO_6 \xrightarrow{+(2,3-3,0)\ В} XeO_3 \xrightarrow{+1,8\ В} Xe,$$

$$pH = 14:\ HXeO_6^{3-} \xrightarrow{+0,9\ В} HXeO_4^- \xrightarrow{+0,9\ В} Xe.$$

Как и другие кислородсодержащие соединения, например, галогенов (см. разд. 17.3.1.2), в кислой среде производные Xe^{VIII} проявляют более сильные окислительные свойства, чем в щелочной.

Тетраоксид ксенона получают взаимодействием концентрированной серной кислоты и перксената бария (−5 °C):

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4\downarrow + XeO_4\uparrow + 2H_2O.$$

Перксенаты $(ЩЭ)_3HXeO_6$ и $(ЩЭ)_4XeO_6$ синтезируют действием озона на щелочные растворы XeO_3, гидролизом XeF_6 в растворе щелочей или при диспропорционировании XeO_3 в щелочной среде:

$$3XeO_3 + 12NaOH + O_3 = 3Na_4XeO_6 + 6H_2O,$$

$$2XeF_6 + 16NaOH = Na_4XeO_6 + 12NaF + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 8H_2O,$$

$$2XeO_3 + 4NaOH = Na_4XeO_6 + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

18.3.2.2. Степень окисления +6

Триоксид ксенона XeO_3 — бесцветные кристаллы, чрезвычайно взрывчаты (взрыв происходит уже при массе $XeO_3 > 20$ мг). Молекула XeO_3 — тригональная пирамида. Растворяется в воде с образованием **ксеноновой кислоты H_2XeO_4**, не выделенной в индивидуальном состоянии. В растворах происходит ее медленное диспропорционирование:

$$2HXeO_4^- + H^+ = H_3XeO_6^- + Xe + O_2.$$

Удалось выделить кислые **ксенаты ЩЭ** состава **(ЩЭ)$HXeO_4$** (где ЩЭ = Na—Cs) — бесцветные кристаллы, устойчивые до 150—160 °С, взрывающиеся при детонации и медленно разлагающиеся при стоянии их водных растворов. Известны также средние ксенаты **$(ЩЭ)_2XeO_4$** и плохо растворимый **Ba_3XeO_6**, разлагающийся выше 250 °С.

Все кислородсодержащие соединения ксенона(VI) являются сильными окислителями, особенно в кислой среде, например

$$5XeO_3 + 6MnSO_4 + 9H_2O = 5Xe + 6HMnO_4 + 6H_2SO_4,$$

$$XeO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Xe + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Тем не менее, как уже отмечалось в предыдущем разделе, триоксид ксенона можно окислить озоном до Xe^{VIII}, т. е. по отношению к еще более сильным окислителям он проявляет свойства восстановителя.

Триоксид ксенона получают гидролизом XeF_4 и XeF_6 при сильном охлаждении:

$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF,$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF.$$

Образовавшуюся HF отделяют в виде MgF_2, вводя в раствор MgO. Полученный таким образом раствор XeO_3 упаривают при комнатной температуре, поскольку уже при 70 °С триоксид ксенона разлагается.

Ксенаты образуются при действии щелочей на водный раствор XeO_3. Выделяют их осторожным упариванием полученных растворов.

18.3.2.3. Степени окисления +4 и +2

В литературе есть данные, что при гидролизе XeF_4, наряду с H_2XeO_4, образуется бесцветный кристаллический **гидроксид ксе-**

нона(IV) $Xe(OH)_4$, $T_{пл}$ = 90 °C, $T_{кип}$ = 115 °C, способный взрываться.

Из соединений ксенона(II) известны **нитрат $Xe(NO_3)_2$**, разлагающийся при −70 °C, **трифторацетат $Xe(CF_3COO)_2$**, устойчивый до 20 °C (связь ксенона с двумя атомами кислорода трифторацетатных остатков линейна), и **перхлорат $Xe(ClO_4)_2$**.

18.3.3. Галогениды и оксогалогениды

«Предшественниками» всех соединений благородных газов являются их фториды. Других галогенидов для благородных газов не получено. Известен только бесцветный кристаллический **дихлорид ксенона $XeCl_2$**, разлагающийся при 80 °C. Его получили обработкой CCl_4 дифторидом ксенона при УФ-облучении в условиях сильного охлаждения.

18.3.3.1 Фториды ксенона

Фториды ксенона при комнатной температуре — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся при относительно низкой температуре: $T_{пл}$ **XeF_2** = 140 °C, $T_{пл}$ **XeF_4** = 117 °C, $T_{пл}$ **XeF_6** = 49 °C. Они легко летучи: $T_{кип}$ XeF_2 = 338 °C, $T_{кип}$ XeF_6 = 75 °C; XeF_4 сублимируется уже при комнатной температуре.

Выделено также молекулярное соединение **$XeF_2 \cdot XeF_4$**, плавящееся при 107 °C, в котором имеется равное число молекул обоих фторидов того же строения, что и в индивидуальных соединениях.

Фториды ксенона — относительно устойчивы. Они могут долго храниться в никелевых, медных и тефлоновых сосудах, но диспропорционируют при нагревании. Например, уже при 350 °C XeF_2 превращается в ксенон и XeF_4, который в свою очередь тоже может распадаться (на ксенон и гексафторид).

Дифторид ксенона растворим в неводных растворителях: BrF_3, IF_5, жидких HF и SO_2. Так, в 1000 г IF_5 растворяется 1538 г XeF_2. При этом образуется молекулярное соединение $XeF_2 \cdot IF_5$.

В аммиаке XeF_2 нерастворим, ацетонитрил CH_3CN и тетрахлорид углерода CCl_4 окисляются дифторидом ксенона при температуре кипения этих растворителей.

Дифторид ксенона хорошо растворяется в воде, но эти растворы неустойчивы:

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + 4HF + O_2.$$

Водные растворы дифторида ксенона имеют высокую окислительную активность: E^0 (XeF_2/Xe) в кислой среде ($XeF_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows Xe_г + 2HF_{водн}$) равен 2,64В. Поэтому, в частности, в водных растворах удалось окислить BrO_3^--ион и синтезировать пербромaты типа $RbBrO_4$. В щелочных средах XeF_2 окисляет Np^V до

Np^{VI} и Np^{VII}. В твердофазной системе XeF_2 окисляет до степени окисления +4 Ce, Pr, Tb с образованием тетрафторидов $(РЗЭ)F_4$, а более широкий круг РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Dy, Tm) — с образованием фторидных комплексов РЗЭ(IV), например состава $Cs_3(РЗЭ)F_7$.

Дифторид ксенона является несколько менее активным фторирующим агентом (фторокислителем), чем молекулярный фтор, по-видимому, вследствие того, что суммарная затрата энергии на сублимацию XeF_2 и разрыв связей Xe—F больше, чем энергетические затраты на атомизацию молекулярного фтора. Кроме того, XeF_2 как окислитель «кинетически пассивен», что, однако, скорее достоинство, чем недостаток. Действительно, при обработке многих органических соединений молекулярным фтором реакция фторокисления идет настолько быстро, что фторирование перестает быть специфичным — происходит исчерпывающее замещение водорода на фтор. Напротив, «мягкое» воздействие с помощью XeF_2 (особенно в присутствии катализаторов) позволяет провести реакцию фторирования таким образом, чтобы только некоторые связи в обрабатываемом соединении были разорваны или произошло замещение атомов водорода на фтор в определенных радикалах фторируемых молекул.

В лабораторных условиях значительно удобнее использовать твердый XeF_2 как фторирующий агент или как фторокислитель, чем газообразный агрессивный F_2. Дифторид ксенона можно дозировать взвешиванием, он хорошо хранится при обычной температуре. «Фторирующей силы» XeF_2 при этом вполне достаточно для получения большинства неорганических и органических фторидов Например, высшие фториды таких элементов-металлов, как Mn, W, Nb, Ta, Sb, Sn, Ti, а также элементов-неметаллов S, P, Te, Si образуются при взаимодействии XeF_2 с соответствующими простыми веществами в интервале от −10 до +30 °C, а нагревание реакционной смеси до 50 °C приводит к взаимодействию XeF_2 с оксидами и солями многих элементов-металлов.

Тетрафторид и **гексафторид ксенона**, как и дифторид, растворимы в безводном жидком фтороводороде. При этом, в отличие от XeF_2 и XeF_4, гексафторид диссоциирует в нем с образованием катиона $[XeF_5]^+$:

$$nXeF_6 + (HF)_n \rightleftarrows n[XeF_5]^+ + n[HF_2]^-.$$

Фториды XeF_4 и XeF_6 активно гидролизуются (см. разд. 18.3.2). Вследствие выделения при гидролизе большого количества тепла при исследовании процесса добавляют воду к охлажденному жидким азотом фториду с последующим медленным нагреванием «замороженной» смеси.

Тетрафторид ксенона — более сильный окислитель, чем дифторид: он окисляет при обычной температуре аммиак, AsF_3,

спирт, ацетонитрил CH_3CN, диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$. Марганец(II) в кислой среде под действием XeF_4 мгновенно превращается в марганец(VII), ртуть окисляется до дифторида, платина — до тетрафторида, а SF_4 — до SF_6. Тетрафторид XeF_4, в отличие от XeF_2, фторирует органические вещества в отсутствие катализатора. При соприкосновении с твердым XeF_4 большинство органических соединений воспламеняется, а часть их взрывается, тогда как XeF_2 существенно более инертен и безопасен.

Гексафторид ксенона *еще более активен, чем* XeF_4. С гексафторидом нельзя работать в стеклянной или кварцевой аппаратуре, так как он реагирует ступенчато с диоксидом кремния, образуя взрывчатый триоксид ксенона:

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4, \quad 2XeOF_4 + SiO_2 = 2XeO_2F_2 + SiF_4,$$

$$2XeO_2F_2 + SiO_2 = 2XeO_3 + SiF_4.$$

Фториды ксенона могут проявлять свойства кислот и оснований Льюиса. С фторидами ЩЭ (основаниями Льюиса) гексафторид образует соединения с комплексными анионами ЩЭ$[XeF_7]$ и $(ЩЭ)_2[XeF_8]$. С сильными же кислотами Льюиса (пентафторидами мышьяка и сурьмы MF_5) фториды ксенона взаимодействуют с переходом в комплексные катионы: $[XeF]^+[MF_6]^-$, $[XeF_5]^+[MF_6]^-$, $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$ и др.

Строение фторидов ксенона вызывало интерес с момента их получения. В парáх и в кристаллическом состоянии **XeF_2 — линейная молекула**, а **XeF_4 — квадрат** (обсуждение геометрии изоэлектронных IF_2^- и IF_4^- см. разд. 17.2 5). Гексафторид ксенона в парáх мономерен, молекула **XeF_6** представляет собой **искаженный октаэдр** (возможные варианты структуры семивершинников типа AX_6E приведены при описании строения IF_7 и IF_6^- в разд. 17.2.5). Фторид XeF_6 существует в четырех кристаллических модификациях, причем с понижением температуры образуются все более сложные структуры (I, II, III, IV), ни одна из которых не содержит дискретных молекул XeF_6:

$$\underset{\text{кубическая}}{IV} \xrightarrow{-180^\circ C} \underset{\text{моноклинная}}{III} \xrightarrow{-25^\circ C} \underset{\text{ромбическая}}{II} \xrightarrow{+10^\circ C} \underset{\text{моноклинная}}{I}.$$

Модификации I—III состоят из тетрамеров. В более сложной по строению модификации IV имеется два вида полимерных фрагментов, образованных за счет связывания квадратно-пирамидальных ионов XeF_5^+ посредством бидентатных ионов F^- (слабые связи Xe—F) в циклические тетрамеры (24 в элементарной ячейке) и гексамеры (8 в элементарной ячейке).

На первый взгляд трудно объяснить причину возникновения химической связи атомов фтора и атомов благородных газов, имеющих полностью завершенную 8-электронную оболочку Проще

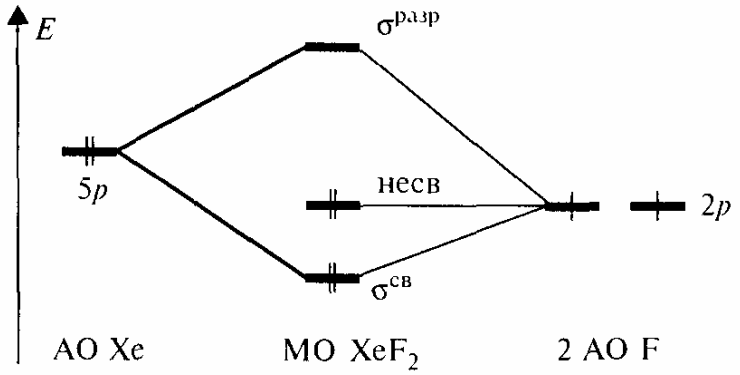


Рис. 18.2. Энергетическая диаграмма МО XeF_2

всего было бы представить, что фтор, обладающий максимальной электроотрицательностью среди элементов ПС, все же способен разрушить замкнутую электронную оболочку, например, ксенона, и «отобрать» у Xe один электрон, т. е. образовать химическую связь ионной природы: $Xe^+—F^-$. Однако расчет показывает, что перенос электронов с ксенона на атомы фтора происходит в незначительной степени. Поэтому правильнее рассматривать фториды благородных газов как ковалентные соединения, существующие за счет трехцентровой связи. Так, систему связей в XeF_2 с позиций метода МО можно представить схемой рис. 18.2.

Из рисунка видно, что из трех взаимодействующих атомных орбиталей (двух 2*p*-орбиталей двух атомов F и одной 5*p*-орбитали атома Xe) образуются три молекулярные орбитали XeF_2: связывающая, разрыхляющая и несвязывающая. Это приводит к тому, что четыре электрона, принадлежащие АО ксенона и двум АО атомов фтора, могут занять связывающую и несвязывающую молекулярные орбитали, оставив разрыхляющую орбиталь вакантной. Такое распределение электронов понижает энергию системы и делает XeF_2 устойчивым. Вторая 5*p*-орбиталь Xe может образовать вторую трехцентровую связь (в XeF_4), а третья 5*p*-орбиталь — третью трехцентровую связь (в XeF_6).

Синтез фторидов ксенона проводят взаимодействием простых веществ, но в строго контролируемых условиях, чтобы выделить индивидуальные соединения.

В системе Xe—F_2 в зависимости от температуры, давления и мольного соотношения компонентов могут протекать следующие реакции:

$$1)\ Xe + F_2 \rightleftarrows XeF_2, \qquad K_{\text{равн, 298}} = 1{,}23 \cdot 10^{13},$$

$$2)\ XeF_2 + F_2 \rightleftarrows XeF_4, \qquad K_{\text{равн, 298}} = 1{,}35 \cdot 10^{11},$$

$$3)\ XeF_4 + F_2 \rightleftarrows XeF_6, \qquad K_{\text{равн, 298}} = 8{,}2 \cdot 10^{5}.$$

Анализ приведенных констант равновесия реакций 1—3 показывает, что при термической активации смеси фтора и ксенона можно в принципе получить в индивидуальном состоянии (без примесей иного состава) только низший фторид XeF_2 (в синтез вводится мало фтора и много ксенона) и высший фторид XeF_6 (в синтез вводится большой избыток фтора и мало ксенона). «Средний» по содержанию фтора тетрафторид ксенона нельзя синтезировать без примеси ди- и гексафторида (доля XeF_4 в смеси не может превышать 91%). Поэтому для получения чистого XeF_4 смесь фторидов подвергают очистке тем или иным способом. «Нечетные» фториды (XeF, XeF_3, XeF_5, XeF_7) и XeF_8 не образуются.

Реакции фторирования ксенона протекают, как правило, на фторированных стенках реактора (из Ni, Co и др.) или на поверхности специально вводимых в систему катализаторов — CoF_3, NiF_2, CaF_2 и др. Каталитическое действие фторидов элементов-металлов объясняется образованием промежуточных соединений $XeF_6 \cdot CoF_3$, $XeF_2 \cdot NiF_2$ и др. Интересно, что MgF_2 катализирует получение только XeF_2, а NiF_2 — синтез только XeF_6, даже если соотношение $[Xe]:[F_2] < 1:6$.

Равновесие в реакциях 1—3 достигается достаточно быстро при температуре выше 250 °С. Однако значение $K_{равн}$ с ростом температуры существенно уменьшается. Например, $K_{равн}$ реакции 1 следующим образом зависит от температуры:

Температура, °С	25	250	300	350	400	500
$K_{равн}$ (1)	$1{,}23 \cdot 10^{13}$	$8{,}8 \cdot 10^{4}$	$1{,}02 \cdot 10^{4}$	1670	360	29,8

Таким образом, термодинамически выгодно вести процесс получения XeF_n при низких температурах. Оптимальные условия синтеза поэтому выбирают, учитывая как термодинамические, так и кинетические факторы.

Индивидуальный **XeF_2 получают** в замкнутом сосуде, нагревая смесь $[Xe]:[F_2] = 1{,}3 \div 2{,}0$ при 400—500 °С и давлении 0,5—27 атм. При таком мольном соотношении в равновесной смеси присутствует только XeF_2 и избыточный Xe. В проточном реакторе (никелевая насадка) синтез ведут при 600 °С и 650 мм рт. ст. Хороший выход XeF_2 достигается в тлеющем разряде для смеси $[Xe]:[F_2] = 1:1$.

Тетрафторид ксенона XeF_4 синтезируют, воздействуя на смесь Xe и F_2 различными видами энергии — тепловой, радиационной, энергией тлеющего разряда и др. Относительно чистый XeF_4 получают при 400 °С и общем давлении Xe и F_2, равном 7 атм (мольное соотношение $[Xe]:[F_2] = 1:5$). В таких условиях в течение одного часа в реакцию вступает 90% реагентов. Очищают XeF_4 от XeF_2 и XeF_6 методом газожидкостной хроматографии или используют различную способность паров фторидов ксенона химически «сорбироваться» фторидами металлов с образованием комплексных соединений типа $CoF_3 XeF_6$.

Гексафторид ксенона XeF_6 получают нагреванием смеси $[Xe]:[F_2] = 1:10$ или 1:20 при 200—300 °С в течение 15—17 ч при общем давлении 30—50 атм. Очищают XeF_6 от примеси XeF_4 действием NaF, который не реагирует с XeF_4, а с гексафторидом образует комплекс $Na_2[XeF_8]$, разлагающийся ниже 100 °С с выделением XeF_6.

Применение фторидов ксенона рассмотрено в следующем разделе.

18.3.3.2. Фториды других элементов 18-й группы

У благородных газов, более легких, чем ксенон, известен лишь **дифторид криптона KrF_2** и ряд его аддуктов.

Радон должен был бы реагировать интенсивнее, чем ксенон, благодаря более «мягкой» электронной оболочке. Однако синтез соединений радона осложнен его высокой радиоактивностью, а следовательно, необходимостью использовать очень небольшие количества изотопа ^{222}Rn. При этом происходят большие потери из-за адсорбции радона и его производных на внутренних поверхностях реакторов, что серьезно осложняет идентификацию полученных фторидов.

Дифторид криптона KrF_2 — бесцветное летучее кристаллическое вещество (давление пара при 0 °С = 30 мм рт. ст.). Длительное хранение в контейнерах из тефлона или никеля возможно только при низкой температуре, так как при комнатной температуре происходит разложение KrF_2.

Кристаллы KrF_2 построены из линейных фрагментов, как в случае XeF_2. Линейными являются молекулы дифторида криптона и в парáх.

При самопроизвольной диссоциации KrF_2 выделяется атомный фтор. Это делает KrF_2 одним из самых сильных фторокислителей: средняя энергия связи Kr—F существенно меньше энергии связи Xe—F в рассмотренных выше фторидах и меньше энергии связи F—F в молекуле F_2:

$$KrF_2 < F_2 < XeF_6 < XeF_4 < XeF_2.$$

Взаимодействуя с большинством соединений, KrF_2 воспламеняется; выше 8 °С он разлагает воду со взрывом.

Может показаться, что KrF_2 слишком реакционноспособен, чтобы его можно было практически использовать. Однако, если вести синтез при низкой температуре и разбавлять KrF_2 каким-либо инертным веществом, например жидким безводным $(HF)_n$, с его помощью можно получить термически неустойчивые фториды, синтез которых в иных условиях неосуществим. Примером может служить синтез MnF_4 высокой чистоты (действием на дифторид марганца раствором KrF_2 в HF) и синтез AgF_3 (действием на Ag или AgF раствором дифторида криптона в HF).

Долгое время попытки **получения соединений криптона** (прежде всего фторидов) были безуспешными. Так и не удалось зафиксировать взаимодействие Kr и F_2 при нагревании их смеси до 400 °С, а также при замене F_2 на такие доноры атомного фтора, как RhF_6 и O_2F_2. К успеху привела только активация реагентов физическими методами (облучение светом различных энергий, заряженными частицами, электрическим разрядом).

Впервые KrF_2 был синтезирован в очень сложных условиях: твердую (т. е. охлажденную до очень низких температур) смесь $[Kr] : [F_2] : [Ar] = 70 : 1 : 220$, нанесенную на пластину CsF, облучали при 20 К УФ-светом (3 ч), а также электронами и α-частицами с энергией 40 МэВ при −140 °С. За 1 ч был получен 1 г KrF_2.

Сейчас KrF_2 синтезируют, действуя на смесь $[Kr] : [F_2] \approx 1 : 5$ электрическим разрядом (сила тока 30 мА, напряжение 500—1000 В) при температуре −196 °С.

Применение фторидов Xe и Kr очень расширяет возможности неорганического и органического синтеза для получения высших фторидов элементов-металлов и неметаллов в мягких условиях и для контролируемого фторирования органических соединений. Как видно из приведенного ряда

$$KrF_2 > O_2F_2 > RuF_6 > F_2 > XeF_6 > ClF_5 \approx XeF_4 > XeF_2,$$

окислительная активность фторидов криптона и ксенона охватывает широкий интервал изменения этой активности. Используя в синтезе тот или иной фторид благородных газов, можно варьировать активность фторокислителей для получения продуктов заданного состава. Важно отметить, что фториды Xe можно использовать при проведении окисления в водных растворах, т. е. в условиях, при которых F_2 применить нельзя. Возможно также применение XeF_2 и XeF_4 в качестве источников атомного фтора при работе фтороводородных химических лазеров.

18.3.3.3. Оксофториды

Благородные газы образуют оксофториды различного состава. При комнатной температуре это твердые ($XeOF_2$, XeO_2F_2) или жидкие ($XeOF_4$, XeO_3F_2) вещества. Все они быстро гидролизуются и, возможно, поэтому взрывоопасны. Получают их осторожным гидролизом фторидов ксенона, взаимодействием его кислород- и фторпроизводных и другими способами, например:

$$XeF_4 + H_2O \xrightarrow{-80^\circ C} XeOF_2 + 2HF,$$

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF,$$

$$XeF_6 + 2POF_3 = XeO_2F_2 + 2PF_5,$$

$$XeF_6 + XeO_4 = XeO_3F_2 + XeOF_4.$$

18.4. Комплексные соединения элементов 18-й группы

Синтезировано большое число **комплексных фторидов и оксофторидов** благородных газов. При этом атомы ксенона могут входить в состав и катионных, и анионных комплексов, а атомы криптона — лишь в состав катионных КС.

Катионные комплексы $[XeF]^+$, $[Xe_2F_3]^+$, $[XeF_3]^+$, $[XeF_5]^+$, $[Xe_2F_{11}]^+$, $[XeO_2F]^+$, $[XeOF_3]^+$, $[XeOF_5]^+$, а также $[KrF]^+$ и $[Kr_2F_3]^+$ стабилизируются анионами $[MF_6]^-$ (иногда $[M_2F_{11}]^-$) различных элементов, чаще всего анионными фторидными комплексами мышьяка и сурьмы. Взаимодействие комплексных фторидов и оксофторидов благородных газов с анионными фторидными комплексами стабилизирует неустойчивое валентное состояние благородных газов. Например, если KrF_2 легко разлагается и взрывается, то соединения $[KrF][MF_6]$, где M = As, Sb, являются вполне устойчивыми.

Предполагается существование катионного фторидного комплекса $[XeF]^+$ во фтороплатинате ксенона $Xe[PtF_6]_n$ (впервые получен Бартлеттом), который считают смесью $[XeF][PtF_6]$ и $[XeF][Pt_2F_{11}]$.

Известны также соединения катиона Xe^+ с другими комплексными анионами. Это $Xe_2[SiF_6]$, разлагающийся при 20 °С, а также комплексы $Xe[MF_6]$, где M = Pd, Ru, Rh, Sb, P, As, Sb, Ta, и $Xe[OTeF_5]_n$, где n = 2, 4, 6, и другие.

Анионные фторидные и **оксофторидные комплексы** $[XeF_5]^-$, $[XeF_6]^{2-}$, $[XeF_7]^-$, $[XeF_8]^{2-}$, $[XeOF_3]^-$, $[XeO_2F_3]^-$ и $[XeOF_5]^-$ стабилизируются крупными, малополяризующими катионами цезия и тетраалкиламмония. Так, $Cs_2[XeF_6]$ — наиболее термически устойчивое из известных соединений ксенона (МГУ, Ю. М. Киселев с сотр.). Оно разлагается лишь при 600 °С:

$$2Cs_2[XeF_6] = 4CsF + 3F_2 + XeF_2 + Xe.$$

Гораздо меньше известно КС ксенона со **связью Э—С**. Это прежде всего полученный в плазме твердый $Xe(CF_3)_2$, быстро разлагающийся при комнатной температуре. Более устойчивы $[XeC_6F_5]^+[B(C_6F_5)_3F]^-$ и $[XeC_6H_4R]^+[B(C_6H_4R)_nF_{4-n}]^-$, где R = = *м*-F, *п*-F, *м*-CF_3, *п*-CF_3, n = 0, 1, 2.

Особый интерес представляет комплекс со **связью Xe—Xe**: темно-зеленые кристаллы $Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$, образующиеся при −30 °С в результате взаимодействия $[XeF][Sb_2F_{11}]$ с ксеноном в смеси HF и SbF_5. *Длина связи Xe—Xe* (3,087 Å) *в катионе* Xe_2^+, определенная рентгеноструктурным анализом при −143 °С, *является максимальной из известных связей элемент — элемент* [так, длина связи Re—Re в $Re_2(CO)_{10}$ составляет 3,041 Å].

Геометрия комплексных катионов и анионов ксенона хорошо описывается с позиций модели Гиллеспи (см. разд. 17.2.5). Так,

$[XeF_3]^+$ имеет Т-образное строение (формула AX_3E_2), $[XeF_5]^+$ — квадратная пирамида (формула AX_5E). Уникальное строение имеет ион $[XeF_5]^-$. Он представляет собой плоский пятиугольник, являющийся фрагментом пентагональной бипирамиды (формула AX_5E_2), в которой неподеленные пары электронов располагаются в аксиальных положениях, что обеспечивает минимальные стерические затруднения. Ион $[XeF_8]^{2-}$ имеет строение правильной квадратной антипризмы, несмотря на присутствие неподеленной электронной пары (формула AX_8E), которая, таким образом, в стереохимическом отношении оказывается совершенно инертной. Видимо, присутствие восьми связывающих пар электронов может заставить неподеленную пару уйти из валентной оболочки на внутреннюю орбиталь *s*-типа, как это происходит в ряде частиц типа AX_6E, например BrF_6^- (см. разд. 17.2.5).

Комплексы состава $[XeF]^+[Sb_2F_{11}]^-$ образуются при поглощении радиоактивных изотопов благородных газов, присутствующих в отходящих газах работающих ядерных реакторов, так что КС благородных газов имеют важное практическое значение.

18.5. Короткоживущие соединения благородных газов

Химия легких благородных газов ведет отсчет с работы Т. Хогнесса и Е. Луна (1925 г.), которые впервые зафиксировали ион HeH^+. С тех пор получено большое число аналогичных короткоживущих соединений. Все производные гелия, неона или аргона существуют только в газовой фазе в необычных условиях (в масс-спектрометре при электронном ударе и общем давлении 10^{-4}—10^{-2} мм рт. ст.). Надежно установлено образование ионов $Э_2^+$. Энергия связи в них уменьшается при переходе от He_2^+ к Xe_2^+ (табл. 18.5). Особенно интересен катион He_2^+, существующий в космосе.

Сопоставление энергии диссоциации D_0 катионов благородных газов $Э_2^+$ и изоэлектронных им анионов галогенов X_2^- показывает их близость. Этого можно было ожидать, исходя из диаграмм МО рассматриваемых частиц, которые легко получить из

Таблица 18.5. **Энергии диссоциации катионов благородных газов $Э_2^+$ и анионов галогенов X_2^-**

Катион $Э_2^+$	Энергия диссоциации D_0, кДж/моль	Анион X_2^-	Энергия диссоциации D_0, кДж/моль
He_2^+	228,0		
Ne_2^+	130,9	F_2^-	123,4
Ar_2^+	122,2	Cl_2^-	121,3
Kr_2^+	110,9	Br_2^-	110,8
Xe_2^+	99,2	I_2^-	100,4

диаграмм МО соответствующих двухатомных молекул (см. рис. 17.1 и 18 1). Удаление электрона с разрыхляющей орбитали при образовании $Э_2^+$ и добавление электрона на разрыхляющую орбиталь при образовании X_2^- приводит к одинаковому порядку связи 0,5: в первом случае к повышению (с 0 до 0,5), а во втором — к понижению (с 1 до 0,5).

Обнаружены также ион-молекулярные фрагменты, содержащие, кроме атомов элементов 18-й группы ПС, атомы кислорода, азота, водорода, ЩЭ и др. Энергия диссоциации D_0 гетероатомных ионов благородных газов $(Э^1Э)^+$ меньше, чем D_0 гомоатомных $Э_2^+$ и $(Э^1)_2^+$, и минимальна для $HeKr^+$ (2,5 кДж/моль). Она убывает при переходе от более тяжелого к более легкому элементу, например, для $ArKr^+$ и $NeKr^+$ D_0 равна 51,0 и 5,4 кДж/моль соответственно.

18.6. Биологическая роль благородных газов

Благородные газы в силу своей малой реакционной способности не проявляют заметной биологической активности Исключение составляет радон, имеющий только радиоактивные изотопы Установлено, что радоновые ванны помогают излечить некоторые недуги, например, ишиас В то же время радон в больших количествах представляет большую опасность Вредное влияние на организм человека радона и продуктов его радиоактивного распада (тоже радиоактивных) обусловлено их α-излучением, интенсивность которого во много раз превышает интенсивность излучения «родителей» радона — урана и радия вместе взятых К сожалению, радон присутствует во всех строительных материалах и горных породах, а также в грунтовых водах Поэтому актуальна задача снижения объемной активности радона в жилых и производственных помещениях

Нельзя не упомянуть о связанных с благородными газами проблемах, возникающих при работе урановых и плутониевых реакторов на АЭС При распаде ядерного топлива образуются радиоактивные осколки, в том числе радионуклиды Xe, и возникает опасность радиоактивного заражения окружающей среды Химически малоактивные благородные газы, в том числе их радиоактивные изотопы, трудно поглотить обычными сорбентами, поэтому они уходят в атмосферу В связи с этим большое значение имеют исследования комплексных фторидов элементов 18-й группы, на основе которых удалось создать эффективные поглотители радиоизотопов этих элементов из отходящих газов, образующихся при работе АЭС Для выделения Rn, Xe, Kr из отходящих газов ядерных реакторов и урановых рудников предложено использовать твердые поглотители состава $[O_2^+][SbF_6^-]$ Пропускание отходящих газов через небольшой слой такого сорбента (d = 5,5 мм, l = 65 см), приводит к количественному поглощению изотопов ксенона и радона, например, в форме твердого комплекса $[XeF^+][Sb_2F_{11}^-]$ Криптон сорбировать указанным способом существенно труднее, чем Xe и Rn, но в принципе и это возможно

Важное медицинское (и хозяйственное) значение имеет самый легкий из благородных газов — гелий, который используется при декомпрессии водолазов, длительное время работавших на больших глубинах При подъеме на поверхность водолазы должны проходить реабилитацию в барокамере, заполненной смесью кислорода и гелия Постепенное понижение давление газов до атмосферного целесообразно проводить, заменив азот воздуха на гелий Это устраняет опасность кессонной болезни, так как растворимость гелия в крови значительно меньше, чем у азота Такая замена резко ускоряет привыкание водолазов к земным условиям

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Химическая энциклопедия М Российская энциклопедия 1997—1999 Т 1—5
2 *Турова Н Я* Неорганическая химия в таблицах М Высш хим колледж РАН 1999 140 с
3 *Greenwood N N, Earnshaw A* Chemistry of the Elements 2nd Ed Oxford Butterworth-Heinemann 1998 1340 p
4 *Лурье Ю Ю* Справочник по аналитической химии 5-е изд М Химия 1979 480 с
5 *Некрасов Б В* Основы общей химии М Химия, 1972—1973 Т 1, 2
6 *Спицын В И, Мартыненко Л И* Неорганическая химия М Изд-во МГУ, 1991, 1994 Ч 1, 2
7 *Cotton F A, Wilkinson G* Advanced Inorganic Chemistry 5th Ed New York J Wiley and Sons Inc, 1988 1455 p
8 *Уэллс А* Структурная неорганическая химия М Мир, 1987 1988 Т 1—3
9 *Ахметов Н С* Общая и неорганическая химия 3-е изд М Высш школа, 1998 743 с
10 *Фигуровский Н А* Открытие химических элементов и происхождение их названий М Наука 1970 204 с
11 *Карапетьянц М Х, Дракин С И* Общая и неорганическая химия 3-е изд М Химия, 1994 588 с
12 *Угай Я А* Общая и неорганическая химия М Высш школа, 1997 526 с
13 *Гиллеспи Р, Харгиттаи И* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул М Мир, 1992 296 с
14 Руководство по неорганическому синтезу / Под ред Г Брауэра М Мир 1985, 1986 Т 1—6
15 Общая химия Биофизическая химия Химия биогенных элементов / Под ред Ю А Ершова М Высш школа, 1993 560 с
16 Химия и периодическая таблица / Под ред К Сайто М Мир, 1982 320 с
17 *Shriver D F, Atkins P W, Langford C H* Inorganic Chemistry 2nd Edition Oxford Oxford University Press, 1994 884 p
18 *Хьюи Дж* Неорганическая химия строение вещества и реакционная способность М Химия, 1987 696 с
19 *Суворов А В, Никольский А Б* Общая химия С -Петербург Химия 1997 623 с
20 *Sharpe A G* Inorganic Chemistry 3rd Ed Singapore Longman Group Limited, 1991 702 p